



HAL
open science

Assemblages hybrides porphyrines-polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique

Delphine Schaming

► **To cite this version:**

Delphine Schaming. Assemblages hybrides porphyrines-polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique. Catalyse. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT : . tel-00714499

HAL Id: tel-00714499

<https://theses.hal.science/tel-00714499>

Submitted on 4 Jul 2012

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.

N° d'ordre : 9849

UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11 – FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

Spécialité : Chimie Physique

par

Delphine SCHAMING

**Assemblages hybrides porphyrines – polyoxométallates :
Étude électrochimique, photochimique et photocatalytique**

soutenue le 24 juin 2010 devant la commission d'examen :

Prof. Jacques DELAIRE, ENS Cachan	Rapporteur
Dr. Alain DERONZIER, Université Grenoble 1	Rapporteur
Dr. Arnaud ETCHEBERRY, Université Versailles St-Quentin-en-Yvelines	Examineur
Prof. Isabelle LAMPRE, Université Paris-Sud 11	Co-directrice de thèse
Prof. Pierre MILLET, Université Paris-Sud 11	Président de jury
Dr. Laurent RUHLMANN, Université Paris-Sud 11	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay, au sein du groupe TEMiC, sous la direction de Laurent Ruhlmann. C'est à lui que j'adresse en premier mes remerciements. Ta gentillesse, ta disponibilité, ta patience à mon égard n'ont eu d'égal. Ce fut vraiment un grand plaisir de travailler avec toi sur ce sujet durant ces trois années, voire même depuis plus longtemps, puisque c'est suite au stage de licence avec toi que tu m'as fait découvrir le monde de la recherche, ce qui a peut-être suscité une vocation chez moi.

Cette thèse a été co-dirigée par Isabelle Lampre. Elle a su faire preuve d'un grand professionnalisme, d'une grande disponibilité et d'une rigueur inégalable, notamment au moment de la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements à Mehran Mostafavi pour m'avoir accueillie et permise d'effectuer ma thèse au sein de son laboratoire.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du jury, le Prof. Jacques Delaire et le Dr. Alain Deronzier qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce travail, le Dr. Arnaud Etcheberry qui a bien voulu en être examinateur, et enfin le Prof. Pierre Millet qui a bien voulu présider ce jury.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'un travail d'équipe et je souhaite remercier tout particulièrement toutes les autres personnes qui y ont contribué directement. Tout d'abord, j'adresse un énorme merci à Sébastien Sorgues, avec qui il m'a été très agréable de travailler sur le montage d'absorption transitoire. J'ai par ailleurs énormément appris avec toi, tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Tu as toujours été présent à mes côtés durant les moments difficiles, et aussi toujours à l'écoute pour mes nombreuses questions existentielles sur mon avenir, sur la recherche, sur l'enseignement... Je tiens également à remercier Marie Erard qui m'a permis d'utiliser le montage de fluorescence résolue en temps, et qui n'a jamais hésité à consacrer une grande partie de son temps, non seulement pour résoudre les nombreux problèmes expérimentaux avec le laser, mais aussi au moment de l'interprétation des résultats.

Certaines expériences n'ont pas été effectuées au LCP, mais dans d'autres laboratoires. Je tiens à exprimer en particulier toute ma reconnaissance à Michel Goldmann et Rana Farha de l'INSP pour m'avoir initiée à l'AFM ; à René Thouvenot, Jacqueline Canny et Bernold Hasenknopf de l'Université Paris 6 pour les études RMN ; à Patricia Beaunier, également de Paris 6, pour son œil avisé en microscopie électronique ; et enfin à Alain Giraudeau et Jean-Paul Gisselbrecht pour leur accueil extrêmement chaleureux durant ces quelques jours passés à Strasbourg au cours desquels les études spectroélectrochimiques ont été effectuées.

Je ne saurais oublier également toutes les personnes de passage dans l'équipe qui ont pu partager avec moi l'étude sur les POM : les thésards qui m'ont précédée, Claire Costa-Coquelard et Jian Hao ; les post-doctorants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, Clémence Allain, Nikolaos Karakostas et Yun Xia ; ainsi que les stagiaires que j'ai eu l'occasion d'encadrer ou de co-encadrer, Aude, Sonia, Nadia, David et Mahta.

Je souhaite aussi remercier tous les autres chercheurs du groupe TEMiC, notamment Hynd Rémita (ma « coach » comme elle me le disait souvent !) et Christophe Colbeau-Justin pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé, et Jacqueline Belloni pour les quelques discussions scientifiques fortes intéressantes que nous avons eues avoir ensemble.

Un grand merci également à toutes les autres personnes du laboratoire, qui rendent aux chercheurs la vie bien plus facile au quotidien, en particulier techniciens, ingénieurs, administratifs, etc... : Michèle Lourseau, toujours disponible au moindre soucis dans le labo, Alexandre Demarque et Manuel Reyes-Pastor toujours prêts à rendre service ; Anne Morel, Séverine Bourguignon et Marie-Françoise Lecanu, qui ont vite compris que la paperasse administrative, ce n'était pas ma tasse de thé ! ; Abdelfattah Halim, pour les dépannages de mes nombreux « bugs » informatiques ; le « duo » Raymond Herren / Jean-Robert Bazouin, pour tous les problèmes électroniques parus çà et là au cours de manips.

Je ne saurais oublier non plus tous les bons moments passés, au laboratoire ou en dehors, avec mes camarades, thésards comme moi : en particulier Laëtitia, Sylvain et Marie, mais aussi Wafa, Fayçal (le « petit » et le « grand »), Anaïs, Anna, Priyanka, Mehdi, Élodie, Zakaria, Souici, Larbi, Germain, Gabriella, Christophe, Barbara, Anthony, Émilie, Céline, Cécile, Marie, Pierre-Arnaud... Merci à vous tous pour l'ambiance extrêmement sympathique dans laquelle se sont déroulées ces trois années de thèse.

Durant ma thèse, j'ai aussi eu l'occasion de faire mes premiers pas en enseignement. Je remercie donc tous mes collègues avec qui j'ai pu travailler, et tout particulièrement Cécile Sicard-Roselli, Valéria Lepère-Bonin, Anne Vidal et Christelle Neff. Merci à elles pour leur totale confiance et pour tous les petits conseils qui m'ont permis de mener à bien cette tâche.

Une pensée amicale également pour toute la « troupe Nano », notamment Marie, Pierre, Émile et Fayçal, mais aussi Marjorie Thomas et Annabelle Giraud de C'nano IdF, pour tous les bons moments passés en leur compagnie sur les stands de vulgarisation scientifique que nous avons eu la joie d'animer ensemble.

Comme il n'est pas possible de citer personnellement tout le monde, sinon la liste serait bien trop longue, je tiens à remercier dans ces dernières lignes toutes les autres personnes, du LCP, des autres labos d'Orsay ou d'ailleurs, des équipes enseignantes, voire des personnes rencontrées au gré des congrès, pour tous les échanges fructueux que nous avons pu avoir ensemble.

Mais si je suis allée jusqu'en thèse, c'est parce que j'ai eu la chance de croiser sur la route durant toute ma scolarité des enseignants qui m'ont poussée à arriver jusque-là, et je leur en suis également très reconnaissante.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMÉTALLATES, LES PORPHYRINES, ET LES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES.....	5
A. LES COMPOSÉS PRÉCURSEURS : LES POLYOXOMÉTALLATES ET LES PORPHYRINES	7
I. Les polyoxométallates.....	7
1) Formation, structure et représentation des polyoxométallates.....	7
2) Les composés de la famille des Dawson.....	9
a) Description de la structure de Dawson et de ses isomères.....	9
b) Composés lacunaires et dérivés.....	10
c) Composés de type sandwich	12
3) Les composés de la famille des Keggin.....	13
a) Description de la structure de Keggin et de ses isomères	13
b) Composés lacunaires et dérivés.....	14
4) Les composés de structure de type Anderson et Lindqvist	15
a) Structure Anderson.....	15
b) Structure Lindqvist.....	15
5) Vers des structures de plus en plus complexes... ..	16
6) Caractérisation structurale des polyoxométallates	17
7) Propriétés physico-chimiques des polyoxométallates	17
a) Solubilité et acido-basicité	17
b) Propriétés électrochimiques	18
c) Propriétés spectrales.....	18
8) Domaines d'applications des polyoxométallates.....	20
a) Activité catalytique des polyoxométallates.....	20
b) Autres domaines d'applications des polyoxométallates.....	25
II. Les porphyrines.....	28
1) Structure et nomenclature.....	28
2) Propriétés spectrales	29
a) Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	29
b) Spectroscopie de fluorescence	32
3) Caractérisation par RMN du ¹H.....	33
4) Propriétés électrochimiques	34
5) Quelques exemples d'applications des porphyrines.....	35

B. LES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES	37
1) Différentes stratégies de synthèse de nanoparticules métalliques	38
a) Synthèse chimique.....	38
b) Synthèse électrochimique.....	39
c) Synthèse sonochimique	40
d) Synthèse radiolytique	40
e) Synthèse photocatalytique.....	41
2) Processus de formation des agrégats métalliques.....	42
a) Exemple des agrégats d'argent.....	42
b) Extension aux autres agrégats métalliques.....	44
3) Caractérisations spectrales des nanoparticules métalliques	44
 Références bibliographiques relatives au chapitre 1	 46

CHAPITRE 2 : PHOTORÉDUCTION DE CATIONS MÉTALLIQUES PAR LES POLYOXOMÉTALLATES DE TYPE DAWSON.....53

Introduction	55
--------------------	----

I. Photoréduction des POM de type Dawson

1) Photoréduction de α-[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻	57
a) Observations expérimentales.....	57
b) Mécanisme proposé.....	59
2) Photoréduction de $\alpha\beta\beta\alpha$-[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et de $\alpha\alpha\beta\alpha$-[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻	60
3) Photoréduction de $\alpha\alpha\alpha\alpha$-[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻	62

II. Photoréduction d'ions Ag^I par les POM de type Dawson.....

1) Photoréduction d'ions Ag⁺ par α-[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻	64
a) Photoréduction en l'absence de dioxygène	64
<i>α) Observations expérimentales.....</i>	<i>64</i>
<i>β) Proposition d'un mécanisme</i>	<i>66</i>
b) Photoréduction en deux étapes	68
2) Photoréduction d'ions Ag⁺ par $\alpha\beta\beta\alpha$-[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et par $\alpha\alpha\beta\alpha$-[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻	70
a) Photoréduction en l'absence de dioxygène	70
b) Photoréduction en présence de dioxygène	75
3) Photoréduction en l'absence de dioxygène des ions Ag⁺ par $\alpha\alpha\alpha\alpha$-[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻	76

III. Photoréduction d'autres ions métalliques

1) Photoréduction d'ions Au^{III}	77
a) Observations.....	77
b) Interprétation	79
2) Photoréduction d'ions Pd^{II} et Pt^{IV}	80

Conclusion.....	82
Références bibliographiques relatives au chapitre 2.....	84

**CHAPITRE 3 : ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE PORPHYRINE
TÉTRACATIONIQUE OBTENUE PAR ÉLECTROSYNTHÈSE : LA $ZnOEP(py)_4^{4+}$ 87**

Introduction	89
--------------------	----

I. Étude en milieu acétonitrile, et comparaison avec la $ZnOEP$ 90

1) Synthèse de la $(py)ZnOEP(py)_4^{4+}$ puis obtention de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$	90
2) Spectroscopie RMN du proton.....	91
3) Spectroscopie d'absorption UV-visible	93
4) Étude électrochimique	94
a) Voltampérométrie cyclique	94
b) Étude des films d'oligomères de $ZnOEP(py)_4^{4+}$ obtenus par électrolyse	97
5) Étude spectroélectrochimique	100

II. Étude en milieu aqueux, et comparaison avec la $ZnTMePyP^{4+}$ 103

1) Spectroscopie stationnaire d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence.....	103
2) Étude spectroscopique résolue en temps.....	105
3) Étude électrochimique	107
4) Potentiels redox des états excités.....	108

Conclusion.....	109
-----------------	-----

Références bibliographiques relatives au chapitre 3.....	111
--	-----

**CHAPITRE 4 : FORMATION ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPLEXES
ÉLECTROSTATIQUES POM-PORPHYRINES ; APPLICATION À LA
PHOTORÉDUCTION DE CATIONS MÉTALLIQUES113**

Introduction	115
--------------------	-----

I. Formation et étude physico-chimique des complexes électrostatiques 116

1) Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence.....	116
a) Complexe formé entre la $ZnTMePyP^{4+}$ et le POM $\beta\beta\text{-}\{Co_4P_4W_{30}\}$	116
b) Complexe formé entre la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ et le POM $\beta\beta\text{-}\{Co_4P_4W_{30}\}$	118
c) Complexe formé entre la $ZnTMePyP^{4+}$ ou la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ et le POM $\alpha\alpha\text{-}\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}$	119
d) Récapitulatif des résultats obtenus	120
2) Étude électrochimique	120

3) Étude de l'absorption transitoire.....	122
II. Photoréduction de cations métalliques par les complexes électrostatiques	124
1) Photoreduction d'ions Ag^I	124
a) Photoreduction en l'absence de dioxygène	125
b) Proposition d'un mécanisme	127
<i>α) Mécanisme « en réduction ».....</i>	<i>127</i>
<i>β) Mécanisme « en oxydation ».....</i>	<i>129</i>
c) Photoreduction en présence de dioxygène	131
<i>α) Cas des complexes à base de cobalt.....</i>	<i>131</i>
<i>β) Cas du complexe à base de fer.....</i>	<i>132</i>
<i>γ) Discussion</i>	<i>133</i>
2) Photoreduction d'ions Au^{III}	134
Conclusion.....	135
Références bibliographiques relatives au chapitre 4.....	137
CHAPITRE 5 : FORMATION ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPLEXES DE COORDINATION POM-PORPHYRINE.....	139
Introduction	141
I. Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence.....	143
II. Étude électrochimique	148
III. Étude spectroélectrochimique.....	151
IV. Étude photophysique résolue en temps.....	152
1) Fluorescence résolue en temps	153
2) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.....	158
V. Caractérisation des complexes par RMN du ¹H	160
1) Spectres RMN du ¹ H des porphyrines H ₂ T ₃ (4-Py)P et H ₂ T ₃ (3-Py)P.....	160
2) Spectres RMN des complexes de coordination à base de cobalt	162
a) Complexe H ₂ T ₃ (4-Py)P-{CoSiW ₁₁ }	162
b) Complexe H ₂ T ₃ (3-Py)P-{CoSiW ₁₁ }	163
3) Spectres RMN des complexes de coordination à base de nickel	164
a) Complexe H ₂ T ₃ (4-Py)P-{NiSiW ₁₁ }	164
b) Complexe H ₂ T ₃ (3-Py)P-{NiSiW ₁₁ }	167
Conclusion.....	169

Références bibliographiques relatives au chapitre 5.....	171
--	-----

CHAPITRE 6 : ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPOSÉS COVALENTS POM-PORPHYRINE(S).....173

Introduction	175
--------------------	-----

I. Caractérisation spectrale.....	176
--	------------

II. Étude électrochimique	177
--	------------

III. Étude spectroélectrochimique.....	180
---	------------

IV. Étude photophysique	182
--------------------------------------	------------

1) Fluorescence stationnaire	182
------------------------------------	-----

2) Fluorescence résolue en temps	183
--	-----

3) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.....	185
--	-----

4) Interprétation des résultats	187
---------------------------------------	-----

V. Tests photocatalytiques pour la réduction d'ions Ag^I	188
---	------------

Conclusion.....	190
-----------------	-----

Références bibliographiques relatives au chapitre 6.....	191
--	-----

CHAPITRE 7 : SYSTÈMES MULTICOUCHES DE TYPE POM-PORPHYRINES...193

Introduction	195
--------------------	-----

I. Formation et étude des systèmes multicouches.....	196
---	------------

1) Suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible	196
--	-----

2) Influence de la force ionique	198
--	-----

3) Stabilité des systèmes	199
---------------------------------	-----

4) Étude de la morphologie par AFM.....	199
---	-----

5) Étude des propriétés électrochimiques.....	202
---	-----

6) Tests de perméabilité	203
--------------------------------	-----

II. Photoréduction de cations métalliques par les systèmes multicouches.....	205
---	------------

1) Photoréduction d'ions Ag ^I	205
--	-----

a) Photoréduction en l'absence de dioxygène	205
---	-----

α) Utilisation des systèmes multicouches [ZnTMePyP ⁴⁺ /ββ-{Co ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻] _n	205
--	-----

β) Utilisation des systèmes multicouches [ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺ /ββ-{Co ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻] _n	208
--	-----

b) Photoréduction en présence de dioxygène	209
--	-----

c) Discussion	211
---------------------	-----

<i>α) Morphologie des nanoparticules d'argent</i>	211
<i>β) Stabilité des systèmes multicouches</i>	212
2) Photoreduction d'ions Au^{III}	213
Conclusion	215
Références bibliographiques relatives au chapitre 7	216

CHAPITRE 8 : ÉLECTROPOLYMÉRISATION DE PORPHYRINES ET OBTENTION DE COPOLYMÈRES POM-PORPHYRINES.....217

Introduction	219
--------------------	-----

I. Une nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines..... 222

1) Polymérisation de la ZnOEP en présence de 4,4'-bipyridine	222
a) Mise en œuvre expérimentale de l'électropolymérisation	222
b) Aspect mécanistique.....	224
c) Caractérisations du polymère	226
2) Polymérisation de la ZnOEP en présence d'autres ponts espaceurs	227
a) Utilisation de ponts espaceurs dérivés de la 4,4'-bipyridine.....	228
b) Utilisation de ponts espaceurs possédant d'autres sites nucléophiles azotés	229

II. Obtention de copolymères POM-porphyrines par voie électrochimique..... 230

1) Polymérisation de la ZnOEP en présence du POM py-{MnMo₆}-py	231
a) Suivi électrochimique de la polymérisation	231
b) Caractérisation du copolymère	233
2) Contrôle de la géométrie du copolymère par emploi de porphyrines substituées	234
3) Variation des conditions expérimentales de l'électropolymérisation	237

III. Utilisation des copolymères POM-porphyrines pour la photoreduction de cations métalliques..... 240

1) Photoreduction d'ions Ag^I	240
a) Observations expérimentales.....	240
b) Discussion	243
2) Photoreduction d'ions Au^{III}	244

Conclusion	245
------------------	-----

Références bibliographiques relatives au chapitre 8	247
---	-----

CONCLUSION GÉNÉRALE.....249

ANNEXE A : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	255
ANNEXE B : MÉTHODE DE JOB	273
ANNEXE C : PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉS ET SYNTHÈSE DES POM ET PORPHYRINES	281
LISTE DES PUBLICATIONS PARUES	289

Abréviations utilisées dans ce manuscrit

$\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$	$\alpha\beta\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$
$\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$	$\alpha\alpha\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$
$\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}$	$\alpha\alpha\alpha\alpha\text{-}[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$
$\{\text{CoSiW}_{11}\}$	$\alpha\text{-}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$
$\{\text{NiSiW}_{11}\}$	$\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$
py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py	$[\text{py}\text{-CONH}\text{-C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-MnMo}_6\text{O}_{18}\text{-(OCH}_2)_3\text{C-NHCO-py}]^{3-}$
ZnTPP- $\{\text{MnMo}_6\}$ -ZnTPP	$[\text{ZnTPP}\text{-CONH}\text{-C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-MnMo}_6\text{O}_{18}\text{-(OCH}_2)_3\text{C-NHCO-ZnTPP}]^{3-}$
ZnTPP- $\{\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\}$	$[\text{ZnTPP}\text{-CONH}\text{-C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}]^{6-}$
ZnTPP-TRIS	5-(4'-trishydroxyméthylaminométhanecarboxyphényl)-10,15,20-triphénylporphyrine de zinc
$\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$	5,10,15-tritoly-20-(4'-pyridyl)porphyrine
$\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$	5,10,15-tritoly-20-(3'-pyridyl)porphyrine
$\text{H}_2\text{T}_3(2\text{-Py})\text{P}$	5,10,15-tritoly-20-(2'-pyridyl)porphyrine
ZnTMePyP^{4+}	<i>méso</i> -tétrakis(<i>N</i> -méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc
$(\text{py})\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$	<i>N</i> -pyridine- <i>méso</i> -tétrakis(<i>N</i> -pyridinium)- β -octaéthylporphyrine
$\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$	<i>méso</i> -tétrakis(<i>N</i> -pyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc
ZnOEP	β -octaéthylporphyrine de zinc
5,15-ZnOEP(py) $_2^{2+}$	5,15-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc
5,10-ZnOEP(py) $_2^{2+}$	5,10-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc
5,15-ZnOEP(Cl) $_2$	5,15-dichloro- β -octaéthylporphyrine de zinc
TRIS	trishydroxyméthylaminométhane
bpy	4,4'-bipyridine
bpe	1,2-bis(4-pyridyl)éthane
tbpe	<i>trans</i> -1,2(4-pyridyl)éthylène
azpy	4,4'-azobispyridine
DABCO	1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
TBA	tétrabutylammonium
TEA	tétraéthylammonium

AFM	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
cfc	Cubique Faces Centrées
DPV	Differential Pulse Voltammetry (voltampérométrie à impulsion différentielle)
ECS	Électrode au Calomel Saturé
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus haute occupée)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ITO	Indium Tin Oxide (oxyde d'étain et d'indium)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer (transfert de charge ligand-métal)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale moléculaire la plus basse vacante)
PDF	Powder Diffraction File (fichier de diffraction de poudre)
POM	PolyOxoMétallates
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMS	Root Mean Square (dans notre cas (mesures de rugosité en AFM), écart type)
UV	UltraViolet

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution environnementale est un sujet au cœur de l'actualité depuis ces dernières décennies et de nouveaux moyens permettant d'éliminer les produits toxiques présents dans les eaux ou dans l'air se développent constamment. L'élimination de polluants par sédimentation, floculation, calcination, filtration ou encore adsorption sur charbon actif est de nos jours fréquemment réalisée. Les procédés photocatalytiques permettant la dégradation de polluants sont aussi en pleine expansion. Un photocatalyseur couramment utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2). Cependant, la photocatalyse par les polyoxométallates (POM) apparaît aujourd'hui également comme une technique prometteuse.

Les POM constituent une classe unique de clusters inorganiques anioniques du type métal-oxygène, dans lesquels les éléments métalliques, coordonnés dans un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène, se trouvent dans un état d'oxydation élevé (souvent de configuration d^0). Les travaux de E. Papaconstantinou *et al.* ont permis de montrer la potentialité de ces composés pour des applications photocatalytiques comme la réduction de métaux lourds (Hg^{II} , Cr^{VI})^{1,2} et la dégradation de polluants organiques par voie oxydative (atrazine, dérivés chlorés du phénol)³⁻⁵ ou réductive (colorants azoïques)^{6,7}. Néanmoins, un inconvénient majeur de cette classe de composés est qu'ils absorbent dans le domaine spectral de l'UV (tout comme TiO_2). Or, pour que les procédés de dépollution intéressent les industriels, il est nécessaire qu'ils soient efficaces à moindre coût, et donc que les procédés photocatalytiques développés puissent être actifs avec la lumière solaire. Cependant, le spectre de la lumière solaire ne contient qu'environ 5% de rayonnements UV. Une solution possible pour remédier à ce problème consiste alors à associer au POM un photosensibilisateur qui absorberait dans le visible.

Si l'association de chromophores absorbant dans le visible (de type porphyrines, phthalocyanines, complexes de ruthénium...) à des POM a déjà fait l'objet de plusieurs

publications, à notre connaissance, aucun de ces systèmes POM-chromophore n'a fait l'objet d'une étude photocatalytique. Seuls les travaux de A. Maldotti *et al.* ont permis de mettre en évidence une synergie entre des POM et des porphyrines de fer pour l'oxydation photocatalytique du cyclohexane.^{8,9} Néanmoins, dans ce cas, les porphyrines ne sont pas utilisées en qualité de photosensibilisateurs dans la mesure où l'irradiation lumineuse se fait toujours dans l'UV.

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit est donc de montrer qu'il est possible d'utiliser les propriétés catalytiques des POM tout en utilisant la lumière visible, *via* l'utilisation de chromophores absorbant dans le visible. Nous avons choisi d'utiliser des porphyrines en tant que photosensibilisateurs, du fait des nombreux travaux effectués précédemment par L. Ruhlmann sur ces composés. Au laboratoire, l'étude des systèmes POM-porphyrine(s) a débuté avec la thèse de C. Costa-Coquelard, et le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit donc dans la suite de ses travaux.

Le premier chapitre donne quelques généralités sur les principales caractéristiques et applications des POM et des porphyrines, ainsi que sur les méthodes de synthèse et les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Le chapitre 2 décrit ensuite l'étude réalisée au cours de ma thèse de l'activité photocatalytique de POM de type Dawson (α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, $\alpha\alpha\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻). Les mécanismes mis en jeu sont également discutés. Dans le chapitre 3 est présentée l'étude physico-chimique de la porphyrine ZnOEP(py)₄⁴⁺ synthétisée au cours de ma thèse, et qui a été par la suite largement employée dans les systèmes POM-porphyrine(s). La suite du manuscrit est consacrée aux différents systèmes hybrides étudiés. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés photocatalytiques de quelques systèmes en milieu homogène. Trois types d'assemblages POM-porphyrine(s) solubles ont ainsi été formés, basés chacun sur des interactions ou liaisons de nature différente. Le chapitre 4 décrit des systèmes formés par des interactions électrostatiques entre des POM de type Dawson ($\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻) et les porphyrines tétracationiques ZnTMePyP⁴⁺ et ZnOEP(py)₄⁴⁺. Le chapitre 5 présente des systèmes liés par des interactions de coordination entre des POM Keggin substitués par des métaux de transition (α -[Ni(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻ et α -[Co(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻) et des porphyrines substituées par un groupe pyridyle (H₂T₃PyP). Des systèmes covalents (formés à partir de POM de type Dawson et Anderson et de ZnTPP)

sont étudiés dans le chapitre 6. Nous avons ensuite étendu notre étude à des systèmes hybrides supportés, en vue d'applications en photocatalyse hétérogène. Deux types de systèmes supportés ont été étudiés. Des systèmes multicouches basés sur des interactions électrostatiques entre des POM sandwichs de type Dawson ($\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, $\alpha\alpha\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻) et les porphyrines tétracationiques ZnTMePyP⁴⁺ et ZnOEP(py)₄⁴⁺ font l'objet du chapitre 7. Enfin, le chapitre 8 présente des copolymères POM-porphyrines obtenus par voie électrochimique à partir de ZnOEP et d'un POM de type Anderson substitué par deux groupes pyridyles.

Chaque système POM-porphyrine(s) a fait tout d'abord l'objet d'une étude physico-chimique (électrochimique, photochimique...) dans le but de le caractériser et/ou de mettre en évidence un éventuel transfert d'électron entre les porphyrines et les POM. Puis, pour la plupart d'entre eux, des tests photocatalytiques ont été effectués. Nous avons choisi d'étudier les propriétés photocatalytiques de ces systèmes POM-porphyrine(s) que pour des réactions de réduction. Même si le but ultime était la photoréduction de métaux lourds (Cr^{VI}, Hg^{II}, Cd^{II}, Pb^{II}...), nous avons commencé par étudier les propriétés photocatalytiques de ces assemblages POM-porphyrine(s) vis-à-vis de la réduction d'un système plus simple, les ions Ag^I. Le choix de ce système modèle a été motivé tout d'abord pour valider les propriétés photocatalytiques des assemblages POM-porphyrines, mais aussi pour tenter de comprendre, à partir de ce système simple, les mécanismes mis en jeu. En effet, les ions Ag⁺ présentent l'avantage d'être mono-cationiques, donc leur réduction n'implique qu'un seul électron. De plus, de nombreux travaux effectués précédemment au laboratoire, notamment par J. Belloni *et al.*, ont porté sur la formation d'agrégats par réduction d'ions Ag⁺ et sur les mécanismes impliqués.

Il est néanmoins à noter que, outre le fait que les ions Ag⁺ aient été choisis initialement comme système modèle pour ensuite envisager une extension à la réduction de métaux lourds, la réduction d'ions Ag⁺, conduisant à la formation de nanoparticules d'argent, présente également un autre intérêt. En effet, le développement de techniques permettant l'obtention de nanoparticules métalliques de diverses tailles et formes est aussi en pleine expansion, les nanoparticules métalliques possédant elles aussi de nombreuses propriétés catalytiques, ou pouvant être utilisées dans le domaine des nanomatériaux ou en nanoélectronique.

L'obtention simple de nanofils d'argent (en l'occurrence ici par photocatalyse hétérogène) peut donc s'avérer très intéressante.

À la fin du manuscrit, trois annexes décrivent successivement les techniques expérimentales utilisées pour mener à bien ce travail, la méthode de Job employée pour déterminer la stœchiométrie ainsi que les constantes de formation des complexes électrostatiques et de coordination, et enfin l'origine et les protocoles de synthèse des différents composés utilisés.

Bibliographie

1. Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, (11), 4242-4248.
2. Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction of chromium and oxidation of organics by polyoxometalates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, 62, 28-34.
3. Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E., Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by $PW_{12}O_{40}^{3-}$. The case of 2,4,6-trichlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, (10), 2024-2028.
4. Hiskia, A.; Ecke, M.; Troupis, A.; Kokorakis, A.; Hennig, H.; Papaconstantinou, E., Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, (11), 2358-2364.
5. Antonaraki, S.; Androulaki, E.; Dimotikali, D.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H_2O_2 . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 191-197.
6. Troupis, A.; Gkika, E.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: naphthol blue back. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, 188, 272-278.
7. Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of acid orange 7 by polyoxometalates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 86, 98-107.
8. Maldotti, A.; Molinari, A.; Bergamini, P.; Amadelli, R.; Battioni, P.; Mansuy, D., Photocatalytic oxidation of cyclohexane by $(nBu_4N)_4W_{10}O_{32}/Fe(III)$ porphyrins integrated systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 147-157.
9. Maldotti, A.; Molinari, A.; Argazzi, R.; Amadelli, R.; Battioni, P.; Mansuy, D., Redox properties of photoexcited $(nBu_4N)_3PW_{12}O_{40}/Fe^{III}$ porphyrins composite systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 114, 141-150.

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMÉTALLATES, LES PORPHYRINES, ET LES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Chapitre 1

Généralités sur les polyoxométallates, les porphyrines, et les nanoparticules métalliques

A. LES COMPOSÉS PRÉCURSEURS : LES POLYOXOMÉTALLATES ET LES PORPHYRINES	7
I. Les polyoxométallates	7
1) Formation, structure et représentation des polyoxométallates.....	7
2) Les composés de la famille des Dawson.....	9
a) <i>Description de la structure de Dawson et de ses isomères</i>	9
b) <i>Composés lacunaires et dérivés</i>	10
c) <i>Composés de type sandwich</i>	12
3) Les composés de la famille des Keggin	13
a) <i>Description de la structure de Keggin et de ses isomères</i>	13
b) <i>Composés lacunaires et dérivés</i>	14
4) Les composés de structure de type Anderson et Lindqvist	15
a) <i>Structure Anderson</i>	15
b) <i>Structure Lindqvist</i>	15
5) Vers des structures de plus en plus complexes... ..	16
6) Caractérisation structurale des polyoxométallates	17
7) Propriétés physico-chimiques des polyoxométallates	17
a) <i>Solubilité et acido-basicité</i>	17
b) <i>Propriétés électrochimiques</i>	18
c) <i>Propriétés spectrales</i>	18
8) Domaines d'applications des polyoxométallates.....	20
a) <i>Activité catalytique des polyoxométallates</i>	20
b) <i>Autres domaines d'applications des polyoxométallates</i>	25
II. Les porphyrines	28
1) Structure et nomenclature	28
2) Propriétés spectrales	29
a) <i>Spectroscopie d'absorption UV-visible</i>	29
b) <i>Spectroscopie de fluorescence</i>	32
3) Caractérisation par RMN du ¹ H.....	33
4) Propriétés électrochimiques	34
5) Quelques exemples d'applications des porphyrines.....	35
B. LES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES	37
1) Différentes stratégies de synthèse de nanoparticules métalliques	38
a) <i>Synthèse chimique</i>	38

b) <i>Synthèse électrochimique</i>	39
c) <i>Synthèse sonochimique</i>	40
d) <i>Synthèse radiolytique</i>	40
e) <i>Synthèse photocatalytique</i>	41
2) Processus de formation des agrégats métalliques	42
a) <i>Exemple des agrégats d'argent</i>	42
b) <i>Extension aux autres agrégats métalliques</i>	44
3) Caractérisations spectrales des nanoparticules métalliques	44
Références bibliographiques relatives au chapitre 1	46

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des principales propriétés et applications des composés précurseurs, les polyoxométallates et les porphyrines, qui ont servi à la formation des assemblages hybrides organique-inorganique étudiés au cours de cette thèse. Dans la seconde partie de ce chapitre sont ensuite présentées quelques méthodes classiques de synthèse de nanoparticules métalliques, ainsi que les caractéristiques spectrales de celles-ci. En effet, dans notre étude, des nanoparticules seront obtenues par photoréduction de sels métalliques à l'aide des assemblages hybrides porphyrine(s)-polyoxométallate(s).

A. LES COMPOSÉS PRÉCURSEURS : LES POLYOXOMÉTALLATES ET LES PORPHYRINES

I. Les polyoxométallates

Les polyoxométallates (abrégiés par POM) constituent une classe unique de clusters inorganiques anioniques du type métal-oxygène. Bien que découverts dans les années 1820,¹ ces composés n'ont cessé ces dernières années d'attirer une attention croissante, qui se manifeste par l'augmentation du nombre de publications et de brevets qui leur sont consacrés.² Ils doivent leur succès notamment à leurs nombreuses propriétés physico-chimiques (acido-basiques, redox...), qui leur permettent par conséquent de nombreuses applications dans des domaines très variés (catalyse, analyse chimique, biochimie, médecine...)²

1) Formation, structure et représentation des polyoxométallates

Les POM sont des polyanions résultant de la condensation en milieu acide d'ions MO_4^{2-} , M représentant un atome métallique ($M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, Nb^V \dots$).³ Cet élément

métallique M se trouve habituellement dans un environnement quasi octaédrique d'atomes d'oxygène. M possède un degré d'oxydation élevé, et est souvent de configuration d^0 ou alors plus rarement d^1 . Si ces polyanions ne possèdent que des métaux de transition, ils sont nommés isopolyanions. Cependant, la condensation peut éventuellement se produire autour d'un ou plusieurs hétéroatomes X ($X = P, Si, As, Ge...$), qui sont coordonnés quant à eux sous forme tétraédrique. Les POM ainsi formés sont alors appelés hétéropolyanions.¹ Ces composés peuvent être caractérisés par le rapport M/X.

La synthèse des POM se fait le plus souvent en solution aqueuse. La structure désirée est obtenue en effectuant un contrôle minutieux de la concentration des réactifs utilisés, ainsi que de la température et du pH auxquels la synthèse est effectuée.

Les POM peuvent être représentés sous deux formes. La première, dite polyédrique, consiste à représenter les éléments métalliques par des octaèdres et les hétéroatomes par des tétraèdres (Figure 1. 1. A). Au sommet de chacun de ces polyèdres se trouve un atome d'oxygène. Mais il est également possible d'effectuer une représentation dite éclatée des POM, qui fait apparaître les liaisons entre les atomes, ces derniers, quels qu'ils soient, étant représentés par des boules (Figure 1. 1. B). Cette représentation fait mieux apparaître l'alternance des atomes métalliques et des atomes d'oxygène au sein de la structure. Cependant, dans toute la suite de ce manuscrit, seule la représentation polyédrique sera utilisée.

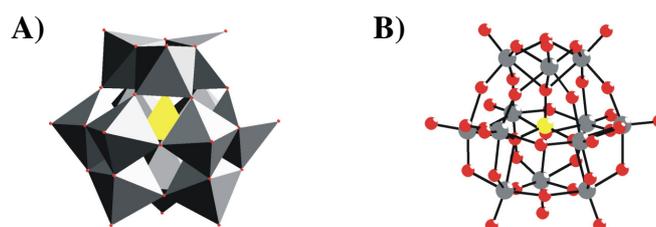


Figure 1. 1 A) Représentation polyédrique et B) Représentation éclatée du POM $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en jaune et les atomes d'oxygène en rouge.

Il existe un nombre important de types de POM parmi lesquels quatre grandes familles ont été plus particulièrement étudiées. Elles se distinguent par leur structure : les hétéropolyanions de types Dawson et Keggin, ainsi que les isopolyanions de types Anderson et Lindqvist. Ces quatre structures vont être présentées successivement dans la suite de ce chapitre.

Il est à noter également que, lors de leur cristallisation, ces composés maintiennent leur structure en s'entourant de plusieurs dizaines de molécules d'eau ou de solvant, dites molécules de constitution, qui sont nécessaires à la cohésion du cristal.

2) Les composés de la famille des Dawson

a) Description de la structure de Dawson et de ses isomères

Cette structure, de formule $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, a été prédite par A. F. Wells en 1945⁴ puis résolue par B. Dawson en 1953.⁵ Il s'agit d'un hétéropolyanion ayant un rapport M/X égal à 18/2. Ce composé est formé par la réunion de deux sous-unités XM_9O_{34} , la liaison étant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène. Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés un groupement polaire M_3O_{13} , appelé chapeau, et trois dimères M_2O_{10} formant la ceinture (Figure 1. 2. A). Un dimère M_2O_{10} est formé de deux octaèdres possédant une arête commune tandis que la liaison entre deux groupements M_2O_{10} se fait par la mise en commun d'un sommet.

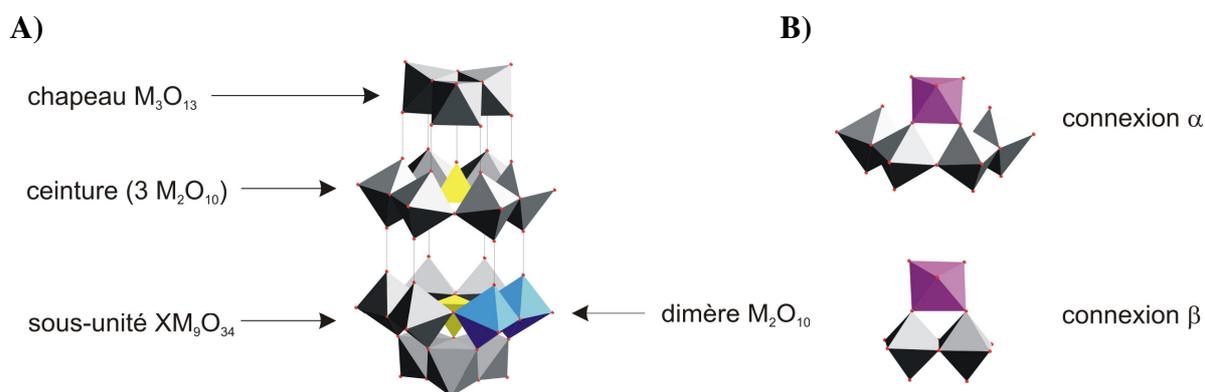


Figure 1. 2. A) Description de la structure de Dawson. B) Représentation des jonctions de type α et β .

Il est possible de distinguer deux types de connexion entre les octaèdres du chapeau et ceux de la ceinture. Ainsi, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type α , tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type β (Figure 1. 2. B). La structure de type Dawson peut donc exister sous la forme de trois isomères, qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (Figure 1. 3).

L'isomère α correspond au composé obtenu par B. Dawson. Il possède des jonctions de type α au niveau de chacun de ses deux chapeaux. Par conséquent, cet isomère possède un axe de rotation d'ordre trois ainsi qu'un plan de symétrie passant entre les deux ceintures. Il appartient donc au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} .

L'isomère β dérive de l'isomère α par une rotation de l'un des chapeaux d'un angle de $\pi/3$ autour de l'axe d'ordre trois. Ainsi, un chapeau possède une connexion de type α , tandis que l'autre possède une connexion de type β . Par conséquent, la disparition du plan de symétrie entraîne un abaissement de la symétrie, et cet isomère appartient alors au groupe C_{3v} .

Enfin, l'isomère γ est obtenu par rotation du second chapeau à partir de l'isomère β . Chaque chapeau possède donc à présent une jonction de type β . Ainsi, le plan de symétrie est restitué, et cet isomère appartient alors au groupe D_{3h} .

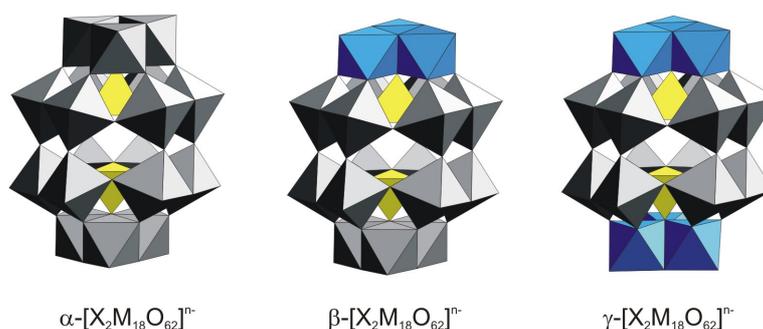


Figure 1. 3. Isomères α , β et γ du POM de type Dawson.

La synthèse de $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ conduit initialement à un mélange des isomères α et β , l'isomère α étant majoritaire.⁶ Il est ensuite possible de les séparer et de les obtenir de manière pure par des jeux de cristallisation. Il est à noter que l'isomère γ peut, quant à lui, être obtenu par traitement réactionnel à partir de l'isomère β .⁷

Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement au composé α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, seul composé Dawson étudié au cours de ce travail.

b) Composés lacunaires et dérivés

Une des propriétés les plus importantes de ces hétéropolyanions de type Dawson est la capacité à perdre, par hydrolyse partielle, en augmentant le pH à une valeur appropriée, un ou plusieurs groupements oxométalliques, conduisant alors à des composés dits lacunaires.⁸

Un composé monolacunaire, de formule $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, est obtenu lorsque un seul groupement oxométallique est éliminé. Il existe alors deux isomères qui se différencient par la position de leur lacune : l'isomère est noté α_1 si la lacune est située dans la ceinture, tandis qu'il est nommé α_2 lorsque la lacune se positionne à la place d'un octaèdre du chapeau (Figure 1. 4. A).

Par ailleurs, il est possible d'obtenir un composé trivacant, de formule $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$, qui résulte de l'élimination de l'un des deux chapeaux (Figure 1. 4. B).

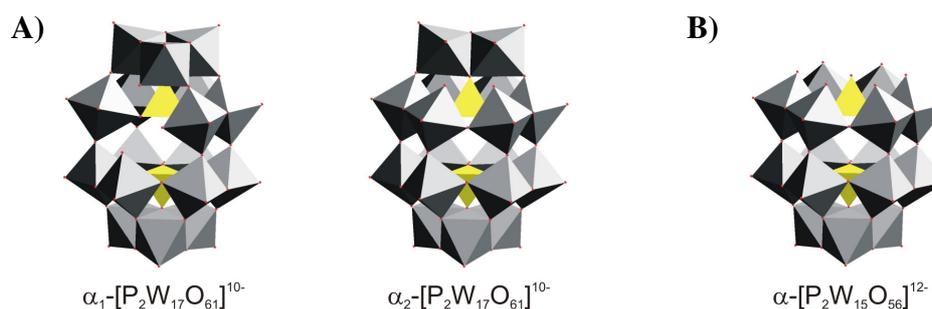


Figure 1. 4. A) Isomères α_1 et α_2 du composé monovacant. B) Isomère α du composé trivacant.

Un composé monolacunaire se comporte comme un ligand pentadentate où le site vacant est constitué de cinq groupements oxo-coordinants. Il est alors possible de combler cette lacune par insertion d'un cation métallique, comme par exemple un ion Fe^{3+} , conduisant ainsi au composé $\alpha_1\text{-}$ ou $\alpha_2\text{-[Fe(H}_2\text{O)P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ (Figure 1. 5. A).⁹

De même, il est possible de combler les trois sites vacants du composé $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ par des métaux de nature différente, ce qui permet par exemple l'obtention du composé $[\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$ (Figure 1. 5. B).¹⁰

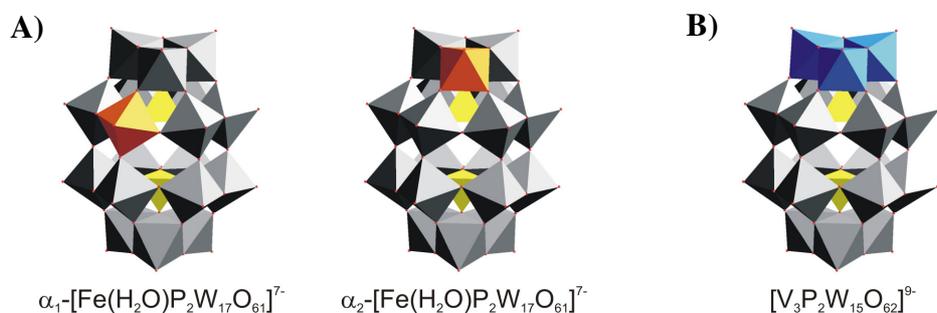


Figure 1. 5. A) Isomères $\alpha_1\text{-}$ et $\alpha_2\text{-[Fe(H}_2\text{O)P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$. B) $[\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$.

c) Composés de type sandwich

Des ions métalliques M^{n+} ($M^{n+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}$) peuvent être pris en sandwich entre deux sous-unités α - $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, conduisant ainsi à la formation de sandwichs d'hétéropolyanions de type Dawson. Ces composés ont été décrits pour la première fois en 1983 par R. G. Finke.¹¹ Lorsque quatre ions métalliques M^{n+} sont intercalés entre deux composés trivacants, le sandwich tétranucléaire $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ obtenu est qualifié de saturé (Figure 1. 6. A).^{12,13} Mais il est également possible de synthétiser des sandwichs di- ou trinuécléaires dits lacunaires, de formule $[Na_pM_{(4-p)}(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (Figure 1. 6. B, C et D).¹³⁻¹⁷ Dans ce cas, les lacunes sont occupées par des ions Na^+ . Enfin, ces composés lacunaires peuvent réagir avec d'autres ions métalliques M'^{n+} , et conduire ainsi à la formation de composés dits mixtes de formule $[M'_pM_{(4-p)}(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{n-}$ (Figure 1. 6. E, F et G).¹⁸⁻²⁰ Dans ces couronnes di-, tri- ou tétraoxométalliques, deux des positions sont dites « internes » tandis que les deux autres sont dites « externes ». Le sommet libre de chacun des octaèdres situés en position « externe » est occupé par une molécule d'eau.

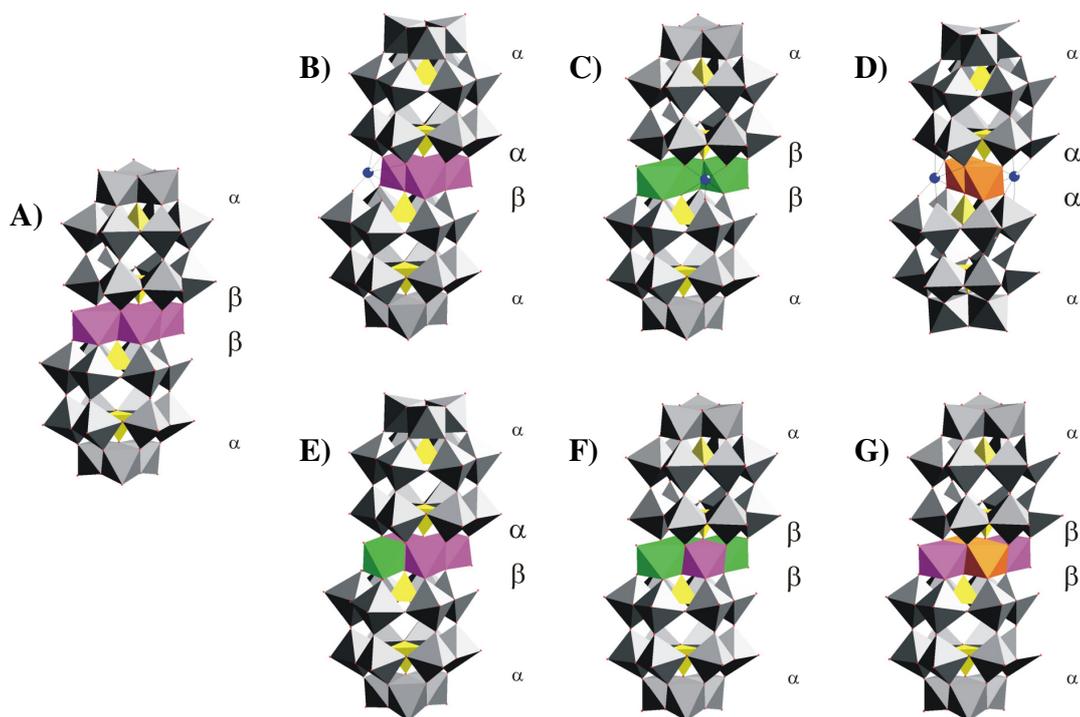


Figure 1. 6. A) Sandwich saturé $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$. B) Sandwich monovacant $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[NaCo_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$, possédant sa lacune en position externe. C) Sandwich monovacant $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[NaNi_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$, possédant sa lacune en position interne. D) Sandwich divacant $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - $[Na_2Fe_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$, ayant ses deux lacunes en position externe. E) Sandwich mixte $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[NiCo_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$. F) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[CoNi_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$. G) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_2Fe_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$.

Une nomenclature, similaire à celle adoptée pour le composé Dawson précurseur, peut être appliquée à ces composés de type sandwich. En effet, lorsqu'un ion métallique M^{n+} est lié à deux paires W_2O_{10} , la connexion est de type α , tandis que lorsqu'un ion métallique est lié à une seule paire W_2O_{10} , la connexion est de type β . Ainsi, en théorie, au maximum quatre isomères de connexion peuvent exister : les isomères $\alpha\beta\beta\alpha$, $\alpha\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$. Les passages de l'isomère $\alpha\beta\beta\alpha$ à l'isomère $\alpha\alpha\beta\alpha$ (ou $\alpha\beta\alpha\alpha$) puis à l'isomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont réalisés par des rotations successives de $\pi/3$ de chacune des deux sous-unités α - $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$.

Alors que ces composés sandwichs constituent des structures dites dimériques dans la mesure où ils possèdent 2 sous-unités $P_2W_{15}O_{56}$, des structures plus complexes peuvent être obtenues. Par exemple, les ions Ti^{4+} conduisent à des tétramères de formule $[Ti_3P_2W_{15}O_{60,5}]_4^{36-}$ (Figure 1. 7).²¹

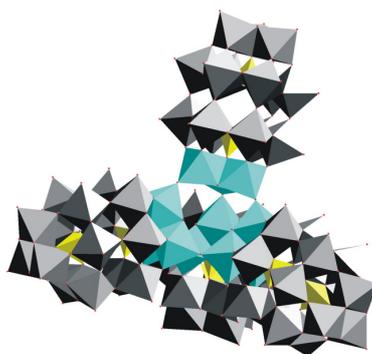


Figure 1. 7. Tétramère $[Ti_3P_2W_{15}O_{60,5}]_4^{36-}$.

3) Les composés de la famille des Keggin

a) Description de la structure de Keggin et de ses isomères

Le premier POM connu, synthétisé par J. Berzelius en 1826, fut un phosphomolybdate de formule $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$.²² Dans ces travaux, il décrit la formation d'un précipité jaune lors de l'ajout de molybdate d'ammonium à une solution d'acide phosphorique. La structure d'un composé similaire, de formule $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, fut résolue pour la première fois par J. F. Keggin en 1933.²³ Ces composés, de formule générale $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, constituent ainsi la famille des Keggin. Il s'agit d'hétéropolyanions ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} (Figure 1. 8). Ces groupements trimétalliques sont obtenus par mise en

commun, deux à deux, d'arêtes de trois octaèdres MO_6 , et sont eux-mêmes reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents.



Figure 1. 8. Description de la structure de Keggin.

La structure de type Keggin peut *a priori* exister sous la forme de cinq isomères (Figure 1. 9). L'isomère α correspond au composé caractérisé par J. F. Keggin. Il possède une symétrie T_d , et donc quatre axes de rotation d'ordre 3. Les isomères β , γ , δ et ϵ peuvent alors être obtenus par rotation d'un angle $\pi/3$ de respectivement un, deux, trois ou quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} autour de ces axes. L'isomère β a été caractérisé pour la première fois par Y. Sasaki en 1975.²⁴ L'isomère γ a été reporté par A. Tézé en 2001.²⁵ Les isomères δ et ϵ n'ont, quant à eux, jamais été obtenus.



Figure 1. 9. Isomères α , β , γ , δ et ϵ du POM de type Keggin.

Dans la suite, nous nous intéresserons uniquement au composé α - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, seul composé Keggin utilisé au cours de cette thèse.

b) Composés lacunaires et dérivés

À partir de ce composé précurseur, il est possible de synthétiser un dérivé lacunaire de formule α - $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, correspondant à la perte d'un tungstène (Figure 1. 10. A).²⁶ Ce dérivé lacunaire se comporte alors comme un ligand pentadentate à partir duquel des composés mixtes peuvent être obtenus, résultant de l'incorporation d'un cation métallique M^{n+}

($M^{n+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}$) dans cette lacune, et conduisant ainsi à des POM de formule α - $[M(H_2O)SiW_{11}O_{39}]^{n-}$ (Figure 1. 10. B).²⁷

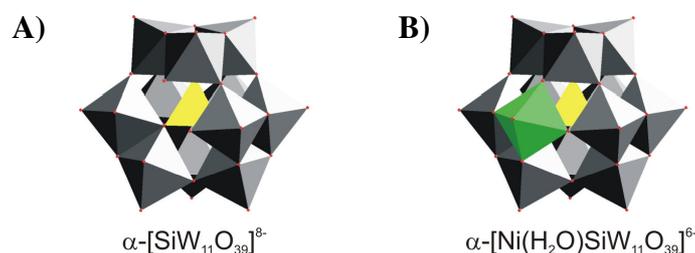


Figure 1. 10. A) Composé lacunaire α - $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. B) Composé mixte α - $[Ni(H_2O)SiW_{11}O_{39}]^{6-}$.

Tout comme pour les composés de la famille des Dawson, il est également possible d'obtenir des composés de type Keggin trivacants $[XW_9O_{34}]^{n-}$.^{28,29} À partir de ceux-ci, des composés sandwichs de formule $[M_4(H_2O)_2(XW_9O_{34})_2]^{n-}$ ont pu être synthétisés.³⁰

4) Les composés de structure de type Anderson et Lindqvist

a) Structure Anderson

Les composés de type Anderson sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{24}]^{n-}$. Leur structure peut être décrite comme étant une couronne constituée de six octaèdres reliés entre eux au niveau des arêtes (Figure 1. 11. A).³¹ Le centre de la couronne est la plupart du temps occupé par un atome métallique, conduisant à des composés de formule $[M'M_6O_{24}]^{n-}$. Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique, et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (Figure 1. 11. B).^{32,33}

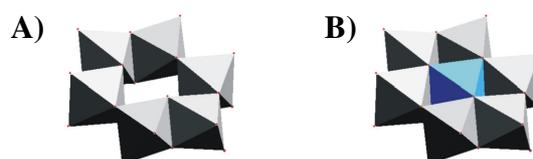


Figure 1. 11. A) Couronne de type Anderson. B) Composé de type Anderson possédant un atome central.

b) Structure Lindqvist

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{19}]^{n-}$. Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (Figure 1. 12).³⁴



Figure 1. 12. Composé de type Lindqvist.

5) Vers des structures de plus en plus complexes...

Les quatre familles de POM présentées précédemment constituent les structures les plus couramment étudiées dans la littérature. Cependant, la chimie des POM est très vaste, et des structures diverses et variées ont pu être synthétisées, comme en témoignent les quelques exemples illustrés sur la Figure 1. 13.

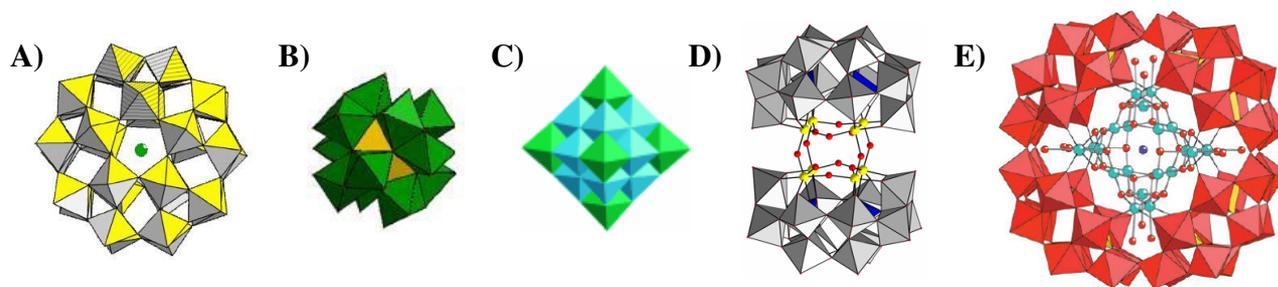


Figure 1. 13. **A)** Structure de type Preyssler $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (reproduit d'après réf. ³⁵). **B)** Structure de type Silverton $[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ (reproduit d'après réf. ³⁶). **C)** $[\text{Ti}_{12}\text{Nb}_6\text{O}_{44}]^{10-}$ synthétisé par W. H. Casey *et al.* (reproduit d'après réf. ³⁷). **D)** $\text{H}_{12}[\text{P}_4\text{W}_{28}\text{Fe}_8\text{O}_{120}]^{16-}$ synthétisé par P. Gouzerh *et al.* (reproduit d'après réf. ³⁸). **E)** $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$ synthétisé par U. Kortz *et al.* (reproduit d'après réf. ³⁹).

Les chimistes essaient également de synthétiser des POM possédant des tailles toujours plus grandes. Depuis le milieu des années 1990, les recherches dans ce domaine n'ont en effet cessé de progresser, notamment avec les travaux de A. Müller *et al.* qui ont contribué à l'élaboration de POM toujours plus originaux.⁴⁰ Ainsi, l'équipe a synthétisé en 1995 une première « roue moléculaire », POM géant contenant 154 atomes de molybdène, soit un total de plus de 700 atomes et une masse molaire supérieure à $24000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 1. 14. A).⁴¹ Puis rapidement des roues de taille encore plus grande ont été obtenues, contenant jusqu'à 248 atomes de molybdène.⁴⁰ Une sphère géante de 132 atomes de molybdène a également pu être synthétisée par le même groupe en 1999 (Figure 1. 14. B).⁴²

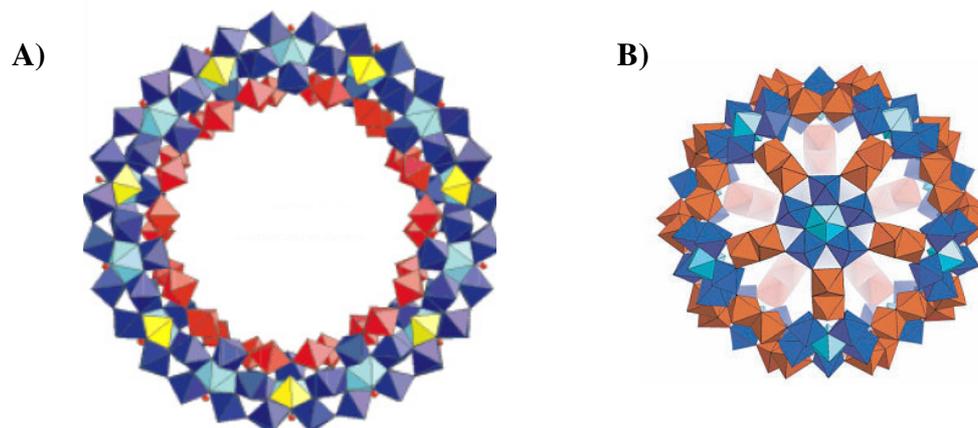


Figure 1. 14. A) Roue moléculaire de formule $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{448}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{28-}$ (reproduit d'après réf. ⁴³) et B) Sphère géante de formule $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$ (reproduit d'après réf. ⁴⁰), synthétisées par A. Müller *et al.*

6) Caractérisation structurale des polyoxométallates

De par la multitude de composés POM qu'il est possible d'obtenir selon le choix des conditions expérimentales, une vérification de la structure et de la pureté du composé obtenu est toujours nécessaire. La technique de diffraction des rayons X est en l'occurrence généralement utilisée pour l'obtention de la structure. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est également une technique couramment employée pour la caractérisation des POM, puisqu'il est possible de réaliser la RMN de tous les noyaux des métaux ou hétéroéléments présents dans les polyanions, comme par exemple la RMN du phosphore ^{31}P ou encore du tungstène ^{183}W . Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge est aussi fréquemment utilisée. Ces deux techniques permettent notamment l'obtention de renseignements intéressants sur la symétrie des POM.

7) Propriétés physico-chimiques des polyoxométallates

a) Solubilité et acido-basicité

Du fait de leur grande ionicité, les POM possèdent l'avantage de pouvoir être solubles en milieux aqueux et organiques, en fonction de leurs contre-ions.

Par ailleurs, la protonation des POM conduit à la formation d'hétéropolyacides, qui sont de très forts acides de Brønstedt, plus forts par exemple que les acides minéraux H_2SO_4 , HNO_3 ou HClO_4 .⁴⁴ En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protoner : les oxygènes terminaux $\text{M}=\text{O}$ ou les oxygènes pontant $\text{M}-\text{O}-\text{M}$.

b) Propriétés électrochimiques

Compte tenu du haut degré d'oxydation des métaux présents dans les POM, ces derniers sont facilement réductibles. Ainsi, ils présentent en général plusieurs réductions successives réversibles à un ou plusieurs électrons, et ce, sans modification de leur structure. Par exemple, dans le cas des polyoxotungstates, cela correspond à des réductions de type $W^{VI} \rightarrow W^V$ (Figure 1. 15). Ces réductions sont souvent accompagnées de protonations à bas pH, et, par conséquent, le pH de la solution a un effet important sur le comportement électrochimique de ces polyanions.^{13,45-47}

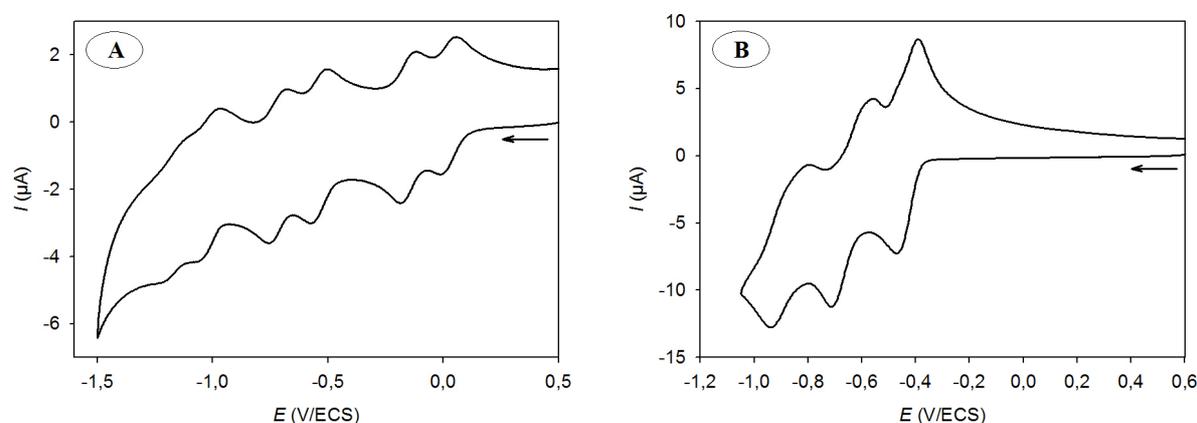


Figure 1. 15. A) Voltampérogramme cyclique de α -K₆[P₂W₁₈O₆₂] à $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ en milieu Na₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ et pH 5,5, faisant apparaître six vagues de réduction réversibles monoélectroniques. B) Voltampérogramme cyclique de $\alpha\beta\beta\alpha$ -Na₁₆[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂] à 5×10^{-4} mol.L⁻¹ en milieu Na₂SO₄/H₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ et pH 3,5, faisant apparaître trois vagues de réduction réversibles à quatre électrons. $\nu = 20$ mV.s⁻¹ ; électrode : carbone vitreux.

Pour certains POM, des vagues supplémentaires relatives à des processus redox impliquant les métaux de transition incorporés dans la structure sont observées (réduction de Fe^{III} ou Cu^{II}, oxydation de Mn^{II}...).^{13,17}

c) Propriétés spectrales

Le spectre d'absorption des POM possède une bande dans le proche ultraviolet (entre 200 et 350 nm), correspondant à un processus du type LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales 3, 4 ou 5d des métaux (Figure 1. 16).^{45,46,48}

Les solutions de POM à l'état réduit possèdent, quant à elles, une coloration bleue intense (d'où la dénomination d'« *hétéropoly blues* »), et absorbent par conséquent dans le

visible. Les spectres présentent en effet une large bande vers 600 nm dont l'absorbance augmente avec le nombre d'électrons échangés (Figure 1. 16). Cette bande est due à un transfert électronique d'intervalence, avec des transitions par exemple du type $W^V-O-W^{VI} \xrightarrow{h\nu} W^{VI}-O-W^V$ dans le cas des polyoxotungstates, ainsi qu'à des transitions de type $d-d$.^{45,46} Par ailleurs, la réduction des polyanions s'accompagne également d'une diminution d'intensité des bandes à transfert de charges situées dans l'ultraviolet.

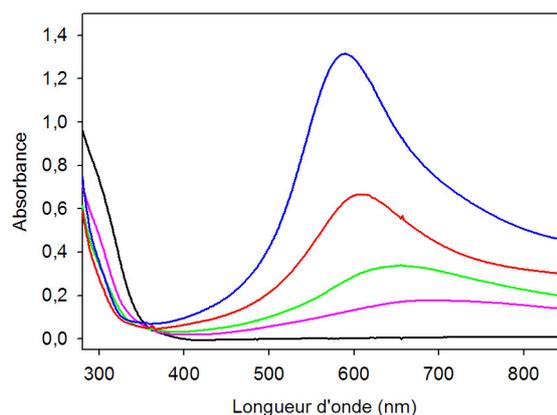


Figure 1. 16. Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 5,5 (—) sans électrolyse ; (—) après électrolyse à $-0,40 \text{ V/ECS}$ (2^{ème} vague de réduction) ; (—) après électrolyse à $-0,90 \text{ V/ECS}$ (4^{ème} vague de réduction) ; (—) après électrolyse à $-1,12 \text{ V/ECS}$ (5^{ème} vague de réduction) et (—) après électrolyse à $-1,30 \text{ V/ECS}$ (6^{ème} vague de réduction). Électrode : carbone vitreux ; parcours optique : 1 cm.

L'existence de tels spectres d'absorption pour les POM réduits peut se justifier en considérant la classification de Robin et Day pour les complexes à valence mixte.⁴⁵ En effet, selon cette classification, il est possible de distinguer trois classes de complexes à valence mixte :

- les composés de classe I, pour lesquels l'électron est totalement localisé sur un atome métallique donné ;
- les composés de classe II, pour lesquels l'électron est localisé sur un atome métallique donné, mais peut tout de même être transféré rapidement sur un atome métallique voisin par activation optique ou thermique ;
- les composés de classe III, pour lesquels l'électron est totalement délocalisé sur l'ensemble de la structure.

Des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) effectuées sur des POM réduits ont permis de montrer que les polyanions se comportaient comme des composés de

classe II à basse température. Par contre, à température ambiante, ils se comportent comme des composés de classe III.⁴⁵

8) Domaines d'applications des polyoxométallates

Les POM sont utilisés dans des domaines aussi divers que la catalyse, l'analyse chimique, la biochimie, la médecine, la préparation de nouveaux matériaux moléculaires...²

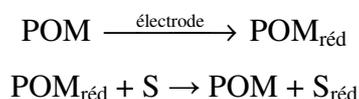
a) *Activité catalytique des polyoxométallates*

L'activité catalytique des polyanions constitue leur principale application. En effet, ils s'avèrent être de bons catalyseurs pour de multiples réactions, et ce à la fois en milieux homogène et hétérogène. Compte tenu du fait que l'objet de cette thèse porte essentiellement sur une étude catalytique de quelques systèmes formés à base de POM, je développerai dans la suite de ce paragraphe essentiellement ce champ d'applications, en dressant une liste, certes non exhaustive, d'exemples d'applications catalytiques de polyanions issus de la littérature.

- Électrocatalyse

Les POM ont la capacité d'échanger rapidement et réversiblement un grand nombre d'électrons. De plus, leurs potentiels redox peuvent être choisis quasiment à volonté en faisant varier leur composition chimique et leur structure. Ceci leur confère des propriétés électrocatalytiques intéressantes, à la fois en réduction et en oxydation.⁴⁷

En effet, du fait de leur facile réductibilité, les POM sont couramment utilisés pour catalyser la réduction de divers substrats. Dans ce cas, le polyanion, réduit au niveau d'une électrode, est ensuite réoxydé en réduisant à son tour le substrat (noté S) étudié :



Ainsi, par exemple, une grande variété de polyanions de type Keggin ou Dawson présentent une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction d'oxydes d'azote tels que les nitrites NO_2^- ou le monoxyde d'azote NO , et ce dès la première vague de réduction du POM.^{17,21,49} En effet, les cycles voltampérométriques effectués après ajout de nitrites ou après saturation en monoxyde d'azote d'une solution de POM font apparaître une augmentation du courant cathodique au niveau de la première vague de réduction du polyanion ainsi qu'une

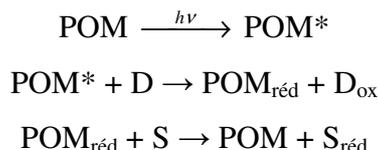
disparition du pic retour, ce qui témoigne de la réduction électrocatalytique de l'oxyde d'azote par le polyanion.

Alors que la réduction électrocatalytique du monoxyde d'azote se fait quel que soit le pH de la solution, il a été montré que l'efficacité catalytique pour la réduction des ions nitrite augmentait lorsque le pH diminuait.²¹

L'électrocatalyse de la réduction des protons ou encore du dioxygène a également été reportée pour des POM à structure de type Keggin selon le même principe.^{50,51}

- Photocatalyse

La photosensibilité des POM suite à l'excitation dans l'UV leur permet également d'étendre leurs applications dans le domaine de la photocatalyse. En effet, l'illumination d'un POM en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons (noté D) conduit à la réduction du polyanion. Celui-ci peut alors catalyser la réduction d'un substrat (noté S) et se réoxyder :



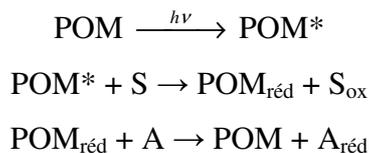
Ainsi, la photocatalyse présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'une électrode par l'emploi d'un donneur sacrificiel d'électrons. Ce sont essentiellement les travaux de E. Papaconstinou *et al.* qui illustrent ce domaine d'applications, même si actuellement de plus en plus d'équipes de recherche s'intéressent aux propriétés photocatalytiques des POM.

De nombreuses études montrent ainsi que les POM peuvent être employés dans des processus de réduction photocatalytiques d'ions métalliques tels que les ions argent, or, palladium, platine, mercure, cuivre, nickel... conduisant à la formation de nanoparticules métalliques.⁵²⁻⁵⁸ Cette réactivité des POM sera plus amplement détaillée dans le chapitre suivant, consacré aux travaux effectués dans ce domaine au cours de ma thèse.

Des exemples de dégradation de colorants azoïques par réduction photocatalytique sont aussi décrits dans la littérature.^{59,60}

Par ailleurs, des réactions d'oxydation photocatalytiques sont également possibles avec des substrats (notés S), notamment organiques, qui peuvent être oxydés par le POM

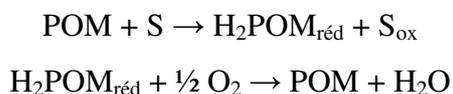
excité. Le catalyseur est ensuite régénéré par réaction avec un accepteur sacrificiel d'électrons (noté A) :



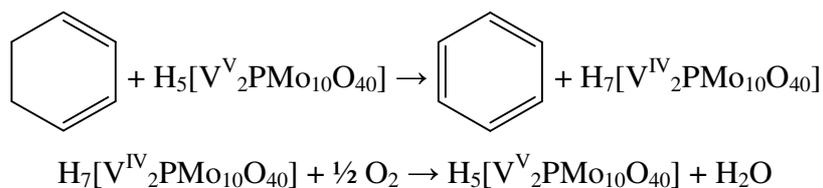
Des études sur la photodécomposition de molécules organiques par voie oxydative ont ainsi permis de montrer la possibilité de dégrader des pesticides, tels que l'atrazine ou des dérivés chlorés du phénol, conduisant parfois jusqu'à une minéralisation totale (c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de CO₂, de H₂O et d'anions inorganiques).⁶¹⁻⁶⁶

- Autres exemples de catalyse redox

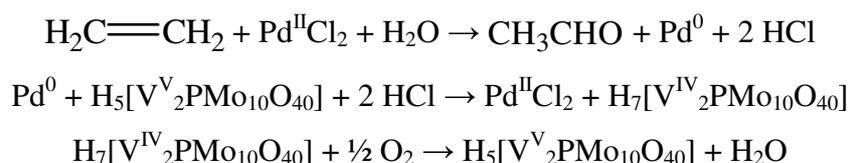
Dans tous les exemples précédents, les POM servent de catalyseurs à des réactions redox. Leur forme active correspond soit à leur forme excitée (dans le cas des réactions d'oxydation photocatalytiques), soit à leur forme réduite (dans le cas des réactions de réduction électrocatalytiques ou photocatalytiques), ce qui nécessite une activation, soit électrique (pour les réactions électrocatalytiques), soit lumineuse (pour les réactions photocatalytiques). Cependant, de nombreuses réactions redox peuvent être catalysées directement par les POM dans leur état d'oxydation naturel et dans leur état fondamental, et ce par simple réaction chimique, sans nécessité d'une activation extérieure, si ce n'est éventuellement une activation thermique. Dans ce cas, les polyanions réalisent essentiellement des réactions d'oxydation de divers substrats, organiques ou inorganiques. Ceci entraîne la réduction du POM qui est alors régénéré par réaction avec le dioxygène présent dans le milieu. Il est à noter que, souvent, ces réactions font intervenir dans leur mécanisme les formes protonées des POM :



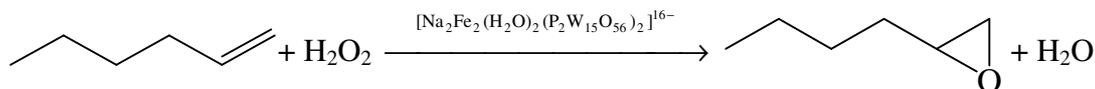
Ainsi, R. Neumann *et al.* ont étudié l'activité catalytique du composé H₅[V₂PMo₁₀O₄₀] envers des réactions de déshydrogénation de diènes hexacycliques conduisant à la formation de composés aromatiques.⁶⁷ Par exemple, la production de benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène a pu être réalisée avec un rendement supérieur à 98% selon le mécanisme réactionnel ci-dessous :



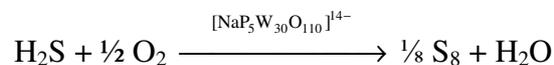
Les travaux de K. I. Matveev *et al.* ont par ailleurs permis de montrer que ce même POM en présence de PdCl₂ permet l'oxydation d'alcènes en aldéhydes ou cétones selon un mécanisme analogue au procédé Wacker utilisé industriellement et employant CuCl₂ à la place du polyanion :⁶⁸



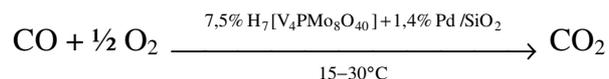
C. L. Hill *et al.* ont, quant à eux, étudié l'activité catalytique de POM sandwichs de type Dawson pour l'oxydation d'alcènes en époxydes.¹⁴ Ainsi, le composé [Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ permet l'oxydation de l'hex-1-ène avec un rendement de 99%, et sans produit d'oxydation secondaire indésirable (alcool, cétone...) :



Outre des exemples d'applications en chimie organique, des utilisations pour la catalyse en chimie minérale peuvent également être citées. Ainsi, C. L. Hill *et al.* ont utilisé différents POM pour l'oxydation catalytique du sulfure de dihydrogène H₂S, très toxique, en soufre S₈.⁶⁹ Par exemple, le polyanion [NaP₅W₃₀O₁₁₀]¹⁴⁻ permet l'obtention de S₈ avec une pureté supérieure à 99,5%, nettement supérieure à celle obtenue actuellement avec l'emploi des complexes de fer utilisés industriellement :



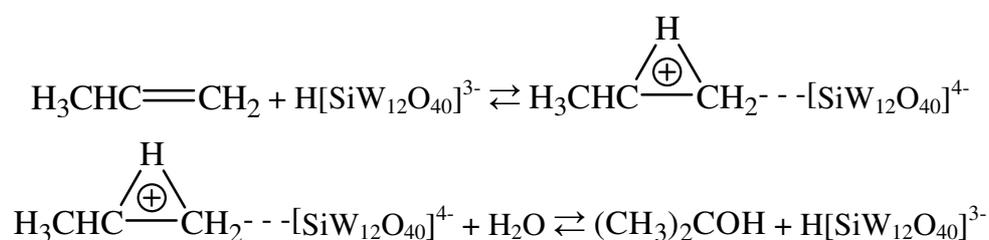
Les travaux de K. I. Matveev *et al.* ont permis de montrer que le composé H₇[V₄PMO₈O₄₀] possède des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.^{68,70} En effet, ce polyanion en présence de palladium supporté sur gel de silice s'est avéré plus efficace que les systèmes Pd/TiO₂ et Pd/SiO₂, et permet également de mener la réaction à température ambiante, contrairement aux pots catalytiques habituels :



- Catalyse acido-basique

Alors que les applications catalytiques des POM les plus couramment rencontrées dans la littérature concernent des réactions impliquant des transferts d'électrons, comme en témoignent les exemples ci-dessus, les hétéropolyacides possèdent également des propriétés catalytiques acido-basiques intéressantes du fait de leur forte acidité, notamment pour des applications en synthèse organique.⁴⁴ Le principe de la catalyse est similaire à celui rencontré fréquemment en chimie organique pour les réactions catalysées en milieu acide par la présence de protons. Ceci concerne notamment des réactions faisant intervenir dans leur mécanisme des étapes de substitutions nucléophiles sur des carbocations ou des espèces analogues, la présence de protons dans le milieu permettant dans de nombreux cas une exaltation de l'électrophilie au niveau du carbone.

Ainsi, l'hydroxylation du propène conduisant à la formation d'isopropanol a constitué le premier procédé industriel basé sur la catalyse par les hétéropolyacides.⁷¹ Cette réaction peut être catalysée par différents acides minéraux, mais l'avantage des hétéropolyacides réside en la formation d'un complexe entre le POM et l'ion carbénium, ce qui augmente le pouvoir catalytique :



Cette réaction est possible avec divers alcènes, mais aussi avec des alcynes, conduisant dans ce cas à des cétones.⁴⁴

M. Misono *et al.* ont également montré l'activité catalytique d'hétéropolyacides vis-à-vis de réactions d'estérification entre des alcools et des acides carboxyliques.⁷²

Des réactions d'alkylation sur des noyaux aromatiques de type Friedel-Crafts peuvent également être catalysées par des POM de type Keggin, comme en témoignent les travaux de Y. Izumi *et al.*⁷³

b) Autres domaines d'applications des polyoxométallates

Outre leurs nombreuses propriétés catalytiques, les POM possèdent bon nombre d'autres applications dans divers domaines, comme en témoignent les quelques exemples présentés ci-dessous.

- Applications en chimie analytique

Le molybdène et le tungstène ont la capacité de former des POM avec de nombreux hétéroéléments. Les POM ainsi formés possédant alors des comportements spectroscopique et électrochimique caractéristiques, cela a permis le développement de nouvelles méthodologies très sensibles pour la détection de ces hétéroéléments. Par exemple, en 1994, S. Wang *et al.* ont déposé un brevet pour une méthode de détection du silicium, fondée sur la mesure de la luminescence de luminol oxydé par l'hétéropolyanion formé *in situ* avec le silicium, avec une limite de détection de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.² Un autre exemple, élaboré par T. Osakai *et al.*, est basé sur la mesure du courant dû au POM formé *in situ* avec les ions phosphate présents dans le milieu. En effet, ce courant est proportionnel à la concentration en ions phosphate, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.⁷⁴

Outre les méthodes de détection, des techniques d'extraction et de séparation ont également été mises au point, qui reposent notamment sur la précipitation sélective de cations avec les polyanions.⁷⁵

Par ailleurs, les POM sont également utilisés comme agents contrastants en microscopie électronique, notamment pour des applications en biologie. En effet, de par leur forte masse atomique, ils ont la capacité de faire dévier les électrons dans le diaphragme du microscope.⁷⁶

- Applications en biochimie

Les techniques d'analyse utilisant les POM ont été étendues au domaine de la biochimie. En effet, les POM sont connus pour être de bons agents précipitants pour des protéines cibles. Par exemple, une des méthodes les plus couramment employée pour une mesure quantitative du cholestérol-HDL (« bon » cholestérol) repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL (« mauvais » cholestérol) avec du phosphotungstate de sodium ($\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et du chlorure de magnésium.⁷⁷ Après centrifugation, le surnageant contenant uniquement le cholestérol-HDL est alors dosé par méthode enzymatique.

Par ailleurs, la méthode de Lowry, mise au point en 1951, permet d'effectuer des dosages de protéines.⁷⁸ Cette méthode combine l'utilisation d'ions Cu^{2+} et du réactif de Folin-Ciocalteu, mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$). Le principe de cette méthode est basé sur le fait que des acides aminés facilement oxydables tels que la cystéine, la tyrosine et le tryptophane puissent réduire les ions Cu^{2+} en Cu^+ , ces derniers réduisant alors les acides phosphotungstique et phosphomolybdique en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) qui possèdent une absorption maximale autour de 750 nm qui est proportionnelle à la quantité d'acides aminés oxydés. L'étalonnage par une protéine de structure connue et proche de celle étudiée permet alors une quantification des acides aminés présents.

- Applications médicales

Depuis quelques décennies, il a été montré que certains POM présentent des propriétés antitumorales et antivirales.^{79,80}

En particulier, des POM possèdent des propriétés anticancéreuses. Ainsi, H. N. Mukherjee *et al.* ont reporté en 1965 l'exemple de l'injection d'un mélange d'acide phosphotungstique et d'acide phosphomolybdique de type Keggin à des patients souffrant de cancers de l'intestin.⁸¹ Après quelques semaines d'injection, les tumeurs cancéreuses avaient totalement disparu. Le mécanisme proposé pour expliquer l'activité antitumorale des POM repose sur le fait qu'ils peuvent, dans les cellules tumorales, être réduits en espèces suffisamment toxiques capables de tuer les cellules cancéreuses.⁸²

Certains POM possèdent également des propriétés antivirales vis-à-vis du virus de l'immunodéficience humaine (VIH), responsable du sida. Même si leur mode d'action contre ce virus est encore inexplicé à ce jour, plusieurs hypothèses ont été proposées. M. Hervé *et al.* suggèrent par exemple que certains POM peuvent inhiber la transcriptase inverse, enzyme utilisée par le virus du sida qui rétro-transcrit l'ARN en ADN et qui commet facilement des erreurs affaiblissant le système immunitaire de l'homme.⁸³ G.-S. Kim *et al.* ont également montré que des POM peuvent inhiber l'interaction entre le gp120 (protéine exprimée par le VIH) et le CD4 (récepteur utilisé par le VIH pour infecter les cellules), principale étape du développement de la maladie.⁸⁴

Néanmoins, malgré le nombre de POM qui ont été testés en laboratoire, peu de composés ont effectivement été administrés jusqu'à présent à des humains, notamment du fait

de leur forte toxicité. Le plus important essai clinique, datant de 1988, repose sur l'administration du composé nommé HPA-23 (de formule $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$) à des patients atteints du virus du sida.⁸⁵ Cependant, les faibles résultats obtenus comparés aux nombreux effets secondaires dus à leur toxicité ont réduit considérablement les tests *in vivo*. Par contre, depuis le début des années 2000, de nombreux travaux *in vitro* s'orientent de plus en plus vers le développement de systèmes dans lesquels les POM sont encapsulés dans des liposomes, permettant ainsi une limitation de leur toxicité.^{86,87} Par ailleurs, ces liposomes permettent de véhiculer les POM jusqu'au site actif en augmentant leur stabilité, et permettent également une meilleure pénétration dans les cellules comparée aux POM seuls.

- Utilisation dans l'industrie des colorants, pigments et encres

Les POM ont la capacité de former des précipités stables avec les colorants cationiques, entraînant ainsi de nombreuses applications. Par exemple, M. L. Hair *et al.* ont déposé un brevet en 1987 pour l'utilisation, dans des imprimantes à jet d'encre, d'un composé de type colorant – polyéthylène glycol – hétéropolyanion.² Celui-ci forme, en solution aqueuse, une dispersion de particules de taille submicrométrique, permettant une bonne durabilité et une bonne qualité de l'image. De plus, les POM peuvent aussi avoir une influence sur l'éclat de la couleur : la présence de polyoxotungstates dans les pigments tend à diminuer leur luminosité, tandis que la présence de polyoxomolybdates tend à l'augmenter.² Un brevet a également été déposé en 1968 par R. A. Clarke *et al.* pour l'utilisation de POM dans des colorants de fibres textiles comme le polyester et le polyacrylonitrile.²

- Blanchiment de la pâte à papier

Le procédé industriel le plus communément employé pour blanchir la pâte à papier est basé sur l'utilisation de dichlore qui réagit avec la lignine du bois, entraînant la formation de composés chlorés tels que des dioxines, toxiques pour l'environnement. Les POM utilisés en tant qu'oxydant peuvent présenter une bonne alternative. En effet, I. A. Weinstock *et al.* ont montré la possibilité d'utiliser des POM à base de vanadium, les V^{V} étant réduits en V^{IV} par la lignine au cours de ce procédé.⁸⁸

- Utilisation en sciences des matériaux

Les applications concernant la synthèse de nouveaux matériaux auxquels les POM apportent leurs propriétés, optiques ou magnétiques, se développent considérablement.⁸⁹ En

effet, certains POM ont des propriétés photochromes, comme par exemple les polyoxomolybdates d'alkylammonium ((NH₃Pr)₆[Mo₇O₂₄], (NH₂Me₂)₄[Mo₆O₂₀]...) qui changent de couleur lorsqu'ils sont irradiés au niveau des transitions O → Mo.^{89,90} L'hétéropolyacide H₃[PW₁₂O₄₀] possède, quant à lui, des propriétés électrochromes, puisqu'il change de couleur selon le potentiel appliqué.⁹¹

II. Les porphyrines

Les porphyrines sont des molécules organiques présentes dans de nombreux systèmes biologiques, et jouent un rôle essentiel dans la vie du monde animal ou végétal. Ainsi, l'hémoglobine et la myoglobine, construites sur la base de porphyrines de fer, assurent le transport et le stockage du dioxygène dans le sang. Des structures à base de porphyrines de fer, les cytochromes c, sont également impliquées dans les transferts d'électrons se produisant au sein de la chaîne respiratoire. D'autres processus de transferts électroniques se produisent lors de la photosynthèse chez les plantes et certaines bactéries, grâce à un système basé sur une porphyrine de magnésium, la chlorophylle, qui permet d'utiliser l'énergie solaire pour synthétiser de la matière organique. Les porphyrines sont donc des molécules très présentes dans la nature, mais il peut également en exister bon nombre qui sont synthétiques et possédant de nombreuses applications du fait de leurs propriétés physico-chimiques caractéristiques.

1) Structure et nomenclature

Les porphyrines sont des dérivés substitués de la porphine, macrocycle organique constitué de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par quatre ponts méthines. Ce macrocycle est donc constitué de 20 atomes de carbone avec 22 électrons π , dont 18 sont délocalisables et lui confèrent son aromaticité. Les atomes de carbone peuvent être numérotés de 1 à 20 selon la nomenclature adoptée par l'I.U.P.A.C. en 1987. Cependant, on peut distinguer trois types d'atomes de carbone différents sur la porphine, nommés *méso* (situés au niveau des ponts méthines), α et β (situés sur les pyrroles) (Figure 1. 17). Les différents substituants peuvent être portés soit par les carbonnes *méso*, soit par les carbonnes β .

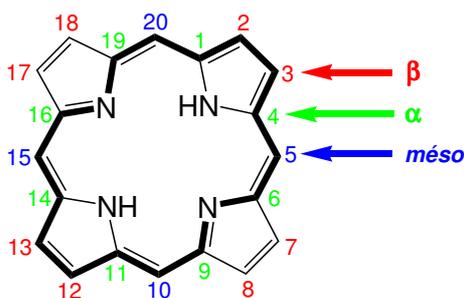


Figure 1. 17. Représentation de la porphine indiquant les électrons π délocalisables (en gras), les trois types d'atomes de carbone ainsi que la nomenclature selon l'I.U.P.A.C.

Il est possible de distinguer deux types de porphyrines, qui diffèrent dans l'occupation de la région centrale du noyau porphine : les porphyrines bases libres, pour lesquelles le centre du macrocycle est occupé par deux atomes d'hydrogène (Figure 1. 18. A), ainsi que les métalloporphyrines, pour lesquelles la région centrale est occupée par un cation métallique (Figure 1. 18. B).

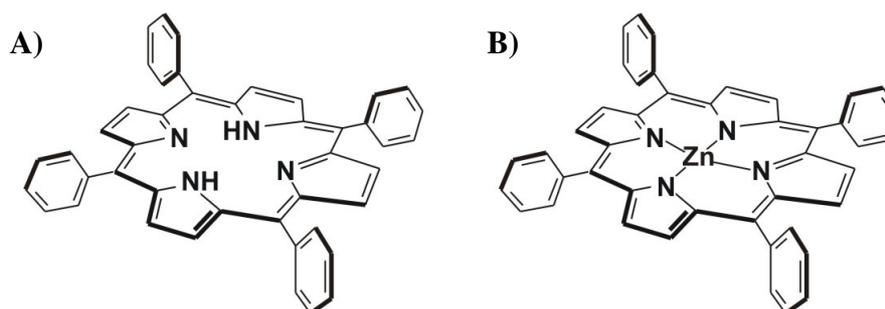


Figure 1. 18. A) Représentation d'une porphyrine base libre, la tétraphénylporphyrine. B) Représentation d'un de ses équivalents métallés, la tétraphénylporphyrine de zinc.

2) Propriétés spectrales

a) Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'origine étymologique du mot « porphyrine » vient du grec « *porphura* », désignant dans l'Antiquité la teinte pourpre. Les pionniers de la chimie des macrocycles tétrapyrroliques les ont donc dénommés ainsi du fait de leur forte coloration. En effet, la présence d'un système d'électrons π fortement conjugué entraîne une absorption importante dans le visible, se traduisant par un spectre d'absorption caractéristique. La spectroscopie d'absorption est par conséquent une méthode de choix pour l'étude des porphyrines.

Les spectres d'absorption des porphyrines possèdent une bande très intense ($10^5 < \epsilon < 5 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), dite bande de Soret⁹² ou bande B, située dans le visible à la limite de l'ultraviolet (entre 390 et 430 nm), ainsi que plusieurs bandes de moindre intensité, nommées bandes Q, également situées dans le visible (entre 450 et 700 nm) (Figure 1. 19). Les transitions impliquées sont de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

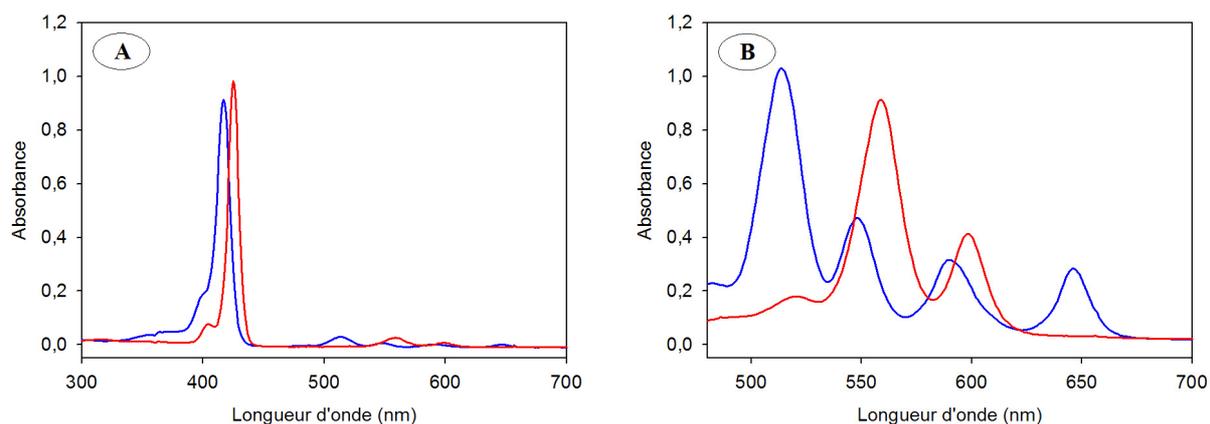


Figure 1. 19. Spectres d'absorption UV-visible d'une solution (—) de tétraphénylporphyrine et (—) de tétraphénylporphyrine de zinc de concentration **A**) $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et **B**) $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (seules les bandes Q sont représentées) dans le DMF.

En 1961, M. Gouterman a développé un modèle permettant d'expliquer les profils des spectres d'absorption électronique des porphyrines.^{93,94} Ce modèle est basé sur la théorie de Hückel, appliquée pour la première fois aux macrocycles tétrapyrroliques par H. C. Longuet-Higgins en 1950.⁹⁵ Cette théorie de Gouterman est appelée « modèle des quatre orbitales » car il ne considère que les deux orbitales moléculaires les plus hautes occupées (orbitales non dégénérées $3a_{2u}(\pi)$ et $1a_{1u}(\pi)$, renommées respectivement b_1 et b_2 par M. Gouterman) et les deux orbitales moléculaires les plus basses vacantes (orbitales dégénérées $4e_g(\pi^*)$, renommées c_1 et c_2 par M. Gouterman) obtenues précédemment par H. C. Longuet-Higgins (Figure 1. 20).

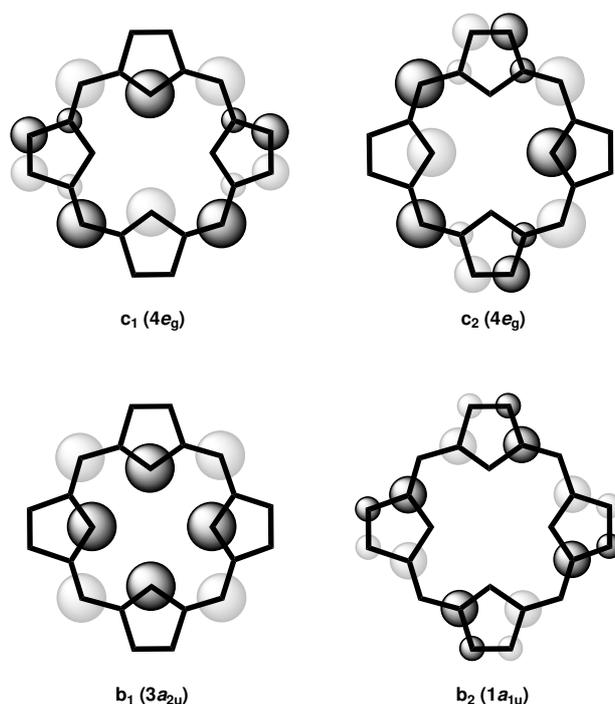


Figure 1. 20. Représentation des orbitales moléculaires π c_1 , c_2 , b_1 et b_2 d'une porphyrine.

Deux transitions sont alors envisageables, conduisant aux premier et deuxième états singlets excités de la porphyrine (Figure 1. 21).

Tout d'abord, la transition $3a_{2u}(\pi) \rightarrow 4e_g(\pi^*)$, conduisant au premier état excité S_1 , correspond à une transition en théorie interdite, mais néanmoins observable du fait d'un couplage vibronique. Cette transition de type $S_0 \rightarrow S_1$ est à l'origine des bandes Q. Dans le cas des métalloporphyrines, les spectres font apparaître deux bandes Q, nommées α (bande à plus grande longueur d'onde) et β (bande à plus petite longueur d'onde), et correspondant respectivement aux transitions vibrationnelles $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$ et $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$. Par contre, pour les porphyrines bases libres, la diminution de la symétrie (de D_{4h} pour une porphyrine métallée à D_{2h} pour une porphyrine base libre) induit un axe NH–HN et un axe N–N entraînant la non-équivalence des transitions dipolaires électriques, et implique par conséquent un dédoublement de chacune des deux bandes Q, soit un total de quatre. Ces bandes Q sont très sensibles à la géométrie du macrocycle et à ses divers substituants, à la nature de l'éventuel cation métallique central, ainsi qu'aux ligands portés par ce dernier.

La bande de Soret correspond quant à elle à la transition $1a_{1u}(\pi) \rightarrow 4e_g(\pi^*)$, soit à une transition de type $S_0 \rightarrow S_2$, qui est permise par symétrie.

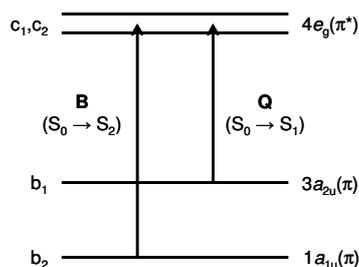


Figure 1. 21. Représentation des transitions relatives à la bande de Soret (bande B) et aux bandes Q.

Il est à noter que pour certaines porphyrines, il est possible d'observer dans le domaine ultraviolet des bandes d'absorption supplémentaires, nommées bandes N et L, et correspondant respectivement aux transitions $S_0 \rightarrow S_3$ et $S_0 \rightarrow S_4$.^{94,96}

b) Spectroscopie de fluorescence

L'excitation des porphyrines dans l'un de leurs états excités S_x est suivie d'une rapide conversion interne vers l'état excité singulet le plus bas, c'est-à-dire vers S_1 , et ce en 10^{-14} - 10^{-12} s.⁹⁴ À partir de cet état S_1 , plusieurs voies de désexcitation sont possibles : fluorescence vers l'état S_0 , conversion interne vers l'état S_0 , ou alors croisement inter-système vers l'état triplet T_1 .

Ainsi, selon que la désexcitation se fasse majoritairement par des processus radiatifs ou non radiatifs, les porphyrines seront respectivement fluorescentes ou non fluorescentes. Dans la pratique, une porphyrine est considérée comme fluorescente si elle possède un rendement quantique supérieur à 10^{-3} .⁹⁴ La nature fluorescente ou non des porphyrines dépend essentiellement de l'occupation centrale du macrocycle. En effet, les porphyrines bases libres sont fortement fluorescentes. Par contre, en ce qui concerne les métalloporphyrines, cela va dépendre de la nature du cation métallique central. Par exemple, les porphyrines de zinc fluorescent tandis que les porphyrines de fer ne fluorescent pas.

Dans le cas des porphyrines fluorescentes, leurs spectres se présentent sous la forme de deux bandes $Q(0,0)$ et $Q(0,1)$, images « miroir » des deux transitions vibrationnelles observées en absorption (Figure 1. 22).

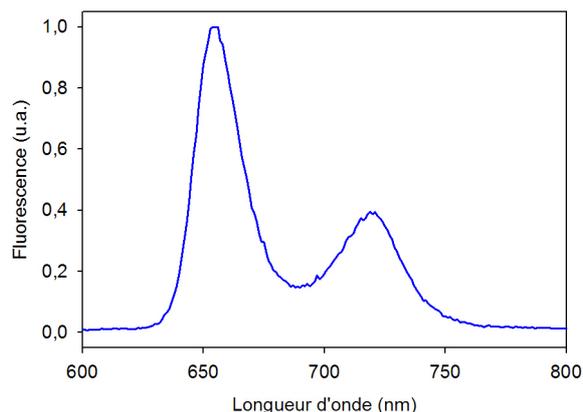


Figure 1. 22. Spectre de fluorescence ($\lambda_{exc} = 510$ nm) de la tétraphénylporphyrine dans le DMF.

3) Caractérisation par RMN du ^1H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN du ^1H) sont très caractéristiques. En effet, le courant de cycle induit par le champ magnétique imposé par le spectromètre génère un important cône d'anisotropie magnétique dont l'axe est perpendiculaire au plan du macrocycle (Figure 1. 23). Ainsi, les protons situés à l'extérieur de ce cône sont fortement déblindés (entre 7 et 10 ppm), tandis que ceux situés à l'intérieur (NH des porphyrines bases libres) sont fortement blindés ($\delta < 0$) (Figure 1. 24).

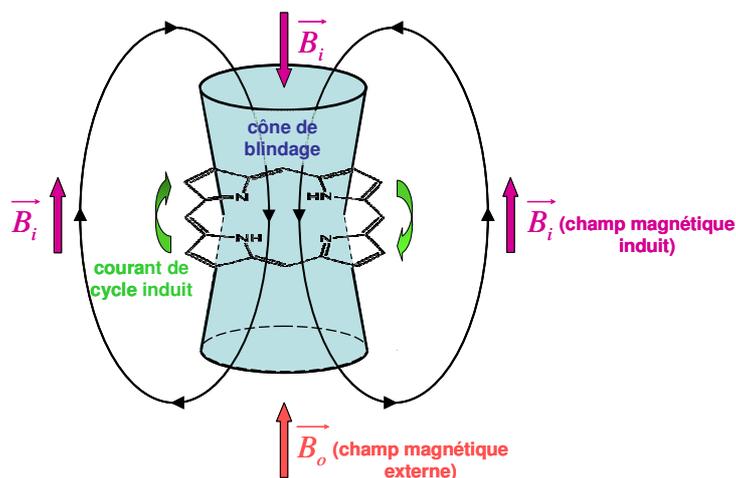


Figure 1. 23. Cône d'anisotropie magnétique de la porphine.

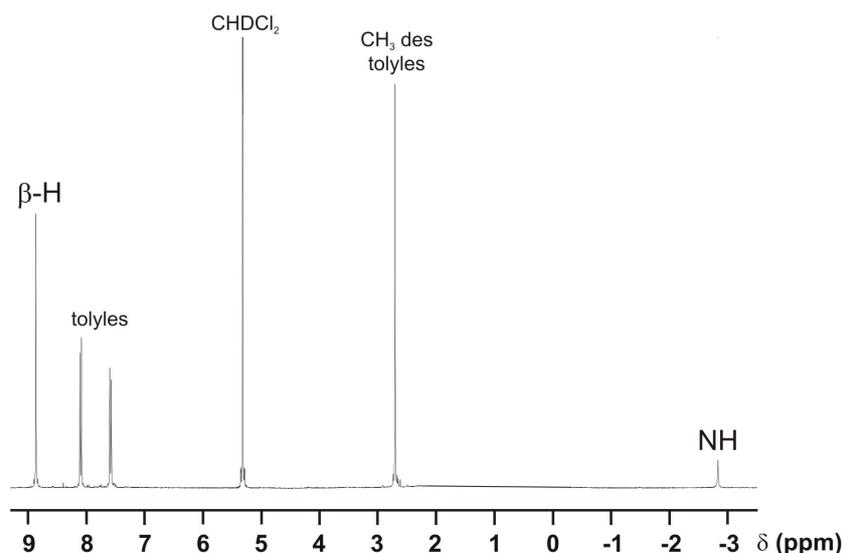


Figure 1. 24. Spectre RMN du ¹H de la tétratolylporphyrine dans le CD₂Cl₂. Fréquence : 300 MHz.

4) Propriétés électrochimiques

Les porphyrines bases libres peuvent s'oxyder, en deux étapes monoélectroniques généralement réversibles, pour conduire au radical monocation puis au dication.⁹⁷⁻⁹⁹ De manière similaire, leurs réductions, également réversibles en général, conduisent au radical monoanion et au dianion (Figure 1. 25).^{97,100,101} Peuvent s'ajouter à cela des processus redox impliquant les divers substituants des porphyrines. Cependant, selon les substituants présents, les processus redox impliquant le cycle porphyrinique peuvent devenir irréversibles. Par ailleurs, pour certaines porphyrines étudiées dans des solvants anhydres judicieusement choisis et avec une électrode de travail adéquate (souvent une électrode à goutte de mercure), il est possible d'observer jusqu'à deux vagues de réduction supplémentaires, correspondant à la formation du radical trianion et du tétraanion.^{100,102}

Quant aux métalporphyrines, elles présentent deux types de comportements redox, conditionnés par la nature du cation central.⁹⁷ Un premier type correspond aux métalporphyrines contenant un cation métallique inerte électrochimiquement (Zn²⁺, Mg²⁺, Ru²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺...). L'oxydation et la réduction se font alors de la même manière que pour la base libre correspondante, le seul effet du métal étant de modifier les valeurs des potentiels redox. Le second type de comportement correspond aux métalporphyrines pour lesquelles le cation métallique est électroactif (Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Au³⁺...). Dans ce cas, une vague

supplémentaire, correspondant à la réduction ou à l'oxydation du cation métallique, est observable.

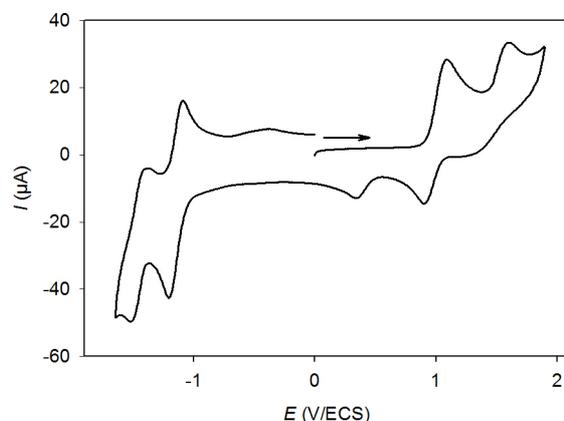


Figure 1. 25. Voltampérogramme cyclique de la tétraphénylporphyrine à $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en solution dans le 1,2-C₂H₄Cl₂ en présence de TEAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. $\nu = 200$ mV.s⁻¹.

Des règles empiriques établies à partir de résultats expérimentaux obtenus pour les porphyrines en séries octaéthylporphyrine⁹⁷ ou tétraphénylporphyrine^{99,101} permettent d'identifier facilement les vagues attribuées aux processus redox du cycle porphyrinique parmi les autres vagues correspondant aux substituants ou au cation métallique central :

- la différence entre les potentiels de première et seconde oxydation du cycle porphyrinique vaut $0,29 \pm 0,05$ V ;
- la différence entre les potentiels de première et seconde réduction du cycle porphyrinique vaut $0,42 \pm 0,05$ V ;
- la différence entre les potentiels de première réduction et de première oxydation du cycle porphyrinique vaut $2,25 \pm 0,15$ V. Par ailleurs, cette différence de potentiel peut être associée à la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).

5) Quelques exemples d'applications des porphyrines

En s'appuyant sur les propriétés des porphyrines qui font d'elles des éléments essentiels dans de nombreux processus biologiques, de nombreuses études ont été menées, leur conférant aujourd'hui un champ d'applications très vaste, comme par exemple en catalyse, en optoélectronique, en photothérapie...¹⁰³

- Catalyseurs employés en chimie organique et biochimie

Certaines métalloporphyrines peuvent être utilisées en qualité de catalyseurs de réactions d'oxygénation de substrats organiques. Ainsi, en 1979, J. T. Groves *et al.* utilisèrent pour la première fois une porphyrine de fer pour la catalyse de réactions d'époxydation d'alcènes et d'hydroxylation d'alcane, et ce en présence d'iodosylbenzène.¹⁰⁴ Ces porphyrines, judicieusement substituées par des groupes chiraux, peuvent en outre agir avec une excellente sélectivité.^{105,106} Le mécanisme envisagé implique comme intermédiaire réactionnel une porphyrine dont le fer formerait une liaison oxo avec un oxygène.¹⁰⁵

Par la suite, les réactions d'oxygénation employant des porphyrines en tant que catalyseurs se sont généralisées. Même si les exemples de porphyrines à base de fer sont les plus nombreux dans la littérature, il n'en demeure pas moins que certaines équipes ont utilisé d'autres porphyrines métallées.¹⁰⁷ Citons ainsi par exemple les travaux de P. Battioni *et al.* qui utilisèrent des porphyrines à base de manganèse pour effectuer de telles réactions d'époxydation et d'hydroxylation.¹⁰⁸

Outre ce type de réactions d'oxydation, des porphyrines tétracationiques solubles en milieu aqueux sont fréquemment employées pour activer le clivage de brins d'ADN.^{107,109} Elles agissent en présence de réactifs oxydants ou en tant que cofacteurs avec des enzymes. Là encore, la formation de liaisons axiales entre des ligands oxo ou des molécules d'eau et le métal central de la porphyrine expliquerait la scission de l'ADN par interaction des groupes phosphates avec ces ligands axiaux de la porphyrine.

- Préparation de nouveaux matériaux moléculaires pour l'optoélectronique

L'engouement vers une miniaturisation toujours plus importante des composants électroniques conduit au développement de la nanoélectronique. Pour ce faire, les chercheurs portent un intérêt grandissant aux porphyrines pour des applications en optoélectronique.

Ainsi, différents exemples de fils moléculaires, constitués d'un enchaînement linéaire de porphyrines, ont été décrits dans la littérature, et sont basés sur des transferts électroniques photo-induits dans un système de type donneur-accepteur. R. W. Wagner et J. S. Lindsey ont par exemple élaboré en 1994 un fil moléculaire formé d'un enchaînement de *méso*-arylporphyrines de zinc reliées entre elles de manière covalente par des ponts éthyne. À l'entrée du système est greffé un chromophore de type bore-dipyrrrométhène (bodipy)

absorbant dans le bleu-vert, et en sortie, une porphyrine base libre permet l'émission dans le rouge. Ce dispositif possède un rendement en transmission énergétique de l'ordre de 76%.¹¹⁰

De tels systèmes de type donneur-accepteur constitués de porphyrines peuvent également être utilisés en tant qu'interrupteurs moléculaires ultrarapides, basés sur des phénomènes de séparation et de recombinaison de charges induits par des photoexcitations sélectives produites par impulsions laser à l'échelle de la femtoseconde.¹¹¹

- Thérapie photodynamique de cancers

Du fait de leur photosensibilité, les porphyrines sont également étudiées pour leur application dans le traitement de certains types de cancers. En effet, en les combinant par exemple à des anticorps appropriés, elles vont avoir tendance à se concentrer dans les tumeurs cancéreuses, et non dans les tissus sains environnants.¹¹² Suite à leur irradiation, les porphyrines excitées dans un état singulet vont, par croisement inter-système, se désexciter dans l'état triplet T₁. Elles vont alors pouvoir réagir avec le dioxygène (ou oxygène triplet) pour générer de l'oxygène singulet très réactif et toxique, qui va entraîner la mort des cellules tumorales.¹¹³ Ainsi, l'irradiation d'un tissu présentant une tumeur permet la destruction des cellules cancéreuses, enrichies en porphyrines, tout en préservant les tissus sains dépourvus de porphyrines.

En 1948, F. H. J. Figge *et al.* furent ainsi les premiers à montrer le potentiel photothérapeutique des porphyrines pour le traitement de certains types de cancers.¹¹⁴ En 1996, un chromophore de ce type a reçu l'agrément de l'Union Européenne pour son utilisation dans le traitement clinique de cancers. Il s'agit du PHOTOFRIN II[®]. Cependant, son utilisation est limitée à des traitements superficiels.¹¹⁵

B. LES NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

Depuis le milieu du 20^{ème} siècle, le nombre de publications concernant la formation et l'étude de nanoparticules métalliques ne cesse d'augmenter. Formée d'un très petit nombre d'atomes, une nanoparticule métallique a une structure électronique intermédiaire entre celle de l'atome isolé et celle du cristal. En effet, dans une nanoparticule, les niveaux électroniques

sont discrets, tandis que dans le métal massif, ils constituent des bandes. Les propriétés thermodynamiques des nanoparticules métalliques diffèrent donc de celles du métal massif. Cela leur confère de nombreuses propriétés et applications. Par exemple, du fait de leur rapport surface/volume important, les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés intéressantes, à la fois en chimie organique et en chimie inorganique.^{116,117} Par ailleurs, les nanoparticules métalliques ouvrent également de nombreuses perspectives dans le développement des nanotechnologies et des nanomatériaux.

1) Différentes stratégies de synthèse de nanoparticules métalliques

Dans ce paragraphe seront présentées succinctement quelques techniques usuelles de synthèse de nanoparticules.

a) *Synthèse chimique*

La manière la plus simple d'obtenir des nanoparticules métalliques consiste en la réduction d'un sel métallique par un réducteur chimique. Un réducteur couramment employé est le citrate de sodium. Si cette méthode permet par exemple l'obtention de nanoparticules d'argent,¹¹⁸ elle est surtout connue pour la synthèse de nanoparticules d'or depuis les travaux de J. Turkevich.¹¹⁹ Dans le cas de ces synthèses, le citrate de sodium agit non seulement comme agent réducteur mais également comme agent stabilisateur des nanoparticules, ce qui permet de limiter leur croissance. En jouant sur les concentrations en sel métallique et en ions citrate, il est aussi possible de varier la taille des nanoparticules synthétisées.

D'autres réducteurs peuvent également être utilisés, tels que le borohydrure de sodium ou encore le glucose.¹²⁰

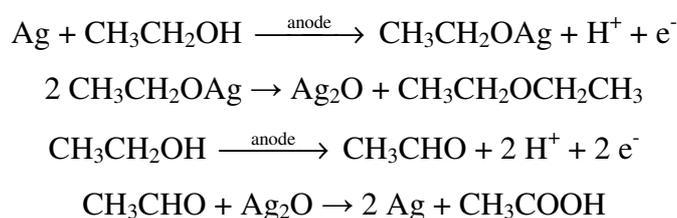
Il est à noter aussi que certains POM, alors qu'ils sont les plus couramment utilisés en tant que photocatalyseurs pour l'obtention de nanoparticules métalliques, peuvent agir en tant que réducteurs directs sans activation par excitation lumineuse. En effet, des POM possédant une partie de leurs cations métalliques dans leur configuration d^1 ont des propriétés réductrices. C'est le cas par exemple du composé $H_7[PMo^V_4Mo^{VI}_8O_{40}]$ qui, en présence de Ag_2SO_4 , permet l'obtention de nanoparticules d'argent.¹²¹

La plupart de ces synthèses chimiques nécessitent un chauffage. Cependant, le développement progressif depuis les années 1990 de l'utilisation des micro-ondes dans les

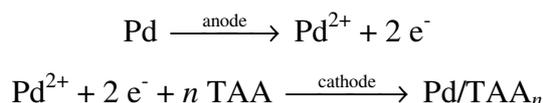
laboratoires de chimie a conduit H. Yin *et al.* à mettre au point une méthode rapide de synthèse de nanoparticules d'argent par réduction activée sous micro-ondes de nitrate d'argent en présence de citrate de sodium et de formaldéhyde.¹²² Les micro-ondes permettent en effet un chauffage homogène de la solution conduisant à une nucléation uniforme et une cristallisation rapide, entraînant ainsi une distribution plus homogène en taille des nanoparticules formées.

b) Synthèse électrochimique

M. Starowicz *et al.* ont montré qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules d'argent en effectuant une électrolyse à un potentiel supérieur à 0,6 V/ECS d'une solution de NaNO₃ (servant uniquement d'électrolyte support) dans l'éthanol, et en utilisant comme électrodes une anode et une cathode en argent.¹²³ Un précipité gris de nanoparticules d'argent est ainsi obtenu. Les particules sont de taille de l'ordre de 20 nm, mais apparaissent agglomérées entre elles. Le mécanisme proposé invoque une dissolution anodique conduisant à la formation d'ions Ag⁺ et une complexation de ces derniers avec l'éthanol, conduisant à la formation d'oxyde d'argent qui se réduit pour former des agrégats d'argent :



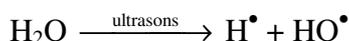
Des nanoparticules de palladium ont également pu être obtenues par électrolyse, mais en utilisant des sels de tétraalkylammonium (TAA) comme électrolyte support dans un solvant organique.¹²⁴ Dans ce cas, des ions Pd²⁺ sont formés par dissolution anodique d'une électrode en palladium, puis sont réduits au niveau d'une cathode en platine. Les agrégats de palladium ainsi formés sont stabilisés par le tétraalkylammonium qui agit comme surfactant et permet ainsi avantageusement d'éviter la précipitation des nanoparticules entre elles :



Par un procédé électrochimique similaire, des nanoparticules d'or ont également pu être synthétisées.^{125,126}

c) Synthèse sonochimique

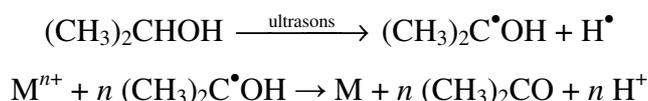
La sonication de solutions aqueuses conduit à la formation de radicaux dans le milieu :



Y. Nagata *et al.* ont mis à profit la réactivité de ces radicaux pour synthétiser des nanoparticules d'argent par sonication de solutions aqueuses de AgClO_4 ou de AgNO_3 en présence de surfactants.¹²⁷ D'autres groupes ont par ailleurs obtenu par sonochimie des nanoparticules d'or, de palladium, ou encore de platine.^{128,129} Dans ces différents exemples, ce sont les radicaux H^\bullet issus de la sonication qui réagissent comme agents réducteurs avec les cations métalliques pour conduire à la formation de nanoparticules :



Les radicaux HO^\bullet , fortement oxydants, sont quant à eux éliminés par réaction avec du propan-2-ol ajouté dans la solution.¹²⁹ Cela conduit à la formation de radicaux alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ réducteurs, qui peuvent également contribuer à la réduction des cations métalliques :¹²⁸



d) Synthèse radiolytique

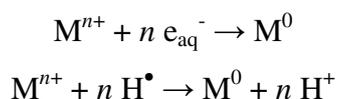
Les techniques radiolytiques regroupent les méthodes utilisant des rayonnements ionisants, c'est-à-dire des rayonnements électromagnétiques suffisamment énergétiques (rayons γ , rayons X...) pour provoquer l'ionisation de la matière. L'un des principaux effets d'une telle ionisation est l'éjection d'électrons possédant une énergie cinétique suffisamment grande pour pouvoir ioniser à son tour la matière, le processus se répétant alors ainsi en cascade.

L'utilisation de rayonnements ionisants pour la synthèse de nanoparticules métalliques est particulièrement bien illustrée depuis les années 1970 par les travaux de A. Henglein *et al.* en Allemagne¹³⁰⁻¹³² ainsi que par les travaux de J. Belloni *et al.* dans notre laboratoire.^{133,134}

Le bilan de la radiolyse de l'eau s'écrit :



Les électrons solvatés ainsi que les radicaux hydrogène, fortement réducteurs, provoquent alors la réduction des cations métalliques :



Les espèces oxydantes sont quant à elles éliminées au moyen de capteurs, comme par exemple du propan-2-ol.¹³³

En fonction du débit de dose (c'est-à-dire de l'énergie déposée par unité de masse et unité de temps), il est possible d'effectuer un contrôle de la nucléation et de la croissance des agrégats métalliques.

e) Synthèse photocatalytique

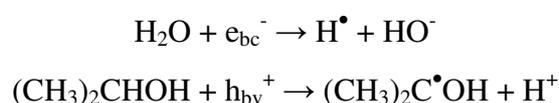
L'énergie lumineuse a également été mise à profit par de nombreuses équipes pour induire la réduction des cations métalliques, dans différentes techniques dites de photocatalyse. En particulier, l'utilisation d'un semi-conducteur tel que TiO₂ comme photocatalyseur a déjà fait l'objet de nombreuses publications.¹³⁵⁻¹³⁹ Ce semi-conducteur est caractérisé par une structure électronique en bandes d'énergie, pour laquelle la bande de valence, occupée, est séparée de la bande de conduction, vide, par un gap d'énergie de 3,2 eV.¹³⁹ Quand un photon d'énergie supérieure ou égale au gap est absorbé par une particule de TiO₂, un électron de la bande de valence est alors promu dans la bande de conduction, conduisant ainsi simultanément à la génération d'un trou dans la bande de valence (h_{bv}^+) et d'un électron de conduction (e_{bc}^-) :



Deux types de mécanisme peuvent alors expliquer la réduction de cations métalliques. En effet, une réduction directe des cations métalliques par les électrons photogénérés dans la bande de conduction peut tout d'abord être évoquée :¹³⁹



Cependant, il est également possible d'envisager dans un premier temps la réduction ou l'oxydation du solvant (eau, propan-2-ol...), respectivement par l'électron de la bande de conduction ou le trou de la bande de valence :¹³⁹



Les radicaux ainsi formés peuvent réduire ensuite les cations métalliques.

Néanmoins, l'inconvénient majeur de l'utilisation de TiO_2 est la recombinaison rapide des paires électron-trou. De plus, la nécessité d'irradier avec des photons d'énergie supérieure au gap, c'est-à-dire de longueur d'onde inférieure à 390 nm, lui confère une faible activité sous irradiation solaire. Afin d'élargir sa réponse spectrale, de nombreuses recherches sont actuellement axées sur le dopage du TiO_2 par des métaux de transition ou par de l'azote.¹⁴⁰⁻¹⁴⁴

L'utilisation de POM pour la réduction photocatalytique de cations métalliques peut paraître comme une méthode alternative et concurrente à celle de TiO_2 . L'activité photocatalytique de POM pour la réduction de cations métalliques a notamment fait l'objet des travaux de E. Papaconstantinou *et al.*⁵²⁻⁵⁸

2) Processus de formation des agrégats métalliques

Des travaux effectués précédemment au laboratoire par J. Belloni *et al.* ont permis une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la formation d'agrégats métalliques par voie radiolytique.¹³⁴ En effet, de nombreux travaux ont porté sur la formation d'agrégats monométalliques (Ag, Au, Pd, Pt...) mais aussi bimétalliques (Ag-Au, Ag-Pd, Au-Pd...).¹³³ Pour tous les métaux, les processus de formation sont similaires. Les principaux résultats sont présentés dans ce paragraphe.

a) Exemple des agrégats d'argent

Les travaux réalisés durant ces trois dernières décennies par radiolyse impulsionnelle sur des solutions de sels d'argent ont permis de montrer que la matière ultradivisée possède des caractéristiques qui lui sont propres. Ainsi, le potentiel redox du couple Ag^+/Ag^0 , Ag^0 correspondant à un atome d'argent isolé, a été évalué à -1,75 V/ENH par A. Henglein *et al.*,¹³⁰ tandis que celui du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{mét}}$, $\text{Ag}_{\text{mét}}$ correspondant à l'argent massif, est de 0,80 V/ENH. En outre, les propriétés thermodynamiques varient également avec le nombre d'atomes de l'agrégat. Ainsi, en solution, le potentiel du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_n^0$ augmente au fur et à mesure que la nucléarité n de l'agrégat augmente (Figure 1. 26).¹³⁴ En solution, les agrégats d'argent sont donc de moins en moins oxydables quand ils grossissent. Il est à noter que lorsque la nucléarité augmente, le potentiel du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_n^0$ tend vers une valeur limite de 0,30 V/ENH, qui diffère du potentiel du couple $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{mét}}$ (0,80 V/ENH), cette différence provenant de l'énergie de solvation des agrégats d'argent en solution.

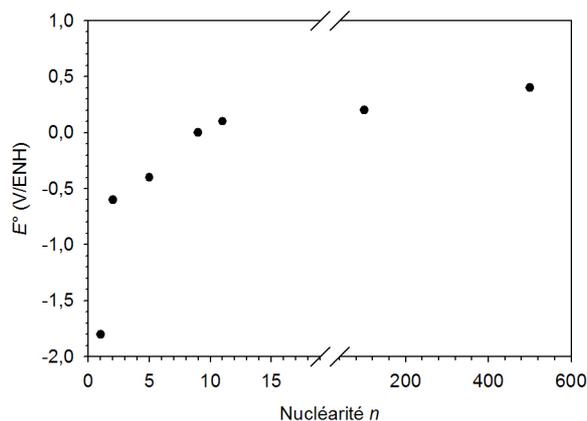


Figure 1. 26. Évolution du potentiel redox du couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag}_n^0$ en fonction de la nucléarité n des agrégats d'argent (d'après réf. ^{131,134,145}) : le potentiel augmente avec la nucléarité.

Par ailleurs, les agrégats ont tendance à s'agréger très rapidement en solution.¹³⁴ En effet, l'interaction entre deux atomes métalliques étant plus forte que l'interaction entre un atome et le solvant, lorsque des atomes d'argent sont produits en plusieurs centres de nucléation de manière homogène dans la solution par réduction d'ions Ag^+ , ils vont se dimériser (réaction 1). Puis s'en suit une succession de processus de coalescence entraînant progressivement le grossissement des clusters d'argent (réaction 2) :



L'interaction entre les atomes ou les clusters métalliques avec des ions Ag^+ non réduits étant aussi forte, leur association est également facile (réactions 3 à 6) :



où m et p représentent les nucléarités des agrégats d'argent et x et y leur charge.

La taille des nanoparticules d'argent résulte finalement d'une compétition entre la vitesse et le nombre de centres de nucléation formés et la vitesse de croissance de ces centres de nucléation.¹³⁴

b) Extension aux autres agrégats métalliques

Seuls les potentiels redox des agrégats d'argent ont été déterminés précisément. Néanmoins, la formation de nanoparticules d'autres métaux se produit de la même manière. Des atomes métalliques sont formés en plusieurs centres de nucléation et la formation d'agrégat est alors permise par une succession d'étapes de coalescence conduisant à la croissance des nanoparticules. Cependant, selon le degré d'oxydation des cations métalliques, des complications mécanistiques peuvent apparaître à cause de phénomènes de dismutation.

3) Caractérisations spectrales des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés spectrales caractéristiques. En effet, une interaction entre un rayonnement électromagnétique (notamment lumineux) et les électrons libres (ou électrons de conduction) à la surface des nanoparticules conduit à des oscillations collectives et en phase de ces électrons. Ces oscillations électroniques, appelées résonance de plasmon de surface, sont de fréquence ω_{ps} se situant en général dans la région spectrale de l'UV ou du visible. Or ces oscillations se traduisent par une nette augmentation, par les nanoparticules, de l'absorption de photons à cette pulsation ω_{ps} . Ainsi, les nanoparticules dont la résonance plasmon de surface se produit dans l'UV proche ou le visible (nanoparticules d'argent ou d'or notamment) peuvent facilement être caractérisées par spectroscopie d'absorption UV-visible, avec l'apparition d'une bande d'absorption, nommée bande de plasmon (Figure 1. 27). La longueur d'onde ainsi que le coefficient d'absorption molaire de cette bande de plasmon dépend fortement de la taille, de la forme, de la nature et de l'environnement des nanoparticules. Par exemple, pour des nanoparticules d'argent sphériques de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, le maximum de la bande de plasmon se situe vers 400 nm, alors que pour des nanoparticules d'or, il se situe vers 520 nm. Par contre, pour d'autres nanoparticules (de palladium et de platine par exemple), la résonance de plasmon de surface se produit beaucoup plus dans l'UV, et elles ne peuvent par conséquent pas être caractérisées par l'apparition d'une bande de plasmon sur le spectre d'absorption.

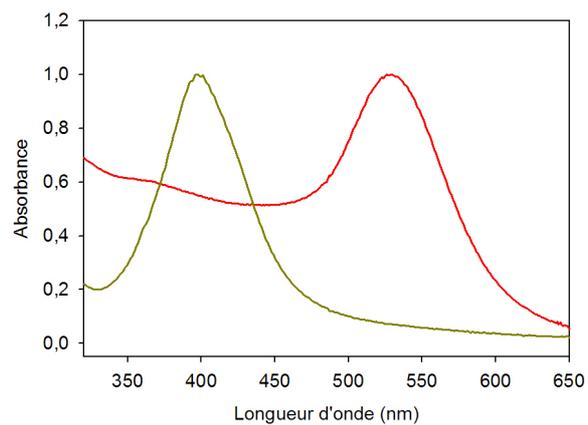


Figure 1. 27. Exemples de spectres d'absorption UV-visible de solutions aqueuses (—) de nanoparticules d'argent et (—) de nanoparticules d'or.

Références bibliographiques relatives au chapitre 1

1. Jeannin, Y. P., The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 51-76.
2. Katsoulis, D. E., A survey of applications of polyoxometalates. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 359-387.
3. Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D., Polyoxometalates: very large clusters-nanoscale magnets. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 239-271.
4. Baker, L. C. W.; Glick, D. C., Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 3-49.
5. Dawson, B., The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$. *Acta. Cryst.* **1953**, 6, 113-126.
6. Contant, R., Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 104-109.
7. Contant, R.; Thouvenot, R., A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ($X=P^V, As^V$). *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 212, 41-50.
8. Ciabrini, J.-P. Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987.
9. Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Belhouari, A.; Keita, B.; Nadjo, L., Iron-substituted Dawson-type tungstodiphosphates: synthesis, characterization, and single or multiple initial electronation due to the substituent nature or position. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, (22), 4961-4967.
10. Finke, R. G.; Rapko, B.; Saxton, R. J.; Domaille, P. J., Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. 3. Synthesis, characterization, ^{31}P , ^{29}Si , ^{51}V , and 1- and 2-D ^{183}W NMR, deprotonation, and H^+ mobility studies of organic solvent soluble forms of $H_xSiW_9V_3O_{40}^{x-7}$ and $H_xP_2W_{15}V_3O_{62}^{x-9}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, (11), 2947-2960.
11. Finke, R. G.; Droegge, M. W., Trivacant heteropolytungstate derivatives. 2. Synthesis, characterization, and ^{183}W NMR of $P_4W_{30}M_4(H_2O)_2O_{112}^{16-}$ ($M = Co, Cu, Zn$). *Inorg. Chem.* **1983**, 22, (6), 1006-1008.
12. Zhang, X.; Chen, Q.; Duncan, D. C.; Campana, C. F.; Hill, C. L., Multiiron polyoxoanions. Syntheses, characterization, X-ray crystal structures, and catalysis of H_2O_2 -based hydrocarbon oxydations by $[Fe^{III}_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{12-}$. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, (19), 4208-4215.
13. Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R., Di- and tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 975-986.
14. Zhang, X.; Anderson, T. M.; Chen, Q.; Hill, C. L., A baker-figgis isomer of conventional sandwich polyoxometalates. $H_2Na_{14}[Fe^{III}_2(NaOH)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$, a diiron catalyst for catalytic H_2O_2 -based epoxydation. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (3), 418-419.
15. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R., Di- and tricobalt Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior of $Na_{18}[(NaOH)_2Co_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ and $Na_{17}[(NaOH)_2Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]$. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, (15), 3811-3819.
16. Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Arino, A.; Giménez-Saiz, C.; Güdel, H.-U.; Sieber, A.; Bircher, R.; Mutka, H., Magnetic polyoxometalates: anisotropic exchange interactions in the Co^{III} moiety of $[(NaOH)_2Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, (10), 3389-3395.
17. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R., Electrochemical and electrocatalytic investigations of the trimanganese sandwich complex $[NaMn_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 603, 260-268.
18. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Vaissermann, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal sandwich complexes $[M^{II}_2(H_2O)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ ($M^{II} = Co, Mn$): synthesis and stability. The molecular structure of $[M^{II}_2(H_2O)_2Fe^{III}_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$. *Dalton Trans.* **2004**, 794-800.
19. Mbomekalle, I. M.; Cao, R.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L.; Ammam, M.; Keita, B.; Nadjo, L.; Anderson, T. M., Synthesis, structural characterization, and electrocatalytic studies of $\alpha\beta\beta\alpha$ - $(Zn^{II}OH)_2(Fe^{III})_2(X_2W_{15}O_{56})_2^{14-}$ ($X = P$ or As). *C. R. Chimie* **2005**, 8, 1077-1086.
20. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behaviour of $Na_{16}[M^{II}Co_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$ and Cd). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1493-1500.
21. Ruhlmann, L.; Genet, G., Wells-Dawson-derived tetrameric complexes $\{K_{28}H_8[P_2W_{15}Ti_3O_{60.5}]_4\}$: electrochemical behaviour and electrocatalytic reduction of nitrite and of nitric oxide. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 568, 315-321.
22. Berzelius, J., *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369.
23. Keggins, J. F., Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid. *Nature* **1933**, 908-909.

24. Matsumoto, K. Y.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y., The crystal structure of β -K₄SiW₁₂O₄₀·9H₂O, containing an isomer of the Keggin ion. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, (11), 3146-3151.
25. Tézé, A.; Cadot, E.; Béreau, V.; Hervé, G., About the Keggin isomers: crystal structure of [N(C₄H₉)₄]₄- γ [SiW₁₂O₄₀], the γ isomer of the Keggin ion. Synthesis and ¹⁸³W NMR characterization of the mixed γ [SiMo₂W₁₀O₄₀]ⁿ⁻ (n = 4 or 6). *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (9), 2000-2004.
26. Souchay, P.; Tézé, A.; Hervé, G., Isomérisation des 11- et 12-tungstosilicates et germanates. *C. R. Acad. Sc. Paris, série C* **1972**, 275, 1013-1016.
27. Tézé, A. Contribution à l'étude des tungstosilicates isomères et de leurs dérivés avec les métaux de transition. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1973.
28. Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J.-M.; Ciabrini, J.-P.; Fournier, M., ³¹P NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, (11), 2916-2921.
29. Hervé, G.; Tezé, A., Study of α - and β - enneatungstosilicates and -germanates. *Inorg. Chem.* **1977**, 16, (8), 2115-2117.
30. Finke, R. G.; Droegge, M., Trivacant heteropolytungstate derivatives: the rational synthesis, characterization, and ¹⁸³W NMR spectra of P₂W₁₈M₄(H₂O)₂O₆₈¹⁰⁻ (M = Co, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, (6), 1587-1589.
31. Anderson, J. S., Constitution of the polyacids. *Nature* **1937**, 140, 850.
32. Evans, H. T., The crystal structure of ammonium and potassium molybdotellurates. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1291-1292.
33. Evans Jr., H. T., The molecular structure of the hexamolybdotellurate ion in the crystal complex with telluric acid, (NH₄)₆[TeMo₆O₂₄].Te(OH)₆.7H₂O. *Acta. Cryst.* **1974**, B30, 2095-2100.
34. Lindqvist, I., *Arkiv Kemi* **1952**, 5, 247.
35. Heravi, M. M.; Zadsirjan, V.; Bakhtiari, K.; Oskooie, H. A.; Bamoharram, F. F., Green and reusable heteropolyacid catalyzed oxidation of benzylic, allylic and aliphatic to carbonyl compounds. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 315-318.
36. Tan, H.; Chen, W.; Li, Y.-G.; Liu, D.; Chen, L.; Wang, E., A series of pure inorganic eight-connected self-catenated network based on Silverton-type polyoxometalate. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 465-470.
37. Ohlin, C. A.; Villa, E. M.; Fettinger, J. C.; Casey, W. H., The [Ti₁₂Nb₆O₄₄]¹⁰⁻ ion - a new type of polyoxometalate structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5634-5636.
38. Godin, B.; Vaissermann, J.; Herson, P.; Ruhlmann, L.; Verdager, M.; Gouzerh, P., Coordination chemistry of the hexavacant tungstophosphate [H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻: synthesis and characterization of iron(III) complexes derived from the unprecedented {P₂W₁₄O₅₄} fragment. *Chem. Commun.* **2005**, 5624-5626.
39. Mal, S. S.; Kortz, U., The wheel-shaped Cu₂₀ tungstophosphate [Cu₂₀Cl(OH)₂₄(H₂O)₁₂(P₈W₄₈O₁₈₄)]²⁵⁻ ion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3777-3780.
40. Gouzerh, P.; Che, M., From Scheele and Berzelius to Müller - Polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches. *L'actualité chimique* **2006**, 298.
41. Müller, A.; Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Bögge, H.; Peters, F.; Plass, W.; Diemann, E.; Dillinger, S.; Nonnenbruch, F.; Randerath, M.; Menke, C., [Mo₁₅₄(NO)₁₄O₄₂₀(OH)₂₈(H₂O)₇₀]^{(25+/-5)-}: a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24 000. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, (19), 2122-2124.
42. 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.* **1999**, 37, (24), 3360-3363.
43. 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 [(MoO₃)₁₇₆(H₂O)₈₀H₃₂]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, (9), 1220-1223.
44. Kozhevnikov, I. V., Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 171-198.
45. Pope, M. T., *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag ed.; 1983.
46. Papaconstantinou, E., Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 1-31.
47. Sadakane, M.; Steckhan, E., Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 219-237.
48. Nomiya, K.; Sugie, Y.; Amimoto, K.; Miwa, M., Charge-transfer absorption spectra of some tungsten(VI) and molybdenum(VI) polyoxoanions. *Polyhedron* **1987**, 6, (3), 519-524.
49. Dong, S.; Xi, X.; Tian, M., Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropoly anion. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 385, (2), 227-233.
50. Keita, B.; Nadjo, L., Electrocatalysis by electrodeposited heteropolyanions and isopolyanions. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 227, 265-270.

51. Keita, B.; Benaïssa, M.; Nadjo, L.; Contant, R., Dioxygen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substituted heteropolyanions. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 663-668.
52. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Reduction and recovery of metals from aqueous solutions with polyoxometallates. *New J. Chem.* **2001**, 25, 361-33.
53. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, (11), 1911-1914.
54. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction and recovery of copper by polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, (24), 5355-5362.
55. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction-recovery of silver using polyoxometalates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 42, 305-315.
56. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Selective photocatalytic reduction-recovery of palladium using polyoxometallates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 52, 41-48.
57. Gkika, E.; Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, (11), 4242-4248.
58. Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles. *C. R. Chimie* **2006**, 9, 851-857.
59. Troupis, A.; Gkika, E.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: naphthol blue back. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, 188, 272-278.
60. Troupis, A.; Triantis, T. M.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of acid orange 7 by polyoxometalates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 86, 98-107.
61. Texier, I.; Giannotti, C.; Malato, S.; Richter, C.; Delaire, J., Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catal. Today* **1999**, 54, 297-307.
62. Texier, I.; Giannotti, C.; Malato, S.; Richter, C.; Ouazzani, J.; Delaire, J., Potential applications of solar reactions photocatalysed by the decatungstate anion. *J. Chim. Phys.* **1999**, 96, 430-436.
63. Texier, I.; Ouazzani, J.; Delaire, J.; Giannotti, C., Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts : TiO₂ and Na₄W₁₀O₃₂. *Tetrahedron* **1999**, 55, 3401-3412.
64. Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E., Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by PW₁₂O₄₀³⁻. The case of 2,4,6-trichlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, (10), 2024-2028.
65. Hiskia, A.; Ecke, M.; Troupis, A.; Kokorakis, A.; Hennig, H.; Papaconstantinou, E., Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, (11), 2358-2364.
66. Antonaraki, S.; Androulaki, E.; Dimotikali, D.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H₂O₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 191-197.
67. Neumann, R.; Lissel, M., Aromatization of hydrocarbons by oxidative dehydrogenation catalyzed by the mixed addenda heteropoly acid H₅PMo₁₀V₂O₄₀. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, (19), 4607-4610.
68. Kozhevnikov, I. V., PMo_{12-n}V_nO₄₀⁽³⁺ⁿ⁾⁻ heteropolyanions as catalysts for aerobic oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 117, 151-158.
69. Harrup, M. K.; Hill, C. L., Polyoxometalate catalysis of the aerobic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, (24), 5448-5455.
70. Pavlova, S. N.; Kuznetsova, L. I.; Matveev, K. I.; Sazonov, V. A.; Popovskii, V. V.; Zhizhina, E. G.; Fenelonov, V. B.; Gavrilov, V. Y., Characteristics of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation obtained by supporting palladium and heteropolyacid on silica gel. *Kinet. Katal.* **1987**, 28, (2), 373-379.
71. Misono, M.; Nojiri, N., Recent progress in catalytic technology in Japan. *Appl. Catal.* **1990**, 64, 1-30.
72. Hu, C. W.; Hashimoto, M.; Okuhara, T.; Misono, M., Catalysis by heteropoly compounds. XXII. Reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid-phase. Effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom. *J. Catal.* **1993**, 143, (2), 437-448.
73. Izumi, Y.; Ogawa, M.; Urabe, K., Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, 132, 127-140.
74. Osakai, T.; Himeno, S.; Saito, A.; Katano, H., A voltammetric phosphate sensor based on heteropolyanion formation at the nitrobenzene/water interface. *Electroanal.* **1993**, 5, (3), 275.
75. Svec, V.; Mikulaj, V.; Hanzel, R., Precipitation separation of lead and calcium, strontium, barium from acidic solutions using crown ether and tungstosilicic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 208, (2), 487-497.
76. Stockert, J. C.; Blanco, J.; Ferrer, J. M.; Trigoso, C.; Tato, A.; Del Castillo, P.; Gomez, A.; Testillano, P.; Risueno, M. C., Tungsten and molybdenum heteropolyacids as staining and contrasting agents: reactivity with epoxyresin-embedded cell and tissue structures. *Acta. Histochem.* **1989**, 86, (2), 151-158.

77. Warnick, G. R.; Mayfield, C.; Benderson, J.; Chen, J. S.; Albers, J. J., HDL cholesterol quantitation by phosphotungstate-Mg²⁺ and by dextran sulfate-Mn²⁺-polyethylene glycol precipitation, both with enzymic cholesterol assay compared with the lipid research method. *Am. J. Clin. Pathol.* **1982**, 78, (5), 718-723.
78. Lowry, O. H.; Rosebrough, N. J.; Farr, A. L.; Randall, R. J., Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* **1951**, 193, 265-275.
79. Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F., Polyoxometalates in medicine. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 327-357.
80. Hasenknopf, B., Polyoxometalates: introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications. *Front. Biosci.* **2005**, 10, 275-287.
81. 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.
82. Yamase, T., Polyoxometalates for molecular devices: antitumor activity and luminescence. *Mol. Eng.* **1993**, 3, 241-262.
83. Herve, M.; Sinoussi-Barre, F.; Chermann, J. C.; Herve, G.; Jasmin, C., Correlation between structure of polyoxotungstates and their inhibitory activity on polymerases. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, 116, (1), 222-229.
84. Kim, G.-S.; Judd, D. A.; Hill, C. L.; Schinazi, R. F., Synthesis, characterization, and biological activity of a new potent class of anti-HIV agents, the peroxoniobium-substituted heteropolytungstates. *J. Med. Chem.* **1994**, 37, (6), 816-820.
85. Moskovitz, B. L., Clinical trial of tolerance of HPA-23 in patients with acquired immune deficiency syndrome. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1988**, 32, (9), 1300-1303.
86. Wang, X.; Liu, J.; Pope, M. T., New polyoxometalate/starch nanomaterial: synthesis, characterization and antitumoral activity. *Dalton Trans.* **2003**, 957-960.
87. Wang, X.; Li, F.; Liu, S.; Pope, M. T., New liposome-encapsulated-polyoxometalates: synthesis and antitumoral activity. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 452-457.
88. Weinstock, I. A.; Atalla, R. H.; Reiner, R. S.; Moen, M. A.; Hammel, K. E.; Houtman, C. J.; Hill, C. L.; Harrup, M. K., A new environmentally benign technology for transforming wood pulp into paper. Engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 116, 59-84.
89. Yamase, T., Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 307-325.
90. Yamase, T.; Ikawa, T.; Kokado, H.; Inoue, E., Photochromism of dimethylammonium molybdate. *Chem. Lett.* **1973**, 615-616.
91. Tell, B.; Wagner, S., Electrochromic cells based on phosphotungstic acid. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, 33, (9), 837-838.
92. Soret, S. L., *Compt. Rend.* **1883**, 97, 1267.
93. Gouterman, M., Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-163.
94. Gouterman, M., *The porphyrins*. Academic Press ed.; 1978; Vol. III.1. Optical spectra and electronic structure of porphyrins and related rings
95. Longuet-Higgins, H. C.; Rector, C. W.; Platt, J. R., Molecular orbital calculations on porphine and tetrahydroporphine. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, (9), 1174-1181.
96. Lee, L. K.; Sabeill, N. H.; LeBreton, P. R., Theoretical characterization of phthalocyanine, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and porphyrin electronic spectra. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, (20), 3926-3931.
97. Fuhrhop, J.-H.; Kadish, K. M.; Davis, D. G., The redox behavior of metallo octaethylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, (16), 5140-5147.
98. Woldberg, A.; Manassen, J., Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (10), 2982-2991.
99. Fajer, J.; Borg, D. C.; Forman, A.; Dolphin, D.; Felton, R. H., π -cation radicals and dications of metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, (11), 3451-3459.
100. Clack, D. W.; Hush, N. S., Successive one-electron reduction potentials of porphyrins and metal porphyrins in dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, (19), 4238-4242.
101. Felton, R. H.; Linschitz, H., Polarographic reduction of porphyrins and electron spin resonance of porphyrin anions. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, (6), 1113-1116.
102. Giraudeau, A. Effets de β -substitutions sur la réactivité redox de porphyrines. Thèse à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1978.
103. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., *The porphyrin handbook*. Academic Press ed.; 2000; Vol. 6. Applications: past, present and future.
104. Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S., Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, (4), 1032-1033.

105. Groves, J. T.; Myers, R. S., Catalytic asymmetric epoxydations with chiral iron porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, (18), 5791-5796.
106. Groves, J. T.; Viski, P., Asymmetric hydroxylation by a chiral iron porphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, (22), 8537-8538.
107. Meunier, B., Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.* **1992**, 92, (6), 1411-1456.
108. Bochot, C.; Bartoli, J.-F.; Frapart, Y.; Dansette, P. M.; Mansuy, D.; Battioni, P., Synthesis and spectroscopic, electrochemical, and catalytic properties of a new manganese porphyrin bearing four positive charges close to the metal. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 263, 200-205.
109. Tabata, M.; Nakajima, K.; Nyarko, E., Metalloporphyrin mediated DNA cleavage by a low concentration of HaeIII restriction enzyme. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 78, 383-389.
110. Wagner, R. W.; Lindsey, J. S., A molecular photonic wire. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (21), 9759-9760.
111. Hayes, R. T.; Wasielewski, M. R.; Gosztola, D., Ultrafast photoswitched charge transmission through the bridge molecule in a donor-bridge-acceptor system. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (23), 5563-5567.
112. James, D. A.; Swamy, N.; Paz, N.; Hanson, R. N.; Ray, R., Synthesis and estrogen receptor binding affinity of a porphyrin-estradiol conjugate for targeted photodynamic therapy of cancer. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, 9, 2379-2384.
113. Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Brückner, C., Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4151-4202.
114. Figge, F. H. J.; Weiland, G. S.; Manganiello, L. O. J., Cancer detection and therapy. Affinity of neoplastic, embryonic, and traumatized tissues for porphyrins and metalloporphyrins. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1948**, 68, 640-641.
115. Dougherty, T. J.; Potter, W. R.; Weishaupt, K. R., The structure of the active component of hematoporphyrin derivative. *Prog. Clin. Biol. Res.* **1984**, 170, 301-314.
116. Aiken III, J. D.; Finke, R. G., A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 145, 1-44.
117. Narayanan, R.; El-Sayed, M. A., Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (26), 12663-12676.
118. Rivas, L.; Sanchez-Cortes, S.; Garcia-Ramos, J. V.; Morcillo, G., Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor. *Langmuir* **2001**, 17, (3), 574-577.
119. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.
120. Gole, A.; Murphy, C. J., Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed. *Chem. Mater.* **2004**, 16, (19), 3633-3640.
121. Zhang, G.; Keita, B.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Miserque, F.; Nadjo, L., Green chemistry-type one-step synthesis of silver nanostructures based on Mo^V-Mo^{VI} mixed-valence polyoxometalates. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5821-5823.
122. Yin, H.; Yamamoto, T.; Wada, Y.; Yanagida, S., Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 83, 66-70.
123. Starowicz, M.; Stypula, B.; Banas, J., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 227-230.
124. Reetz, M. T.; Helbig, W., Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (16), 7401-7402.
125. Yu, Y.-Y.; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C., Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, (34), 6661-6664.
126. Chang, S.-S.; Shih, C.-W.; Chen, C.-D.; Lai, W.-C.; Wang, C. R. C., The shape transition of gold nanorods. *Langmuir* **1999**, 15, (3), 701-709.
127. Nagata, Y.; Watanabe, Y.; Fujita, S.; Dohmaru, T.; Taniguchi, S., Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.* **1992**, 21, (1620-1622).
128. Fujimoto, T.; Terauchi, S.-y.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W., Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chem. Mater.* **2001**, 13, (3), 1057-1060.
129. Okitsu, K.; Teo, B. M.; Ashokkumar, M.; Grieser, F., Controlled growth of sonochemically synthesized gold seed particles in aqueous solutions containing surfactants. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 667-670.
130. Henglein, A., The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (a γ -radiolysis study). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, 81, 556-561.
131. Tausch-Treml, R.; Henglein, A.; Lilie, J., Reactivity of silver atoms in aqueous solution. II. A pulse radiolysis study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1335-1343.
132. Henglein, A.; Giersig, M., Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (44), 9533-9539.

133. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Delcourt, M.-O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New J. Chem.* **1998**, 1239-1255.
134. Belloni, J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. Application to catalysis. *Catal. Today* **2006**, 113, 141-156.
135. Ohtani, B.; Kakimoto, M.; Miyadzu, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T., Effect of surface-adsorbed 2-propanol on the photocatalytic reduction of silver and/or nitrate ions in acidic TiO₂ suspension. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5773-5777.
136. Ohtani, B.; Nishimoto, S.-i., Effect of surface adsorptions of aliphatic alcohols and silver ion on the photocatalytic activity of TiO₂ suspended in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (4), 920-926.
137. Prairie, M. R.; Evans, L. R.; Stange, B. M.; Martinez, S. L., An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, (9), 1776-1782.
138. Huang, M.; Tso, E.; Datye, A. K.; Prairie, M. R.; Stange, B. M., Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, (10), 3084-3088.
139. Litter, M. L., Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, 23, 89-114.
140. Fox, M. A.; Dulay, M. T., Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, 93, (1), 341-357.
141. Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (51), 13669-13679.
142. Thompson, T. L.; Yates Jr., J. T., Surface science studies of the photoactivation of TiO₂-new photochemical processes. *Chem. Rev.* **2006**, 106, (10), 4428-4453.
143. Chen, X.; Lou, Y.; Samia, A. C. S.; Burda, C.; Gole, J. L., Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, (1), 41-49.
144. Kowalska, E.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C.; Hupka, J.; Belloni, J., Modification of titanium dioxide with platinum ions clusters: application in photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, (4), 1124-1131.
145. Mostafavi, M.; Marignier, J. L.; Amblard, J.; Belloni, J., Nucleation dynamics of silver aggregates simulation of photographic development processes. *Radiat. Phys. Chem.* **1989**, 34, (4), 605-617.

CHAPITRE 2

PHOTORÉDUCTION DE CATIONS MÉTALLIQUES PAR LES POLYOXOMÉTALLATES DE TYPE DAWSON

Chapitre 2

Photoréduction de cations métalliques par les polyoxométallates de type Dawson

Introduction	55
I. Photoréduction des POM de type Dawson	57
1) Photoréduction de α -[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	57
a) <i>Observations expérimentales</i>	57
b) <i>Mécanisme proposé</i>	59
2) Photoréduction de $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻ et de $\alpha\alpha\beta\alpha$ - [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	60
3) Photoréduction de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na ₂ Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	62
II. Photoréduction d'ions Ag^I par les POM de type Dawson	63
1) Photoréduction d'ions Ag ⁺ par α -[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	64
a) <i>Photoréduction en l'absence de dioxygène</i>	64
α) <i>Observations expérimentales</i>	64
β) <i>Proposition d'un mécanisme</i>	66
b) <i>Photoréduction en deux étapes</i>	68
2) Photoréduction d'ions Ag ⁺ par $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻ et par $\alpha\alpha\beta\alpha$ - [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	70
a) <i>Photoréduction en l'absence de dioxygène</i>	70
b) <i>Photoréduction en présence de dioxygène</i>	75
3) Photoréduction en l'absence de dioxygène des ions Ag ⁺ par $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - [Na ₂ Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	76
III. Photoréduction d'autres ions métalliques	77
1) Photoréduction d'ions Au ^{III}	77
a) <i>Observations</i>	77
b) <i>Interprétation</i>	79
2) Photoréduction d'ions Pd ^{II} et Pt ^{IV}	80
Conclusion	82
Références bibliographiques relatives au chapitre 2	84

Introduction

Durant ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de développer des méthodes efficaces permettant la réduction de cations métalliques. En effet, la formation d'agrégats métalliques, facilement récupérables, peut paraître une bonne alternative dans le domaine environnemental pour le traitement des eaux polluées par la présence de métaux lourds.

La réduction de cations métalliques peut être effectuée par différentes méthodes physico-chimiques, en particulier par électrochimie,^{1,2} sonolyse,³⁻⁵ radiolyse,⁶⁻¹⁰ ou encore photocatalyse,¹¹⁻¹⁵ comme cela a été présenté dans le chapitre précédent. Ce chapitre est consacré aux travaux effectués durant ma thèse concernant la réduction photocatalytique de cations métalliques par l'utilisation de POM.

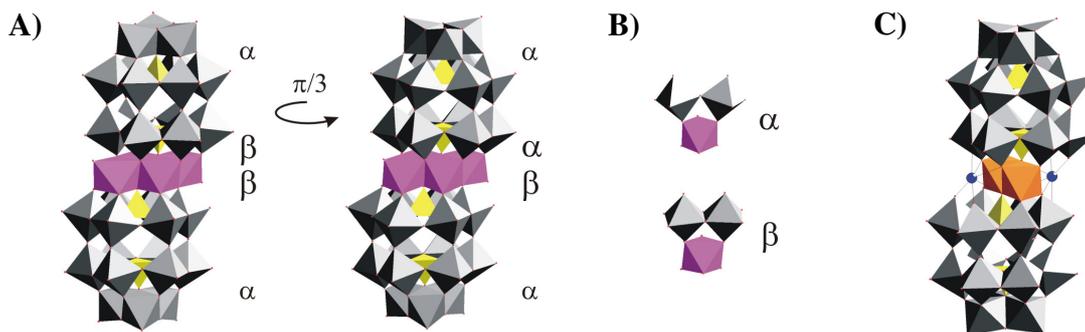
Commençons par un bref historique des travaux relatant les propriétés de photoréactivité des POM. C'est en 1916 que M. Rindl évoqua pour la première fois la photosensibilité de POM de type phosphotungstique en présence d'un agent réducteur.¹⁶ Néanmoins, la nature du produit photoréduit demeura pendant longtemps un sujet à discussion. Dans le but de déterminer les degrés de réduction des POM photoréduits, des agents oxydants tel que le dioxygène ou des cations métalliques ont été utilisés. C'est ainsi qu'en 1952, L. Chalkley utilisa du nitrate d'argent afin de réoxyder l'hétéropolyacide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ préalablement réduit par irradiation lumineuse : il observa une précipitation d'argent suite à la réduction des ions Ag^+ par le POM photoréduit.¹⁷ Il s'agit du premier exemple reporté dans la littérature concernant la réduction d'un cation métallique par un POM. Mais ce n'est qu'à partir du début des années 2000 que l'utilisation des POM pour l'obtention de nanoparticules métalliques a été étudiée plus profondément, notamment avec les travaux de E. Papaconstantinou *et al.*¹⁸⁻²¹ En effet, ils montrèrent que des polyanions de type Keggin tels que $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ ou $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ou de type Dawson tel que $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$, réduits par photoexcitation dans l'UV-visible et en présence d'ions métalliques tels que Ag^I , Au^{III} , Pd^{II} ou Pt^{IV} , conduisent à la formation de nanoparticules métalliques. Dans de tels

systèmes, l'excitation des POM au niveau de leur bande à transfert de charges située dans l'UV conduit à leur réduction lorsqu'ils sont en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons tel que le propan-2-ol. Les POM ainsi photoréduits vont alors permettre la réduction des cations métalliques présents dans le milieu.

Dans ce contexte, il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés photocatalytiques des composés sandwich de type Dawson. En effet, ces derniers peuvent échanger un nombre d'électrons plus important que les POM étudiés jusqu'à présent dans la littérature pour des applications photocatalytiques, mais diffèrent également du fait de leur charge et de leur taille plus grandes. Cette étude a débuté précédemment au laboratoire au cours de la thèse de C. Costa-Coquelard.^{22,23} Ses travaux ont ainsi permis de mettre en évidence l'activité photocatalytique de certains POM de type Dawson vis-à-vis de la réduction de cations Ag^+ . Les ions Ag^+ ont été choisis comme modèle pour la photoréduction des cations métalliques, car ils ne mettent en jeu qu'un seul électron, facilitant ainsi la compréhension des mécanismes intervenant dans les processus de réduction. Mais les sels d'argent peuvent également être considérés comme polluants puisqu'ils présentent des effets toxiques, causant notamment des dommages sur les systèmes biologiques du fait de leur activité bactéricide, ou étant à l'origine, chez l'homme, d'une maladie cutanée, l'argyrie. De plus, des sels d'argent peuvent être présents dans les eaux de rejets de certaines industries (joaillerie...), d'où l'intérêt de développer des techniques permettant la récupération de l'argent dissous dans les eaux.¹⁵

Au cours de ma thèse, je me suis principalement intéressée à l'étude de deux isomères du POM sandwich Dawson possédant quatre atomes de cobalt au niveau du cluster central : $\alpha\beta\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $\alpha\alpha\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$. Ces isomères diffèrent donc au niveau des connexions entre les ions métalliques Co^{II} et les sous-unités trivacantes $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ (Figure 2. 1. A). Un troisième POM sandwich Dawson a ensuite été utilisé : le dérivé bimétallique à base de fer $\alpha\alpha\alpha\alpha\text{-}[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ (Figure 2. 1. B).

Dans ce chapitre seront présentés dans un premier temps les résultats obtenus sur la photoréduction en milieu aqueux de ces trois POM sandwiches de type Dawson. Puis leur activité catalytique vis-à-vis de la réduction de cations Ag^+ sera étudiée et comparée à celle du composé précurseur $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ déjà étudié par C. Costa-Coquelard au cours de sa thèse. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'activité photocatalytique de ces POM sandwiches vis-à-vis de la réduction d'autres cations métalliques tels que Au^{III} , Pd^{II} et Pt^{IV} .



I. Photoreduction des POM de type Dawson

Afin de comprendre par la suite les mécanismes engendrés au cours des processus de photocatalyse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la photoreduction des POM Dawson en l'absence de cations métalliques. Le suivi de la réaction est effectué par spectroscopie d'absorption UV-visible.

1) Photoreduction de α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻

Malgré une bonne connaissance du processus de photoreduction du composé précurseur α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻,²² il nous a paru intéressant de reprendre dans un premier temps l'étude de ce POM, dans des conditions expérimentales identiques à celles que nous avons choisies par la suite pour les composés sandwiches, et ce afin de pouvoir effectuer une meilleure comparaison des résultats.

a) *Observations expérimentales*

Une solution aqueuse à pH naturel (pH 5,5 environ) et désoxygénée contenant $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de α -K₆[P₂W₁₈O₆₂] et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol (soit 1% en volume) est irradiée par de la lumière UV-visible. La solution se colore alors progressivement en bleu, caractérisant l'accumulation de POM à l'état réduit dans le milieu (bande d'intervale).

La Figure 2. 2. A montre l'évolution du spectre d'absorption au cours de l'irradiation. Avant irradiation (spectre bleu), seule est présente la bande à transfert de charges du POM

($O(2p) \xrightarrow{h\nu} W(5d)$) située dans le proche UV (< 380 nm). Par contre, au cours de l'irradiation, le spectre fait apparaître progressivement une large bande d'absorption dans le visible, entre 500 et 800 nm. Cette bande est attribuée à des transferts de charges au sein des atomes de tungstène dans l'espèce réduite ($W^V-O-W^{VI} \xrightarrow{h\nu} W^{VI}-O-W^V$), et est responsable de la couleur bleue de la solution. L'augmentation d'intensité de cette bande d'intervalle dans le visible est accompagnée d'une diminution d'intensité des bandes à transfert de charges situées dans le proche UV. Par ailleurs, le décalage vers les petites longueurs d'onde du maximum de la bande d'intervalle au cours de l'irradiation (de plus de 900 nm à 587 nm) indique que la réduction du POM se fait de manière graduelle, conformément aux travaux de E. Papaconstantinou et M. T. Pope.^{24,25} L'allure de l'évolution temporelle de l'absorbance à deux longueurs d'onde données, l'une dans l'UV (300 nm) et l'autre dans le visible (590 nm), faisant apparaître des paliers (Figure 2. 2. B), confirme que la réduction du POM se fait en plusieurs étapes successives. De plus, le fait que la réduction du POM commence instantanément dès le début de l'irradiation, sans temps de latence, suggère que la première réduction est monoélectronique, conformément à l'étude électrochimique en milieu aqueux à pH 5,5 de α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ dont le cycle voltampérométrique fait apparaître, dans le domaine cathodique, six vagues réversibles monoélectroniques (chapitre 1, Figure 1. 15. A), correspondant à des réductions successives des atomes de tungstène ($W^{VI} \rightarrow W^V$).

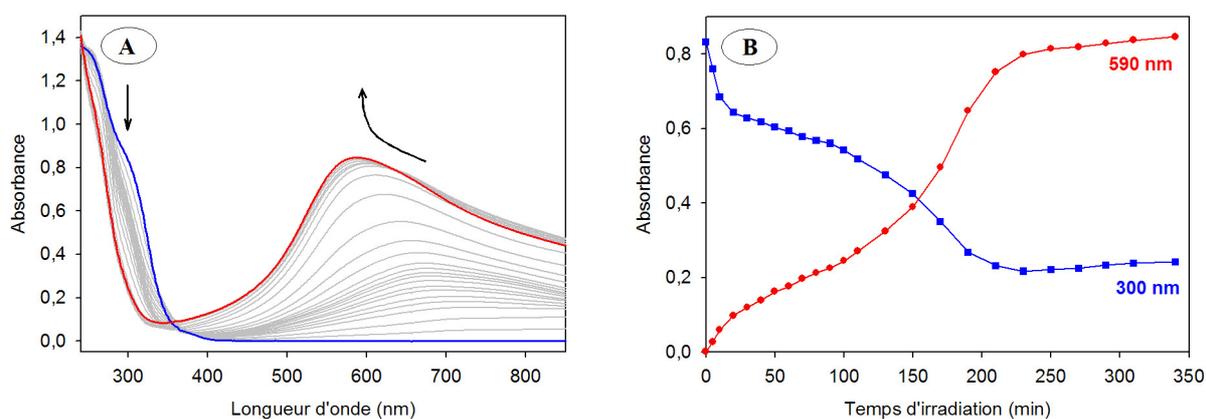


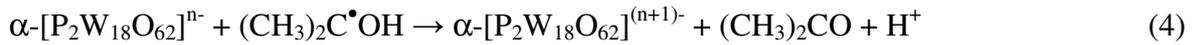
Figure 2. 2. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $2,5 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de α -K₆[P₂W₁₈O₆₂] et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 300 nm et 590 nm. Parcours optique : 1 cm.

Après environ 5 h d'irradiation, le spectre n'évolue plus (spectre rouge). Le coefficient d'absorption molaire du POM réduit est alors estimé à 35600 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 587 nm.

Après arrêt de l'irradiation, aucune évolution du spectre n'est observée durant 20 h environ, montrant que le POM réduit est stable en l'absence de dioxygène. Cependant, lorsque la cellule est ouverte, la solution se décolore progressivement en quelques heures et le spectre initial du POM non réduit est retrouvé. Il y a donc réoxydation du POM en présence de dioxygène, ce qui est en accord avec les précédents travaux de E. Papaconstantinou *et al.*²⁶ Par ailleurs, la même expérience a été menée en présence de dioxygène, mais dans ce cas, aucune photoréduction du POM n'a été observée, les couples redox O₂/H₂O et O₂/H₂O₂ possédant des potentiels redox supérieurs au premier potentiel de réduction du POM (Figure 2. 3).

b) Mécanisme proposé

De telles études de photoréduction de POM en présence de propan-2-ol ont déjà été reportées dans la littérature par différentes équipes^{25,27-29} qui ont décrit le mécanisme comme suit : l'irradiation du POM au niveau de sa bande de transfert de charges conduit à la formation d'un état excité fortement oxydant qui oxyde le propan-2-ol en radical alcool puis en acétone :



Au cours de la photoréduction du POM, il y a donc formation de protons, mais ces derniers ne semblent pas permettre la réoxydation du POM réduit, malgré le fait que, d'après les potentiels redox, cette réaction soit possible thermodynamiquement à partir du POM réduit au moins au niveau de la quatrième vague monoélectronique (Figure 2. 3). Ces protons formés peuvent néanmoins protoner le POM, ce qui peut affecter ses potentiels redox.

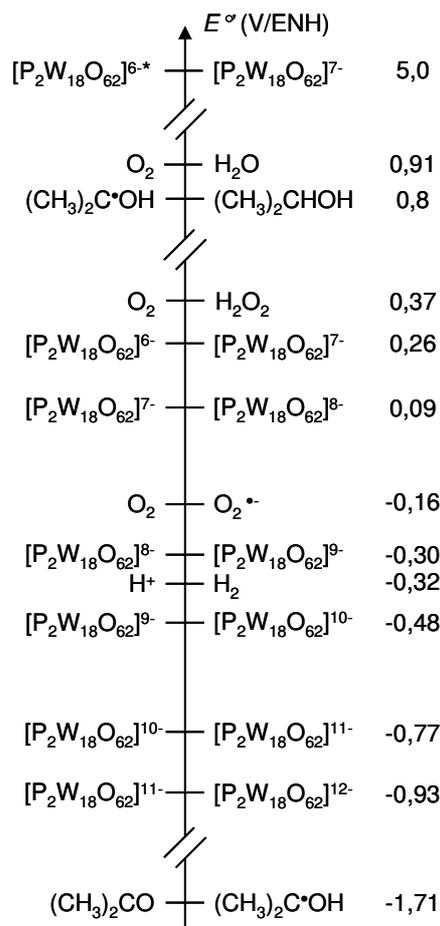


Figure 2. 3. Échelle des potentiels redox standard apparents des différents couples du POM de type Dawson α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (obtenus par voltampérométrie cyclique en milieu Na_2SO_4 ($\nu = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux), et potentiel redox du POM excité estimé à partir de la formule $E_{POM^*/POM_{red}} = E_{POM^*/POM_{red}} + \Delta E_{S_0-S_1}$), du propan-2-ol (d'après réf. ^{30,31}), du dioxygène (d'après réf. ^{32,33}) et des protons, par rapport à l'ENH, à pH 5,5 et pour des pressions en H_2 et O_2 de 1 bar.

2) Photoréduction de $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ et de $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$

La photoréduction des deux isomères du sandwich Dawson tétranucléaire à base de cobalt a été étudiée de manière similaire : une solution aqueuse à pH naturel et désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\alpha\beta\beta\alpha$ - $Na_{16}[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ (noté $\beta\beta$ - $\{Co_4P_4W_{30}\}$) ou de $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $Na_{16}[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]$ (noté $\alpha\beta$ - $\{Co_4P_4W_{30}\}$) et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol est soumise à une irradiation par de la lumière UV-visible. Les changements observés au cours de l'irradiation sont comparables à ceux observés dans le cas de α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. En effet, la solution se colore progressivement en bleu, tandis que les spectres d'absorption (Figure 2. 4. A et C) font apparaître une diminution d'intensité en dessous de 380 nm ainsi

que l'apparition d'une nouvelle bande autour de 570 nm, caractérisant la réduction des POM. L'irradiation est alors arrêtée lorsque les spectres d'absorption n'évoluent plus, soit après environ 24 h. Là encore, le décalage vers les petites longueurs d'onde du maximum de la bande d'intervallance située dans le visible, au cours de l'irradiation, caractérise une réduction multiélectronique s'effectuant par étapes. Cependant, contrairement au cas de α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, la réduction des POM sandwiches ne s'initie qu'après une période d'induction de l'ordre de 5 à 6 h (Figure 2. 4. B et D), indiquant que leur première réduction visible sur le spectre est polyélectronique.

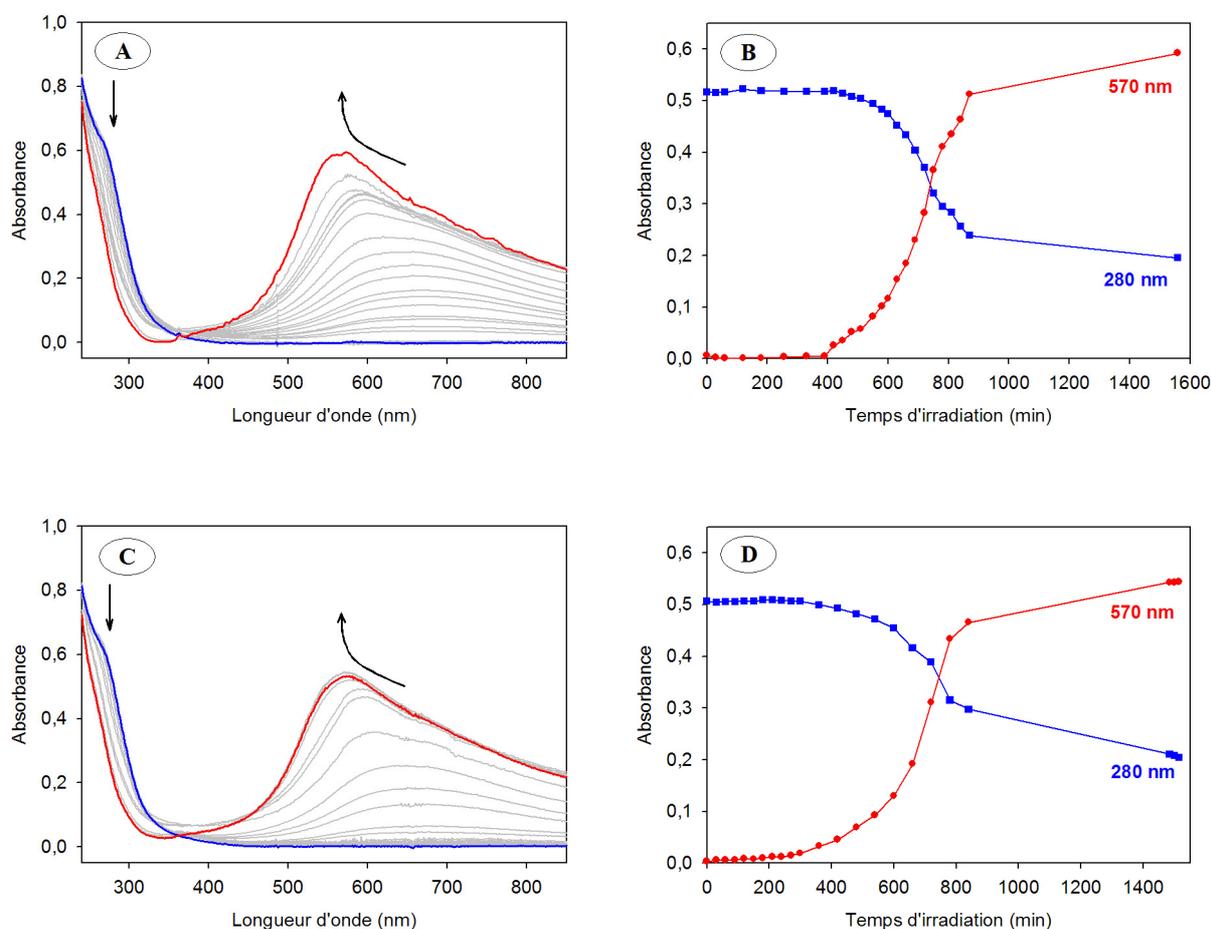


Figure 2. 4. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant 8×10^{-6} mol.L⁻¹ de $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀} et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 280 nm et 570 nm dans le cas de $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}. C) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation d'une solution aqueuse désoxygénée contenant 8×10^{-6} mol.L⁻¹ de $\alpha\beta$ -{Co₄P₄W₃₀} et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol. D) Évolution temporelle de l'absorbance à 280 nm et 570 nm dans le cas de $\alpha\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}. Parcours optique : 1 cm.

En ce qui concerne la vitesse de photoréduction, aucune différence notable n'est observée entre les deux isomères. Par ailleurs, ils possèdent des caractéristiques

électrochimiques et spectroscopiques semblables (Tableau 2. 1). Il est à noter que les coefficients d'absorption molaire de ces deux composés sandwichs réduits sont de l'ordre de 70000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 570 nm, soit environ le double de celui déterminé précédemment pour le composé α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, ce qui se justifie par la présence de deux sous-unités phosphotungstiques {P₂W₁₅}, et par un nombre d'électrons échangés double suite à la réduction totale de ces POM (6 électrons pour α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ et 12 électrons pour chacun des deux POM sandwichs).

POM	Réduction Fe ^{III} /Fe ^{II} (V/ENH)	1 ^{ère} vague de réduction W ^{VI} /W ^V (V/ENH)	2 ^{ème} vague de réduction W ^{VI} /W ^V (V/ENH)	3 ^{ème} vague de réduction W ^{VI} /W ^V (V/ENH)	λ_{\max} du POM réduit en fin d'irradiation (nm)	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ en fin d'irradiation (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
$\beta\beta$ -{Co ₄ P ₄ W ₃₀ }		-0,20 (4e ⁻)	-0,40 (4e ⁻)	-0,59 (2e ⁻) -0,68 (2e ⁻)	573	74500
$\alpha\beta$ -{Co ₄ P ₄ W ₃₀ }		-0,23 (4e ⁻)	-0,43 (4e ⁻)	-0,66 (4e ⁻)	571	67900
$\alpha\alpha$ -{Na ₂ Fe ₂ P ₄ W ₃₀ }	0,18 (1e ⁻) 0,08 (1e ⁻)	-0,11 (2e ⁻) -0,17 (2e ⁻)	-0,29 (4e ⁻)	-0,52 (4e ⁻)	561	73400

Tableau 2. 1. Données électrochimiques (potentiels de demi-vague et, entre parenthèses, nombre d'électrons échangés ; d'après réf. ^{34,35}) relatives aux POM sandwichs $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}, $\alpha\beta$ -{Co₄P₄W₃₀} (à pH 3,5) et $\alpha\alpha$ -{Na₂Fe₂P₄W₃₀} (à pH 2,5) obtenues par voltampérométrie cyclique en milieu Na₂SO₄/H₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ ($\nu = 20$ mV.s⁻¹ ; électrode : carbone vitreux) et données spectroscopiques relatives aux POM réduits obtenues suite aux expériences de photoréduction.

Après arrêt de l'irradiation, les deux POM réduits sont stables durant 20 h en l'absence de dioxygène. Par contre, dès que la cellule est ouverte à l'air, les POM se réoxydent rapidement. Là encore, aucune photoréduction des POM n'est observée lorsque l'expérience est menée en présence de dioxygène.

3) Photoréduction de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻

Un dernier POM sandwich de type Dawson a été étudié. Le choix s'est porté sur un composé à base de fer, $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na₂Fe₂(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ (noté $\alpha\alpha$ -{Na₂Fe₂P₄W₃₀}), les ions Fe^{III} étant eux-mêmes réductibles en deux étapes monoélectroniques (Tableau 2. 1). L'expérience a été menée dans les mêmes conditions de concentration que pour les deux POM sandwich Dawson à base de cobalt.

La Figure 2. 5. A représente l'évolution du spectre d'absorption au cours de l'irradiation. La couleur bleue observée ainsi que l'évolution spectrale sont semblables à ce qui a déjà été obtenu dans les cas présentés précédemment.

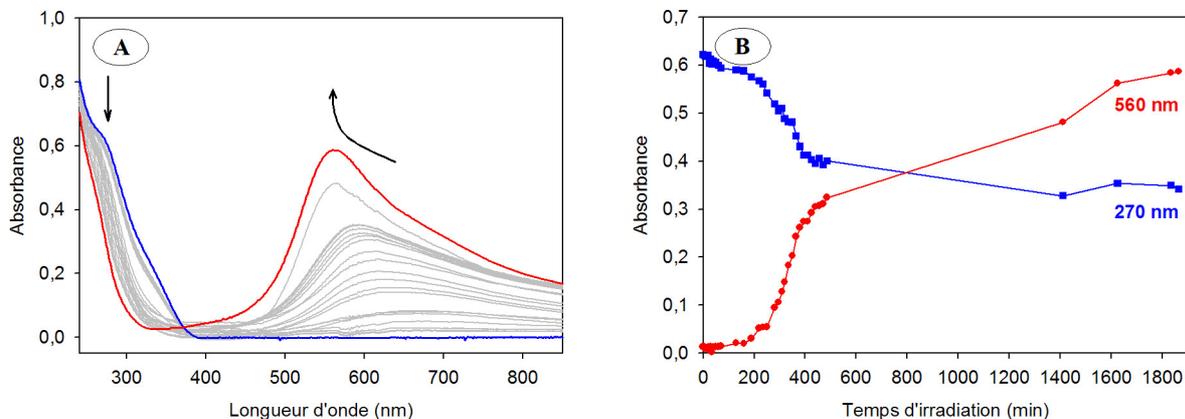


Figure 2. 5. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 270 nm et 560 nm. Parcours optique : 1 cm.

En comparaison avec les composés sandwichs à base de cobalt, la période d'induction à partir de laquelle la réduction peut être observée est plus courte (environ 3 h) (Figure 2. 5. B). Par contre, comme ce POM sandwich possède également deux sous-unités phosphotungstiques $\{\text{P}_2\text{W}_{15}\}$, le coefficient d'absorption molaire du composé réduit est du même ordre de grandeur (Tableau 2. 1).

II. Photoréduction d'ions Ag^{I} par les POM de type Dawson

Ces mêmes hétéropolyanions ont été irradiés par la suite en présence d'ions Ag^+ afin de mettre en évidence leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la photoréduction de cations métalliques.

Toutes les expériences, sauf indication contraire, ont été effectuées selon le même protocole opératoire : des solutions aqueuses à pH naturel contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de POM, $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol et $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 (soit 16 équivalents d'ions Ag^+ par rapport au POM) sont préparées, puis, après désoxygénation, irradiées par de la lumière UV-visible comme précédemment.

1) Photoréduction d'ions Ag^+ par $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

a) *Photoréduction en l'absence de dioxygène*

α) Observations expérimentales

Avant irradiation, nous pouvons remarquer tout d'abord que l'ajout du sel d'argent à la solution de POM se traduit par une augmentation de l'ordre de 10% de l'absorbance au niveau de la bande à transfert de charges O–W du POM (Figure 2. 6. A). Cela caractérise sans doute une complexation des ions Ag^+ au POM mettant en jeu des interactions électrostatiques.

La solution se colore ensuite progressivement en jaune au cours de l'irradiation, caractérisant la formation d'agrégats d'argent provenant de la réduction des ions Ag^+ . De plus, les spectres d'absorption mesurés au cours de l'irradiation font apparaître une nouvelle bande autour de 400 nm (Figure 2. 6. B). Cette bande correspond à la bande de plasmon caractéristique de nanoparticules d'argent. En 1908, G. Mie calcula de manière théorique les spectres d'absorption de particules métalliques de taille inférieure à la longueur d'onde, par résolution des équations de Maxwell obtenues suite à l'absorption et la diffusion de rayonnements électromagnétiques par ces nanoparticules.³⁶ Dans notre cas, la bande de plasmon étant très fine et symétrique, les nanoparticules formées sont, d'après cette théorie de Mie, petites et sphériques, avec une distribution homogène en taille.³⁷ Cette prédiction a été vérifiée par microscopie électronique en transmission (Figure 2. 6. E), les particules obtenues variant de 20 à 40 nm de diamètre. Après 80 min d'irradiation environ commence à apparaître entre 550 et 650 nm la bande d'absorption du POM réduit (Figure 2. 6. B), tandis que la solution se colore alors progressivement en bleu.

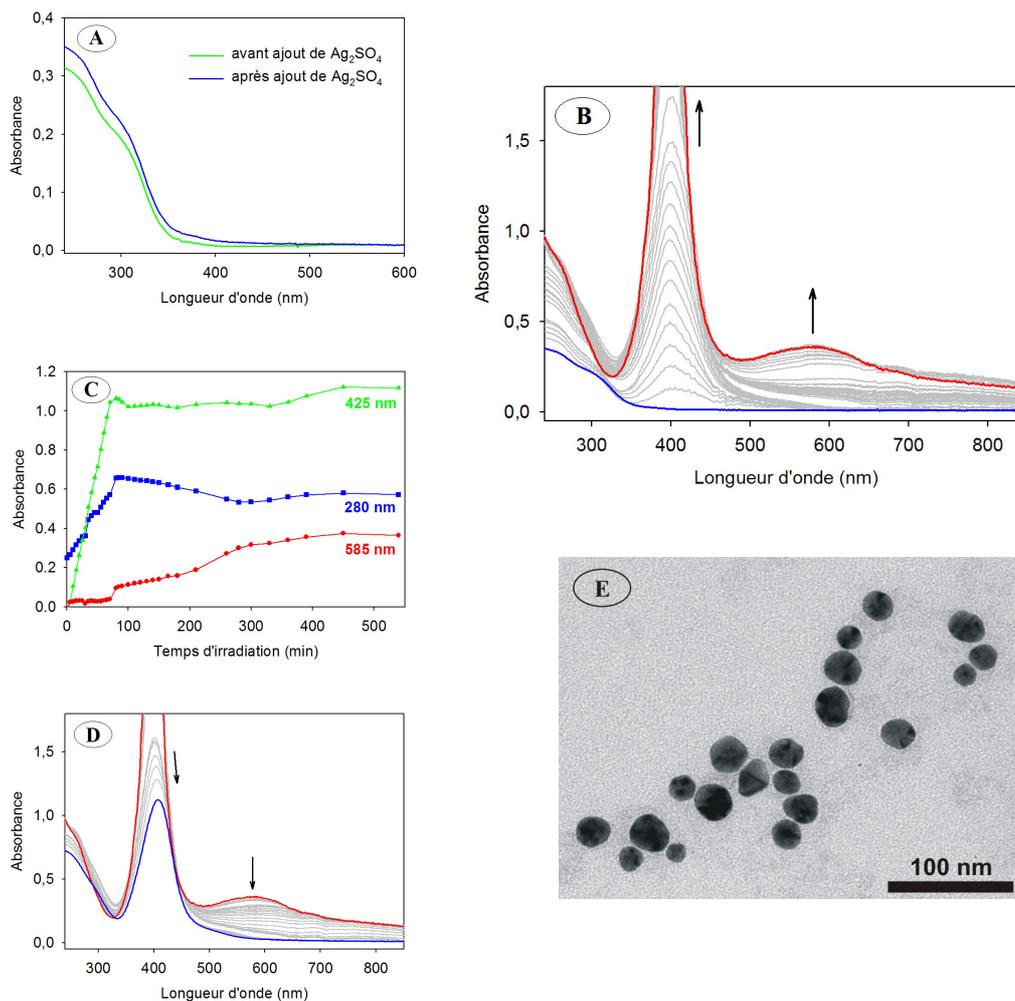


Figure 2. 6. A) Effet, sur les spectres d'absorption UV-visible, de l'ajout de $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 à une solution aqueuse contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$. B) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désaérée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$, $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. C) Évolution temporelle de l'absorbance à 280, 425 et 585 nm. D) Évolution des spectres d'absorption UV-visible durant 10 jours après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm. E) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

L'évolution temporelle de l'absorbance à 425 nm, sur le côté de la bande de plasmon, montre que la réduction des ions Ag^+ est complète après 80 min d'irradiation. L'absorbance à 585 nm, au niveau de la bande d'intervalence du POM réduit, commence à augmenter à partir de ce moment-là, et ce jusqu'à environ 350 min (Figure 2. 6. C). L'absorbance à 280 nm, au niveau de la bande de transfert de charges du POM, augmente également pendant les premières 80 min d'irradiation. Puis, cette bande du POM dans l'UV diminue en intensité, de manière concomitante à la réduction du POM.

À partir du profil cinétique à 425 nm, la vitesse de réduction de l'argent est estimée à $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Cette vitesse est plus faible de deux ordres de grandeur que celle

reportée par E. Papaconstantinou *et al.* ($1,25 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) dans le cas de l'utilisation de $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.¹⁹ Néanmoins, les conditions de concentrations sont différentes : présence de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol et concentrations en POM et en ions Ag^+ plus importantes, dans un rapport $[\text{Ag}^+] / [\text{POM}]$ d'environ 2,9 ($7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de POM et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d' AgNO_3) (alors que dans notre cas, le rapport $[\text{Ag}^+] / [\text{POM}]$ vaut 16).

Après arrêt de l'irradiation, la cellule est ouverte, permettant la réoxygénation de la solution. La bande d'intervallence du POM réduit disparaît alors très rapidement, montrant ainsi sa réoxydation. La bande de plasmon diminue également en intensité (Figure 2. 6. D), caractérisant la réoxydation partielle des nanoparticules d'argent. Cette réoxydation rapide des nanoparticules d'argent formées s'explique par leur petite taille, entraînant des valeurs de potentiels redox faibles pour ces particules.

β) Proposition d'un mécanisme

Le mécanisme de réduction des ions Ag^+ par les POM de type Dawson a déjà été proposé par C. Costa-Coquelard dans sa thèse.²² Il est cependant rappelé dans la suite de ce chapitre.

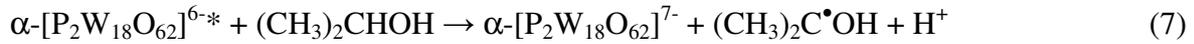
Le fait que la réduction de l'argent commence instantanément avec le début de l'irradiation sans période d'induction, et que le POM réduit n'apparaît qu'à la fin de la réduction des ions Ag^+ , laisse à supposer que la réaction se fait à partir du POM réduit de manière monoélectronique. Cependant, quel que soit le degré de réduction du POM, la réduction des ions Ag^+ par le POM réduit n'est pas favorable thermodynamiquement, étant donnée la valeur du potentiel redox du couple Ag^+/Ag^0 (-1,75 V/ENH). En effet, même si E. Papaconstantinou *et al.* utilisent le fait que l'argent massif possède un potentiel redox (0,80 V/ENH) supérieur à celui des POM étudiés afin d'expliquer la réduction des ions argent par les POM,¹⁹ il nous semble plus approprié de considérer les propriétés redox des agrégats métalliques, qui ont été présentées dans le chapitre précédent.

Trois hypothèses peuvent alors être envisagées afin d'expliquer la réduction des ions Ag^+ .

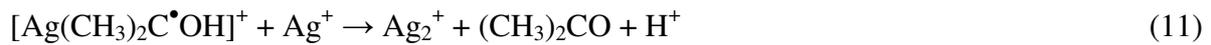
- Tout d'abord, nous avons évoqué précédemment la possible complexation des ions Ag^+ au POM, ce qui peut entraîner une modification du potentiel redox du couple Ag^+/Ag^0 . Cependant, des études de réduction de complexes d'argent par voie radiolytique ont toujours

montré un abaissement du potentiel redox du couple $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^0$ lorsque le cation métallique est complexé à divers ligands tels que CN^- , NH_3 , Cl^- , ou encore l'EDTA.³⁸⁻⁴¹ Ceci rendrait par conséquent encore plus défavorable la réduction des ions Ag^{I} par le POM. Néanmoins, dans aucun de ces complexes, le ligand ne fait office également de réducteur, comme c'est le cas pour le complexe des ions Ag^+ avec le POM.

- Ensuite, il n'est pas exclu que la réduction des ions Ag^+ se fasse par l'intermédiaire des POM réduits dans un état excité, d'autant plus qu'un composé à l'état excité est toujours meilleur réducteur que lorsqu'il est à l'état fondamental. Ainsi, la photoréduction des ions Ag^+ se ferait selon le mécanisme suivant :



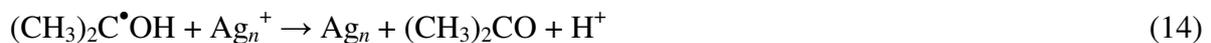
- Comme dernière hypothèse, nous pouvons envisager une complexation entre les ions Ag^+ et le radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\bullet}\text{OH}$ généré suite à la photoréduction du POM, comme cela a été proposé par A. Henglein *et al.* dans le cas d'expériences de radiolyse.^{6,7} En considérant cette hypothèse-ci, le mécanisme de photoréduction des ions Ag^+ peut être écrit comme suit :



De plus, la complexation des ions Ag^+ avec le radical alcool peut également entraîner une modification du potentiel redox des ions Ag^+ , rendant possible leur réduction par le POM :



Par ailleurs, comme le potentiel redox des clusters d'argent augmente avec leur nucléarité, pour des clusters d'une certaine nucléarité ($n \geq 15$), la réduction directe de ces clusters par le POM réduit ou par le radical alcool devient thermodynamiquement favorable :



Le choix du propan-2-ol en tant que donneur sacrificiel d'électrons s'explique par le fait qu'il s'oxyde, *via* un intermédiaire radical alcool, en acétone, composé qui permet de s'affranchir de réactions parasites qui auraient pu être initiées par des produits d'oxydation issus d'autres composés organiques.

Il est néanmoins à noter que les différents raisonnements effectués pour expliquer la réduction des ions Ag^+ ont été faits à partir des potentiels standard apparents, mais en réalité, il faudrait tenir compte des concentrations en POM qui influent également sur les valeurs des potentiels redox.

b) *Photoréduction en deux étapes*

E. Papaconstantinou *et al.* ont montré qu'il était possible d'effectuer la réduction de cations métalliques en procédant par deux étapes successives : photoréduction du POM en présence de propan-2-ol, puis ajout du sel métallique dans un second temps.⁴² Dans ce cas, le mécanisme intervenant dans la seconde étape, lors de la réduction des ions Ag^+ , ne peut en aucun cas mettre en jeu des espèces de courtes durées de vie tels que les états excités du POM ou le radical alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$. Par conséquent, seul le premier mécanisme présenté précédemment (celui impliquant une modification du potentiel redox des cations Ag^+ du fait de leur complexation avec le POM) serait possible. Nous avons donc envisagé de procéder de même pour le POM Dawson $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ pour tenter une discrimination entre les différents mécanismes proposés.

Ainsi, 4 mL d'une solution aqueuse à pH naturel et désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol sont soumis à une irradiation par de la lumière UV-visible, jusqu'à l'obtention du POM totalement photoréduit (comme dans le cas du paragraphe I 1). Après arrêt de l'irradiation, cette solution devenue bleue est ensuite ajoutée, par canule et sous atmosphère d'argon, à 500 μL d'une solution aqueuse à pH naturel de Ag_2SO_4 à $5,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit, comme dans le cas précédent, 16 équivalents d'ions Ag^+ par rapport au POM). La solution de POM photoréduit, initialement bleue, devient instantanément jaune, montrant la réduction des ions Ag^+ . Ceci est confirmé par les spectres d'absorption (Figure 2. 7) : l'ajout du sel d'argent conduit d'une part à la disparition de la bande à transfert de charges dans le visible correspondant au POM réduit et d'autre part à l'apparition d'un bande de plasmon autour de 400 nm caractérisant la présence de nanoparticules d'argent. Cependant, alors que les concentrations sont identiques à celles

utilisées précédemment, la bande de plasmon est nettement moins intense, montrant que la réduction des ions Ag^+ n'est pas totale. En effet, contrairement au système en une étape pour lequel le même POM peut effectuer plusieurs cycles catalytiques, dans ce cas présent de photoréduction en deux étapes, le POM photoréduit même totalement ne peut transférer aux ions Ag^+ que 6 électrons au maximum. Étant donné que nous avons 16 équivalents d'ions Ag^+ par rapport au POM, cela peut donc conduire au plus à une réduction de 37,5% des cations métalliques.

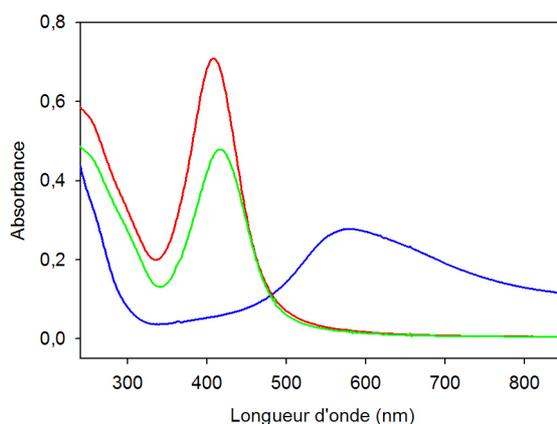


Figure 2. 7. (—) Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol après 12 h d'irradiation lumineuse. (—) Spectre d'absorption UV-visible de la solution irradiée précédente après ajout de 8 équivalents de Ag_2SO_4 . (—) Spectre d'absorption UV-visible mesuré 10 jours après. Parcours optique : 1 cm.

Ainsi, afin d'expliquer la formation de nanoparticules d'argent par cette voie en deux étapes, il est donc obligatoirement nécessaire d'envisager une modification du potentiel redox du couple Ag^1/Ag^0 du fait d'une complexation au POM, puisque les mécanismes proposés faisant intervenir les états excités du POM ou le radical alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ ne peuvent pas être envisageables dans ce cas. Ce potentiel doit alors être au moins supérieur à $-0,93 \text{ V/ENH}$ (correspondant au potentiel redox du couple $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{11-}/\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{12-}$) pour que la réaction se fasse à partir du POM six fois réduit. En effet, la réduction des ions Ag^+ est effectuée dans ce cas par ajout d'une solution de POM photoréduit totalement, contrairement au cas précédent de photoréduction pour lequel nous avons émis l'hypothèse que la réduction de l'argent s'initiait à partir du POM réduit de manière monoélectronique. Par ailleurs, cette différence au niveau du degré de réduction du POM entraîne nécessairement des différences dans les réactions mises en jeu, et, par conséquent, il est difficile de conclure de manière

certaine quant au mécanisme réactionnel intervenant au cours du processus de formation en une étape des nanoparticules d'argent en présence de POM.

De plus, cette seconde voie de photoréduction des ions Ag^+ , non catalytique et moins facile à mettre en œuvre d'un point de vue expérimental car nécessite de rester sous atmosphère inerte afin d'éviter la réoxydation du POM lors de l'ajout du sel d'argent, est peu intéressante pour notre étude. Par ailleurs, les nanoparticules formées ne sont également pas stables, comme en témoigne le spectre d'absorption de la solution mesuré 10 jours après leur formation (Figure 2. 7).

2) Photoréduction d'ions Ag^+ par $\alpha\beta\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et par $\alpha\alpha\beta\alpha\text{-}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$

a) *Photoréduction en l'absence de dioxygène*

L'activité des deux isomères du POM sandwich tétranucléaire à base de cobalt vis-à-vis de la photoréduction des ions Ag^+ a été étudiée de la même manière que le POM $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

Là encore, l'ajout des ions Ag^+ à la solution de POM entraîne une augmentation de l'absorbance au niveau de la bande à transfert de charges O–W du POM, de l'ordre de 20% cette fois (Figure 2. 8. A et Figure 2. 9. A), soit une augmentation double par rapport à celle observée dans le cas de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, ce qui peut s'expliquer par la présence des deux sous-unités $\{\text{P}_2\text{W}_{15}\}$.

Au cours de l'irradiation, la coloration des solutions en jaune et l'apparition d'une bande de plasmon autour de 400 nm (Figure 2. 8. B et Figure 2. 9. B) indiquent la formation de nanoparticules d'argent. Pour les deux isomères de $\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, la bande de plasmon est plus large, plus diffuse à grandes longueurs d'onde et moins symétrique que dans le cas de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, caractérisant des nanoparticules de forme moins sphérique et possédant une distribution plus hétérogène en taille, avec notamment la formation d'agrégats de plus grande taille.⁴³ Cependant, la bande de plasmon obtenue dans le cas de l'isomère $\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ est de forme intermédiaire aux deux POM $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$. Le coefficient d'absorption molaire au maximum de la bande de plasmon est, quant à lui, quasi identique

pour les deux isomères, de l'ordre de $5400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, donc nettement plus faible que dans le cas de $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

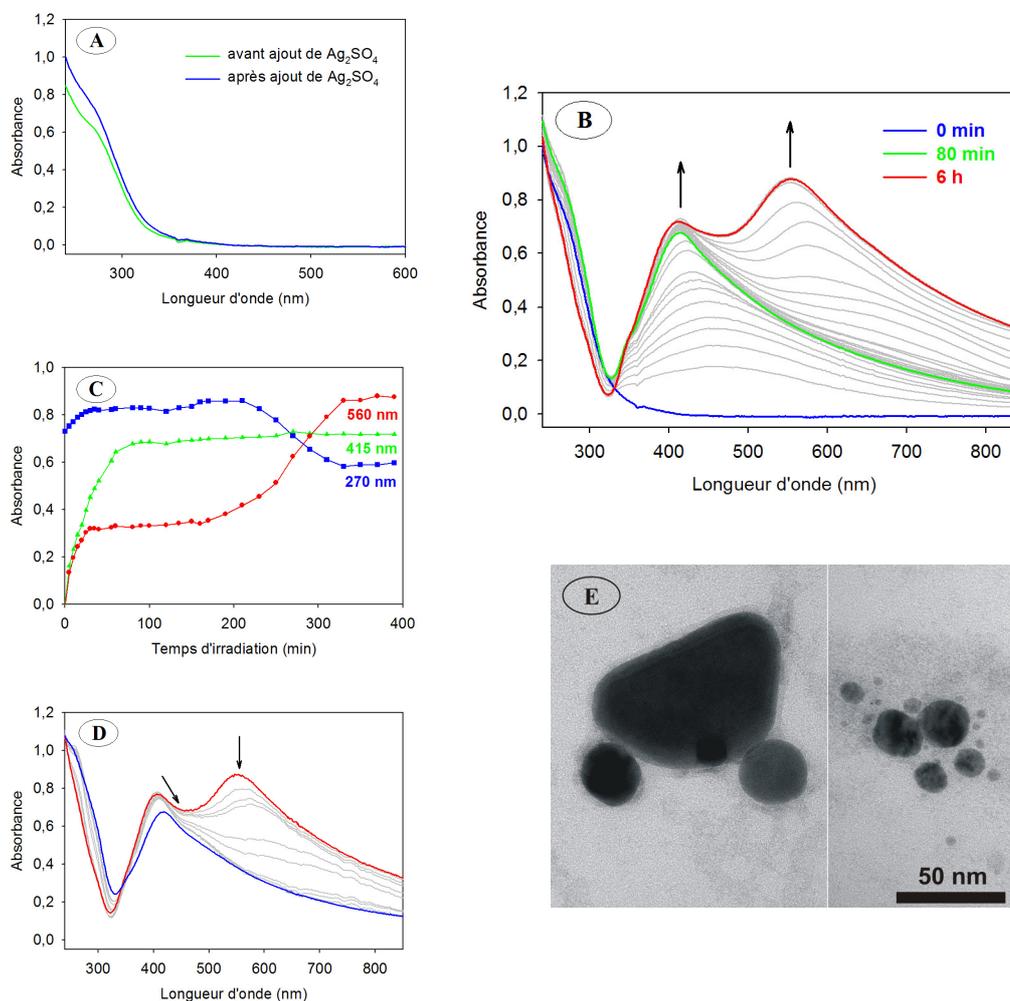


Figure 2. 8. A) Effet, sur les spectres d'absorption UV-visible, de l'ajout de $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 à une solution aqueuse contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$. B) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol. C) Évolution temporelle de l'absorbance à 270, 400 et 560 nm. D) Évolution des spectres d'absorption UV-visible durant 5 jours après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm. E) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

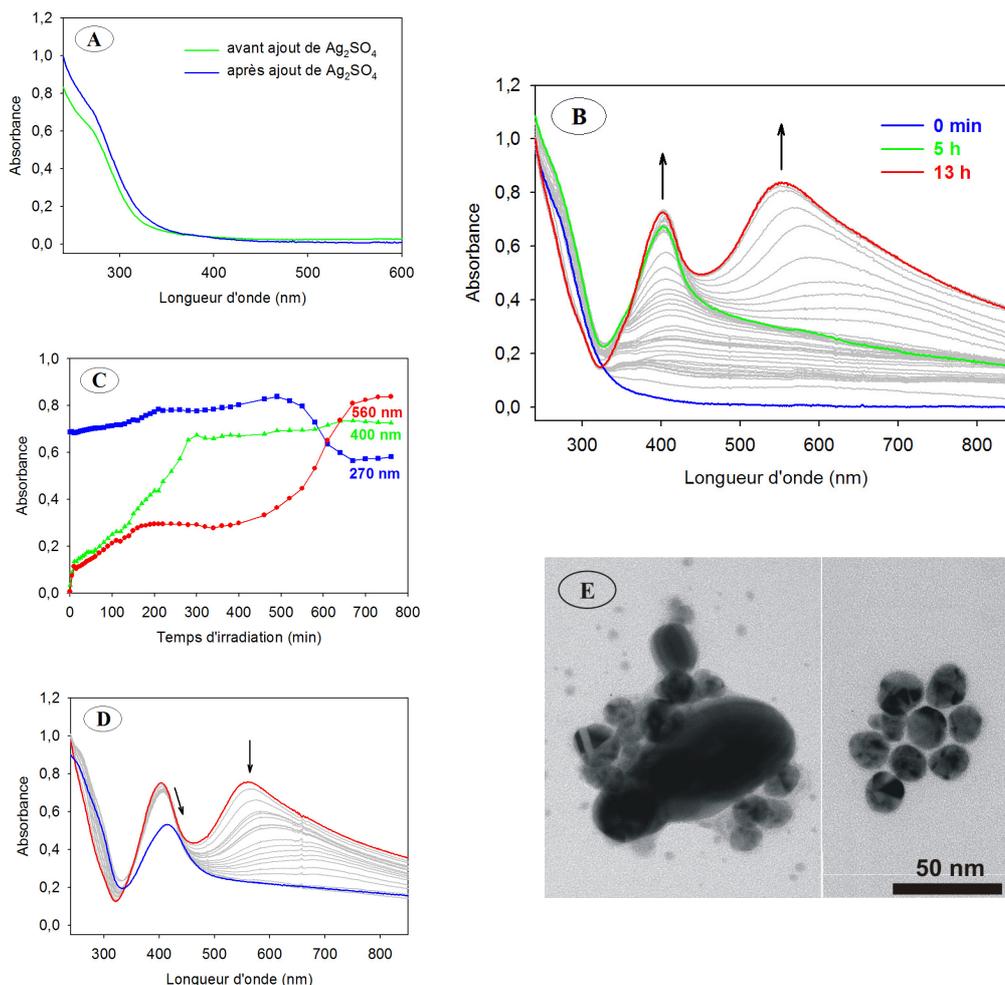


Figure 2. 9. A) Effet, sur les spectres d'absorption UV-visible, de l'ajout de $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 à une solution aqueuse contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$. B) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. C) Évolution temporelle de l'absorbance à 270, 415 et 560 nm. D) Évolution des spectres d'absorption UV-visible durant 5 jours après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm. E) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

L'évolution temporelle de l'absorbance à différentes longueurs d'onde pour chacun des deux isomères est présentée Figure 2. 8. C et Figure 2. 9. C. Comme précédemment, la réduction des ions Ag^+ commence instantanément dès le début de l'irradiation, comme en témoigne l'augmentation de l'absorbance vers 400 nm, au niveau de la bande de plasmon. Cependant, dans le cas de l'isomère symétrique $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, la bande de plasmon cesse de croître après 80 min d'irradiation, indiquant la réduction totale des ions Ag^+ , tandis que dans le cas de l'isomère antisymétrique $\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, la réduction totale des ions Ag^+ nécessite 300 min d'irradiation. Les vitesses moyennes de réduction des ions Ag^+ sont alors estimées à $1,6 \times 10^{-6}$ et $4,3 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et $\alpha\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$

respectivement. Ainsi, l'isomère symétrique apparaît plus efficace que l'isomère antisymétrique vis-à-vis de la photoréduction des ions Ag^+ . Cependant, les deux POM ne présentent pas de différences notables au niveau de leurs potentiels redox (Tableau 2. 1). Cela montre l'influence de la structure et de la symétrie des POM sur la cinétique de la réaction de formation des nanoparticules d'argent, qui peut s'expliquer par des modifications énergétiques et orbitales pour chacun des deux isomères entraînant des différences au niveau de la distribution électronique, mais aussi par des effets géométriques entraînant des changements au niveau de l'approche et de la complexation des ions Ag^+ avec le POM. Néanmoins, la vitesse obtenue avec le composé sandwich symétrique est comparable à celle déterminée avec le POM $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, bien que le nombre d'électrons échangés soit plus important pour le composé sandwich.

Le profil temporel de l'absorbance à 560 nm fait également apparaître une augmentation de l'absorbance dès le début de l'irradiation, correspondant à une bande diffuse au niveau du pied de la bande de plasmon. Dans les deux cas, l'absorbance à cette longueur d'onde atteint un palier lorsque la bande de plasmon atteint environ la moitié de son absorbance finale. Puis environ 150 min après l'arrêt de la croissance de la bande de plasmon, l'absorbance à 560 nm augmente à nouveau, ce qui correspond cette fois à l'apparition de la bande d'intervallence caractérisant l'accumulation de POM à l'état réduit dans le milieu, caractérisé également par un virement au bleu de la couleur de la solution et une diminution de la bande de transfert de charges du POM située dans l'UV (vers 270 nm).

Comme dans le cas de $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, les différents mécanismes pour expliquer la photoréduction des ions Ag^+ peuvent être proposés, même s'il est toujours difficile d'en avancer un avec certitude.

Après arrêt de l'irradiation, la cellule est ouverte, et donc par conséquent la solution réoxygénée à l'air. La solution perd sa couleur bleue et la bande d'absorption du POM réduit disparaît alors en quelques minutes, caractérisant la réoxydation rapide du POM en présence de dioxygène. La bande de plasmon, quant à elle, diminue légèrement et se décale vers les grandes longueurs d'onde (Figure 2. 8. D et Figure 2. 9. D), indiquant une légère réoxydation des nanoparticules les plus petites. En effet, en dessous d'une certaine nucléarité, leur réoxydation par le dioxygène devient favorable thermodynamiquement.

Les nanoparticules d'argent formées ont également été observées par microscopie électronique en transmission. Les clichés de microscopie obtenus font apparaître des nanoparticules de tailles très hétérogènes, entre 10 et 100 nm (Figure 2. 8. E et Figure 2. 9. E). Les formes des nanoparticules sont également très variées, avec certes de nombreuses particules sphériques, mais également des particules plus allongées, ou encore de forme triangulaire ou hexagonale. Le fait que les particules soient stables et ne s'agrègent pas entre elles malgré l'absence de surfactant dans le milieu peut s'expliquer par le rôle stabilisateur du POM. En effet, il a été montré que les ions SO_4^{2-} ne stabilisent pas les agrégats d'argent, mais accélèrent au contraire leur coalescence.⁴⁴ Par ailleurs, les nanoparticules figurant sur les clichés de microscopie sont entourées d'un halot plus clair, d'épaisseur environ 2 nm (Figure 2. 10), qui pourrait correspondre à une couche de POM entourant l'agrégat d'argent, les POM sandwichs ayant en effet une taille d'environ 2 nm.⁴⁵ Ainsi, les 16 charges négatives des POM sandwichs entourant les nanoparticules d'argent empêcheraient leur agrégation entre elles, comme ce qui a déjà été suggéré pour d'autres POM dans la littérature.^{42,46-49}

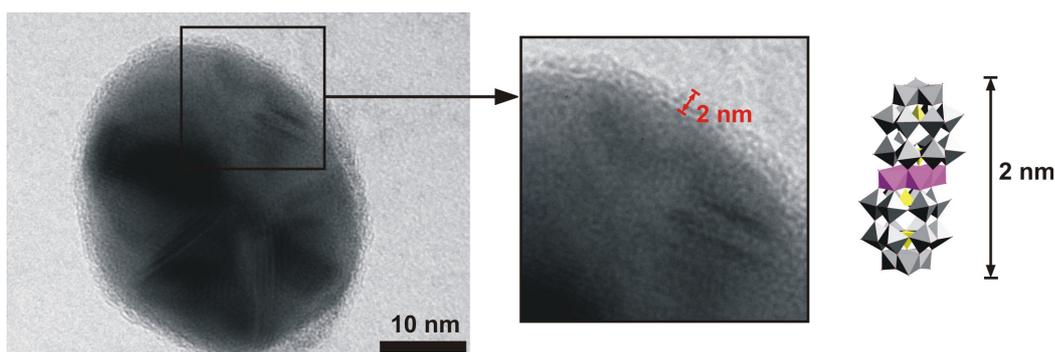


Figure 2. 10. Cliché de microscopie électronique montrant tout autour d'une nanoparticule d'argent un halot de plus faible contraste attribué à une couche de POM sandwich de type Dawson entourant la nanoparticule.

Une étude menée récemment par I. A. Weinstock *et al.* a permis de confirmer que les POM avaient cette tendance à enrober les nanoparticules d'argent.⁵⁰ Pour cela, ils ont effectué dans un premier temps une synthèse de nanoparticules d'argent par simple réduction chimique en présence de citrate. Dans ce cas, les ions citrate possèdent un double rôle, à la fois agent réducteur de cations métalliques et agent stabilisant des nanoparticules formées. Les nanoparticules ainsi obtenues apparaissent alors avec des contours nets sur les clichés de microscopie électronique, les ions citrate organiques n'y étant pas visibles. Cependant, dans un second temps, l'ajout de $\alpha\text{-K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ à la solution de nanoparticules précédemment formées entraîne un échange des anions servant de surfactants, les POM apparaissant à la surface des nanoparticules sur les clichés de microscopie.

b) Photoréduction en présence de dioxygène

Nous avons ensuite essayé de limiter les contraintes expérimentales, en particulier, nous avons voulu tester l'activité photocatalytique des POM sandwichs en présence de dioxygène. Ainsi, nous avons choisi pour cette étude l'isomère qui a donné les meilleurs résultats en milieu désoxygéné, c'est-à-dire le composé symétrique $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$.

Comme précédemment, la formation des nanoparticules d'argent est mise en évidence par l'apparition d'une bande de plasmon autour de 400 nm (Figure 2. 11. A). Celle-ci est de forme similaire à celle obtenue en conditions anaérobies, caractérisant une distribution inhomogène en forme et en taille, ce qui est confirmé par les clichés de microscopie électronique en transmission (Figure 2. 11. C).

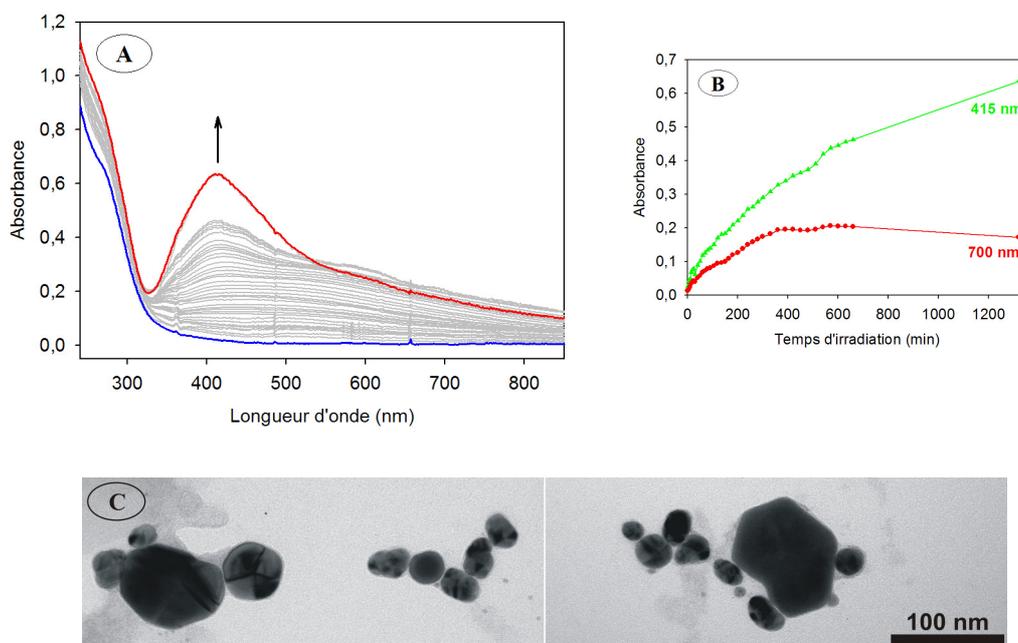


Figure 2. 11. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse aérée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 415 et 700 nm. Parcours optique : 1 cm. C) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

Cependant, la différence majeure à noter entre les expériences menées en conditions anaérobie et aérobie est d'ordre cinétique. En effet, en présence de dioxygène, la vitesse moyenne de réduction des ions Ag^+ , déduite du profil temporel de l'absorbance à 415 nm (Figure 2. 11. B), est estimée à environ $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, soit un ordre de grandeur de moins qu'en l'absence de dioxygène ($1,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$). Cette diminution de la vitesse de réduction des ions Ag^+ en présence de dioxygène s'explique par la

présence de réactions parasites. D'une part, le POM peut réduire le dioxygène, ce qui conduit à la formation de $O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} puis H_2O_2 . Ces réactions entrent par conséquent en compétition avec la réduction des ions Ag^+ .^{26,51,52} D'autre part, le dioxygène peut oxyder les agrégats d'argent les plus petits au cours de leur processus de formation. En effet, dans la mesure où le potentiel redox des agrégats d'argent diminue lorsque leur nucléarité diminue, en dessous d'une certaine taille, leur potentiel est suffisamment bas pour pouvoir être réduits par le dioxygène. La réoxydation des petits agrégats entre alors en compétition avec leur croissance par coalescence.

3) Photoréduction en l'absence de dioxygène des ions Ag^+ par $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - $[Na_2Fe_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$

La Figure 2. 12 montre les résultats obtenus dans le cas de l'utilisation du POM $\alpha\alpha$ - $\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}$.

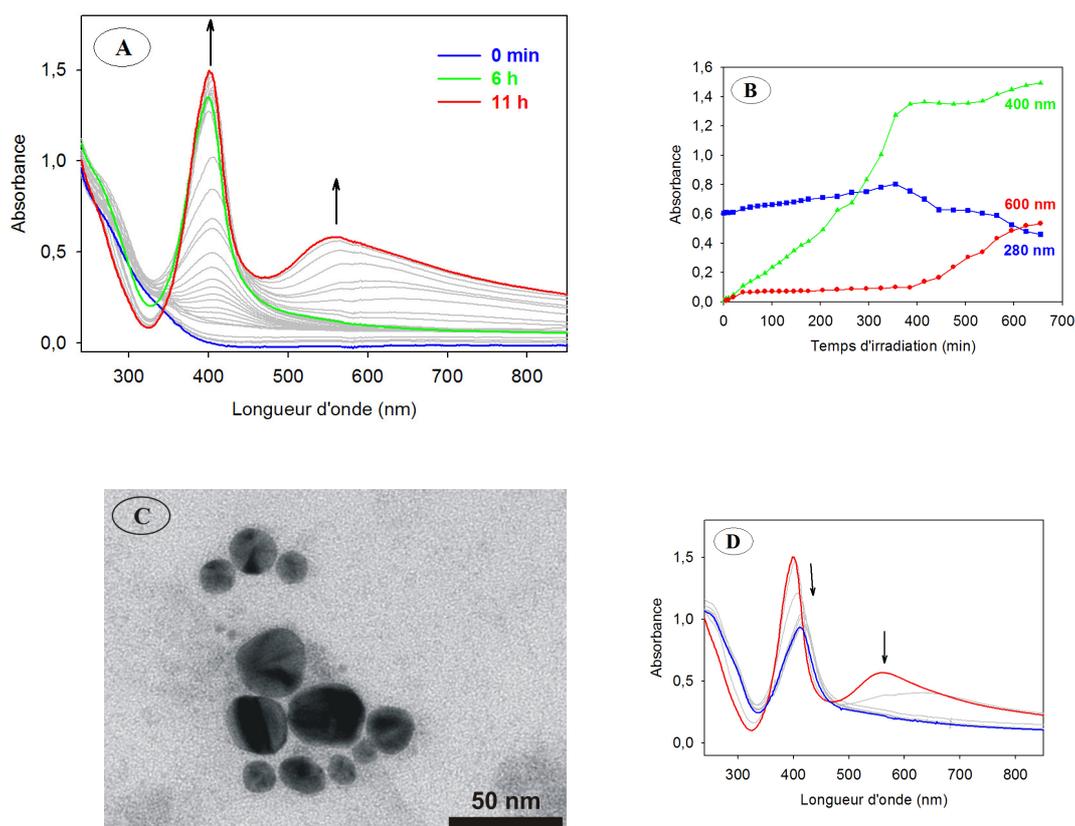


Figure 2. 12. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\alpha\alpha$ - $\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}$, $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 280, 400 et 600 nm. C) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées. D) Évolution des spectres d'absorption UV-visible durant 10 jours après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm.

Contrairement aux composés sandwichs à base de cobalt, la bande de plasmon obtenue en présence du sandwich bimétallique à base de fer (Figure 2. 12. A), centrée à 400 nm, est plus fine, et également plus symétrique, ressemblant davantage aux spectres obtenus précédemment avec α -K₆[P₂W₁₈O₆₂]. Ceci indique la formation de nanoparticules de petite taille, confirmée en l'occurrence par les clichés de microscopie électronique en transmission, sur lesquels des particules de diamètre compris entre 10 et 40 nm sont observées (Figure 2. 12. C). La présence de petites particules se traduit également par une instabilité de ces nanoparticules : 10 jours après la fin de l'irradiation, la bande de plasmon a diminué d'environ la moitié en intensité (Figure 2. 12. D).

Concernant la cinétique de la réaction (Figure 2. 12. B), la réduction totale des ions Ag⁺ est atteinte en 6 h environ, et la vitesse moyenne de réduction est de $3,6 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour le composé antisymétrique à base de cobalt $\alpha\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}.

III. Photoréduction d'autres ions métalliques

Parmi les trois POM sandwichs étudiés précédemment pour la photoréduction de cations Ag⁺, le plus efficace en ce qui concerne la vitesse de la réaction et la stabilité des nanoparticules formées est le composé symétrique à base de cobalt, $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}. Nous avons donc envisagé, pour compléter cette étude, la photoréduction d'autres ions métalliques avec ce POM. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux ions Au^{III}, puis aux ions Pd^{II} et Pt^{IV}.

1) Photoréduction d'ions Au^{III}

a) Observations

Une solution aqueuse à pH naturel contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}, $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de HAuCl₄ (soit 16 équivalents d'ions Au^{III} par rapport au POM) et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol est préparée puis désoxygénée. Au cours de l'irradiation par de la lumière UV-visible, la solution prend progressivement une coloration grise, et l'absorbance de la solution augmente sur tout le domaine spectral (Figure 2. 13. A). Mais après 45 min d'irradiation, la solution devient subitement rose, et l'absorbance au-dessus de 650 nm chute

brutalement tandis qu'une bande de plasmon apparaît vers 530 nm. Ceci est caractéristique de la présence de nanoparticules d'or dans le milieu. Après 70 min d'irradiation, la solution devient ensuite progressivement violette, du fait de la réduction du POM. La bande d'absorption du POM réduit n'est cependant pas clairement visible, mais se traduit par une réaugmentation de l'absorbance et un léger décalage de la bande de plasmon vers les grandes longueurs d'onde du fait de la superposition de la bande d'absorption du POM réduit et de celle des nanoparticules d'or.

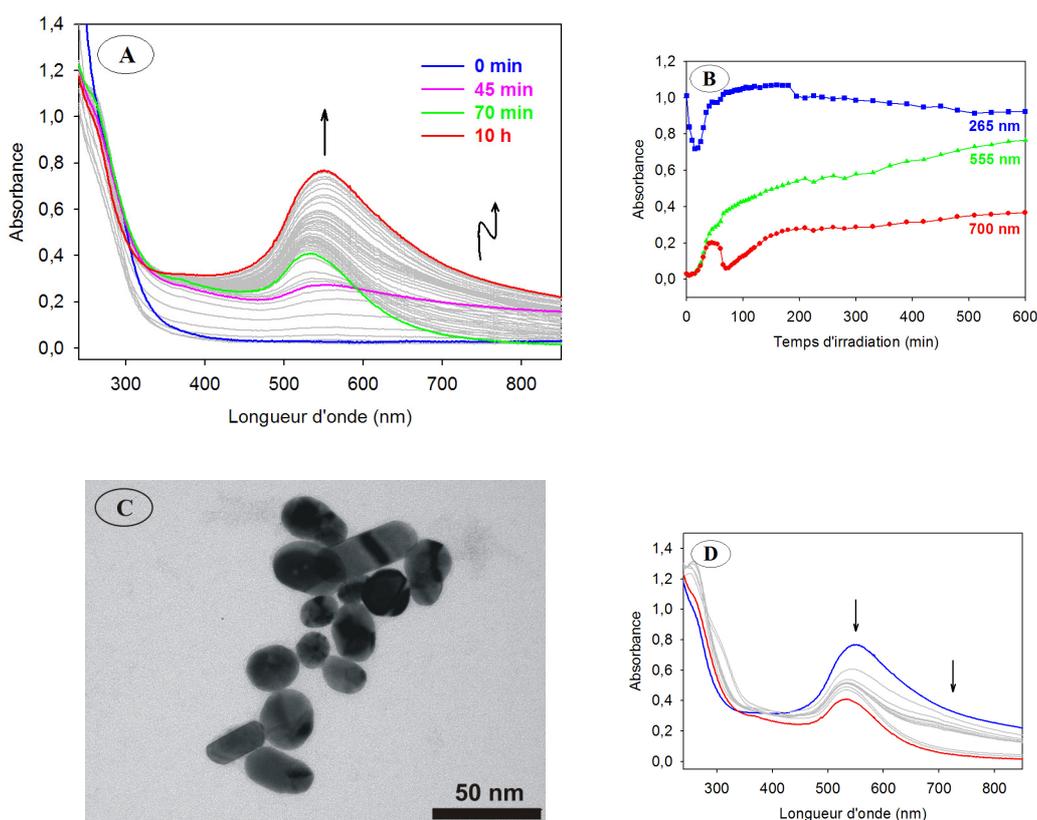


Figure 2. 13. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de HAuCl_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 265, 555 et 700 nm. C) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'or formées. D) Évolution des spectres d'absorption UV-visible durant 7 jours après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm.

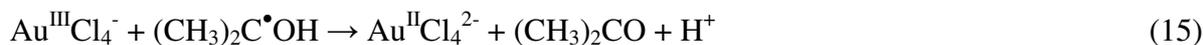
Après arrêt de l'irradiation et réouverture de la cellule, la solution redevient rose, l'absorbance diminue à nouveau et la bande de plasmon se décale vers les plus petites longueurs d'onde (Figure 2. 13. D). Ceci caractérise la réoxydation du POM, mais aussi la stabilité des nanoparticules d'or en présence de dioxygène.

Ces nanoparticules d'or ont également été mises en évidence par microscopie électronique en transmission (Figure 2. 13. C). Les clichés font apparaître des nanoparticules essentiellement sphériques, de diamètre de l'ordre de 10 à 40 nm. Certaines apparaissent aussi sous la forme de nanobâtonnets.

b) *Interprétation*

Contrairement aux ions Ag^{I} pour lesquels la réduction ne met en jeu le transfert que d'un seul électron, il est plus difficile de proposer un mécanisme pour la réduction des ions Au^{III} , dans la mesure où le nombre d'électrons impliqués est plus important, et que la formation des agrégats d'or n'a jamais fait l'objet d'une étude aussi approfondie que celle des agrégats d'argent. Néanmoins, les différents changements de couleur observés au cours de la photoréduction des ions Au^{III} peuvent tout de même être interprétés, en s'appuyant notamment sur des travaux de réduction radiolytique d'ions Au^{III} effectués au laboratoire par H. Rémita *et al.*³¹

Comme dans le cas de la photoréduction des ions Ag^+ , nous pouvons envisager dans un premier temps l'oxydation du propan-2-ol en radical alcool par le POM excité. Ce radical alcool peut alors permettre la réduction des ions Au^{III} en ions Au^{II} comme cela a déjà été proposé précédemment dans la littérature :³¹



L'étape suivante consiste alors en la dismutation des ions Au^{II} en Au^{III} et Au^{I} :³¹



D'un point de vue thermodynamique, les ions Au^{I} peuvent ensuite être réduits en Au^0 toujours par le radical alcool :³¹



Cependant, le fait que la coloration rose n'apparaisse qu'après un temps d'induction de 45 min suggère une compétition entre les réactions 15 et 17, au niveau de la réactivité du radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$. Ainsi, la réaction 17 ne se produit pas du fait d'une cinétique trop lente par rapport à celle de la réaction 15, d'autant plus qu'en début d'irradiation, la concentration en ions Au^{III} est nettement supérieure à celle en ions Au^{I} . Ce phénomène d'induction a déjà été observé au cours des expériences de radiolyse, où il a été montré que le retard à la réduction de Au^{I} en Au^0 doublait lorsque la concentration en ions $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ doublait.³¹ Il est à

noter par ailleurs que la dismutation des ions Au^{I} en Au^{II} et Au^0 n'est pas favorable d'un point de vue thermodynamique, puisque les expériences de radiolyse ont permis de montrer que $E^\circ(\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^0) < E^\circ(\text{Au}^{\text{II}}/\text{Au}^{\text{I}})$.³¹ Il y a donc une stabilisation momentanée des ions Au^{I} qui s'accumulent ainsi en solution. Ces ions Au^{I} se complexent alors sans doute aux POM, formant de gros agrégats dont la diffusion se traduit par une coloration grise et une augmentation de l'absorbance sur tout le domaine spectral. Puis la proportion d'ions Au^{I} par rapport aux ions Au^{III} augmente en cours de réaction, si bien qu'au bout d'un certain temps, les ions Au^{I} , en quantité suffisamment importante, vont commencer à se réduire en Au^0 par réaction avec le radical alcool. Ceci se traduit sur les spectres d'absorption par l'apparition d'un épaulement vers 560 nm. Ces quelques petits oligomères de Au^0 vont pouvoir ensuite se complexer aux ions Au^{I} , ce qui va entraîner une inversion des potentiels redox ($E^\circ(\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}_n^0/\text{Au}_{n+1}^0) > E^\circ(\text{Au}^{\text{II}}\text{Au}_n^0/\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}_n^0)$), et va par conséquent rendre possible la dismutation de Au^{I} :³¹



Nous pouvons également envisager une complexation des ions Au^{I} au POM, identique au cas de l'argent, ce qui pourrait également entraîner une inversion des potentiels redox, et donc une dismutation de Au^{I} en Au^{II} et Au^0 .

Puis par analogie avec le mécanisme de réduction des ions Ag^+ monovalents, la formation des atomes ou des petits agrégats d'or est ensuite suivie par des processus rapides d'association, de dimérisation et d'agrégation conduisant à la formation de nanoparticules de plus grande nucléarité, se traduisant par l'apparition de la bande de plasmon et de la coloration rose de la solution.

2) Photoréduction d'ions Pd^{II} et Pt^{IV}

La photoréduction des ions Pd^{II} et Pt^{IV} par le POM $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ a été étudiée de manière similaire. Pour cela, des solutions aqueuses à pH naturel contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de PdSO_4 ou de H_2PtCl_6 (soit 16 équivalents d'ions Pd^{II} ou Pt^{IV} par rapport au POM) et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol sont préparées puis désoxygénées. Ces solutions sont ensuite irradiées par de la lumière UV-visible, mais durant les premières heures d'irradiation, peu de changements sont perceptibles sur les spectres d'absorption (Figure 2. 14. A et Figure 2. 15. A). En particulier, l'absence de l'apparition de bandes de plasmon ne nous permet pas de conclure quant à la possible formation de

nanoparticules métalliques. Cependant, il est connu que les nanoparticules de palladium et de platine ne conduisent pas à de telles bandes de plasmon, du moins pas dans le domaine spectral de l'UV proche et du visible.⁴² Néanmoins, après 24 h d'irradiation, les solutions sont bleues et les spectres d'absorption font apparaître une bande dans le visible, caractérisant la présence de POM réduit dans la solution.

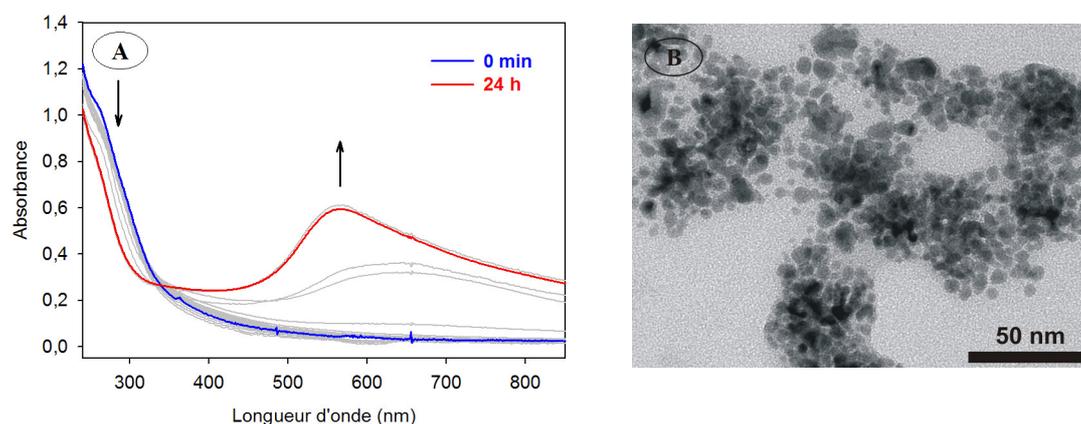


Figure 2. 14. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de PdSO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. Parcours optique : 1 cm. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules de palladium formées.

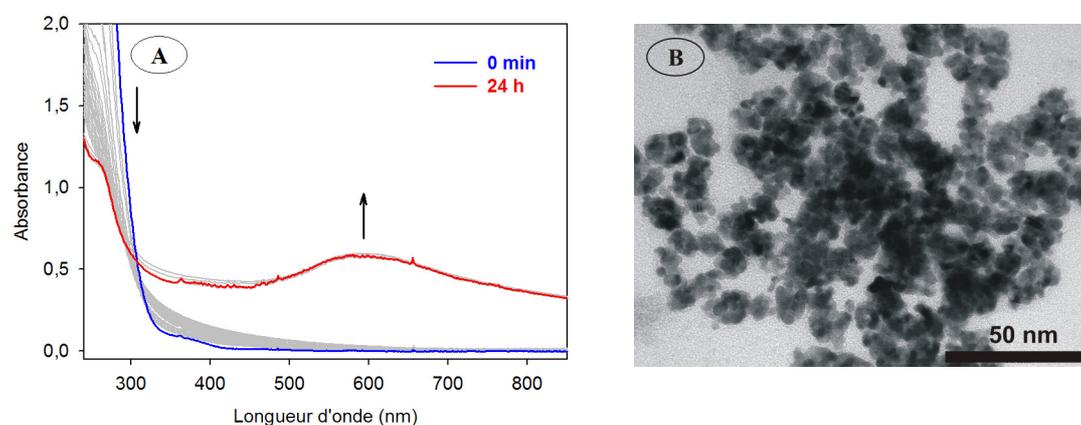


Figure 2. 15. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, $1,28 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2PtCl_6 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. Parcours optique : 1 cm. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules de platine formées.

Des clichés de microscopie électronique en transmission des deux solutions sont ensuite effectués. Ils permettent de montrer que la photoréduction des cations métalliques a bien eu lieu, puisque des nanoparticules sont observées (Figure 2. 14. B et Figure 2. 15. B).

Dans les deux cas, les nanoparticules sont petites, de diamètre de l'ordre de 5 à 10 nm, mais coalescent entre elles pour former des agrégats de plus grande taille.

Conclusion

L'activité photocatalytique de trois POM sandwichs de type Dawson envers la réduction de cations Ag^+ a été mise en évidence et comparée à celle du POM Dawson précurseur $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. Dans ces systèmes, l'excitation des POM conduit à leur réduction lorsqu'ils sont en présence de propan-2-ol qui agit en tant que donneur sacrificiel d'électrons. Les POM ainsi réduits ainsi que le radical alcool $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$ formé vont alors permettre la réduction des cations Ag^+ . Cette réaction de réduction est permise thermodynamiquement uniquement dans la mesure où l'on envisage des complexations entre les ions Ag^+ avec le POM ou le radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$. En effet, dans ce cas, les potentiels redox des agrégats d'argent sont modifiés par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature et correspondant aux ions libres.

Tout comme pour le composé précurseur $\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, les nanoparticules d'argent obtenues avec le POM sandwich $\alpha\alpha\alpha\text{-[Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ne sont pas stables. Par contre, les nanoparticules obtenues avec les deux isomères $\alpha\beta\beta\alpha\text{-[Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ et $\alpha\alpha\beta\alpha\text{-[Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ne sont, quant à elles, que légèrement réoxydées en présence de dioxygène. Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus par C. Costa-Coquelard.²² Au cours de sa thèse, elle avait observé une stabilité même en présence de dioxygène des nanoparticules d'argent formées en présence du POM sandwich $\alpha\beta\beta\alpha\text{-[Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$. Par contre, dans le cas du POM $\alpha\beta\beta\alpha\text{-[Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, les nanoparticules formées étaient instables même en l'absence de dioxygène. En ce qui concerne la vitesse de réaction, la photoréduction des cations Ag^+ en présence de $\alpha\beta\beta\alpha\text{-[Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ est la plus rapide parmi les cinq POM sandwichs étudiés jusqu'à présent. Le Tableau 2. 2 résume les principaux résultats obtenus au cours de ma thèse et de celle de C. Costa-Coquelard.

Composé	Durée de l'irradiation permettant une réduction totale des ions Ag ⁺	Stabilité des nanoparticules en présence de dioxygène
α -[P ₂ W ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	1 h 20 min	réoxydation quasi totale
$\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	1 h 20 min	très légère réoxydation
$\alpha\alpha\beta\alpha$ -[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	5 h	légère réoxydation
$\alpha\alpha\alpha\alpha$ -[Na ₂ Fe ₂ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻	6 h	réoxydation quasi totale
$\alpha\beta\beta\alpha$ -[Fe ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹²⁻ (*)	3 h	stable
$\alpha\beta\beta\alpha$ -[Ni ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻ (*)	7 h	réoxydation totale

Tableau 2. 2. Tableau récapitulatif indiquant la durée de l'irradiation permettant une réduction totale des ions Ag⁺ ainsi que la stabilité des nanoparticules d'argent pour divers POM de type Dawson en présence de 16 équivalents d'ions Ag⁺. (*) d'après réf. ²²

Il apparaît donc qu'il y a une influence de la couronne tétramétallique et de sa géométrie sur la taille des nanoparticules formées et sur leur stabilité, ainsi que sur la vitesse de réaction. Parmi les différents POM sandwichs de type Dawson étudiés pour la photocatalyse de la réduction de cations Ag⁺, le composé $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ apparaît le plus efficace, à la fois au niveau stabilité des particules et vitesse de réaction. C'est pourquoi des tests photocatalytiques ont été effectués avec ce même POM pour d'autres cations métalliques. Ainsi, des nanoparticules d'or, de palladium et de platine ont pu être obtenues.

Cependant, les POM présentent le même inconvénient que le TiO₂, dans la mesure où il est nécessaire de les exciter dans leur bande d'absorption qui se situe dans l'UV. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous avons envisagé l'étude de systèmes dans lesquels les POM sont en présence de photosensibilisateurs permettant une excitation dans le visible. Le choix s'est porté sur les porphyrines qui possèdent plusieurs bandes d'absorption dans le domaine spectral du visible.

Références bibliographiques relatives au chapitre 2

1. Starowicz, M.; Stypula, B.; Banas, J., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 227-230.
2. Reetz, M. T.; Helbig, W., Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (16), 7401-7402.
3. Nagata, Y.; Watanabe, Y.; Fujita, S.; Dohmaru, T.; Taniguchi, S., Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.* **1992**, 21, (1620-1622).
4. Fujimoto, T.; Terauchi, S.-y.; Umehara, H.; Kojima, I.; Henderson, W., Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chem. Mater.* **2001**, 13, (3), 1057-1060.
5. Okitsu, K.; Teo, B. M.; Ashokkumar, M.; Grieser, F., Controlled growth of sonochemically synthesized gold seed particles in aqueous solutions containing surfactants. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 667-670.
6. Henglein, A., The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (a γ -radiolysis study). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, 81, 556-561.
7. Tausch-Treml, R.; Henglein, A.; Lilie, J., Reactivity of silver atoms in aqueous solution. II. A pulse radiolysis study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 1335-1343.
8. Henglein, A.; Giersig, M., Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (44), 9533-9539.
9. Belloni, J.; Mostafavi, M.; Remita, H.; Marignier, J.-L.; Delcourt, M.-O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New J. Chem.* **1998**, 1239-1255.
10. Belloni, J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry. Application to catalysis. *Catal. Today* **2006**, 113, 141-156.
11. Ohtani, B.; Kakimoto, M.; Miyadzu, H.; Nishimoto, S.-i.; Kagiya, T., Effect of surface-adsorbed 2-propanol on the photocatalytic reduction of silver and/or nitrate ions in acidic TiO₂ suspension. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5773-5777.
12. Ohtani, B.; Nishimoto, S.-i., Effect of surface adsorptions of aliphatic alcohols and silver ion on the photocatalytic activity of TiO₂ suspended in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (4), 920-926.
13. Prairie, M. R.; Evans, L. R.; Stange, B. M.; Martinez, S. L., An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, (9), 1776-1782.
14. Huang, M.; Tso, E.; Datye, A. K.; Prairie, M. R.; Stange, B. M., Removal of silver in photographic processing waste by TiO₂-based photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, (10), 3084-3088.
15. Litter, M. I., Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, 23, 89-114.
16. Rindl, M., A reversible photochemical reaction. *S. Afr. J. Sci.* **1916**, 11, 362-366.
17. Chalkley, L., The extend of the photochemical reduction of phosphotungstic acid. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 1084-1086.
18. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Reduction and recovery of metals from aqueous solutions with polyoxometallates. *New J. Chem.* **2001**, 25, 361-33.
19. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction-recovery of silver using polyoxometalates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 42, 305-315.
20. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Selective photocatalytic reduction-recovery of palladium using polyoxometallates. *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 52, 41-48.
21. Troupis, A.; Gkika, E.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles. *C. R. Chimie* **2006**, 9, 851-857.
22. Costa-Coquelard, C. Formation de nouveaux complexes porphyrine(s)-polyoxométallate(s) : étude physico-chimique et photocatalytique. Thèse à l'Université Paris-Sud, Orsay, 2007.
23. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Sorgues, S.; Lampre, I., Photocatalytic reduction of Ag₂SO₄ by Dawson-derived sandwich complex. *Macromol. Symp.* **2008**, 270, 117-122.
24. Papaconstantinou, E.; Pope, M. T., Heteropoly blues. V. Electronic spectra of one- to six-electron blues of 18-metallodiphosphate anions. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, (3), 667-669.
25. Papaconstantinou, E., Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 1-31.
26. Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometalates of molybdenum and tungsten. Catalyst regeneration by dioxygen. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, (2), 163-167.
27. Ward, M. D.; Brazdil, J. F.; Grasselli, R. K., Photocatalytic alcohol dehydrogenation using ammonium heptamolybdate. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, (19), 4210-4213.
28. Hill, C. L.; Bouchard, D. A., Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, (18), 5148-5157.

29. Fox, M. A.; Cardona, R.; Gaillard, E., Photoactivation of metal oxide surfaces: photocatalyzed oxydation of alcohols by heteropolytungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, (21), 6347-6354.
30. Schwarz, H. A.; Dodson, R. W., Reduction potentials of CO_2^- and the alcohol radicals. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, (1), 409-414.
31. Gachard, E.; Remita, H.; Khatouri, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Belloni, J., Radiation-induced and chemical formation of gold clusters. *New J. Chem.* **1998**, 1257-1265.
32. *Chemical Handbook*. 15th ed.
33. Sawyer, D. T.; Valentine, J. S., How super is superoxide? *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 393-400.
34. Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R., Di- and tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 975-986.
35. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behaviour of $\text{Na}_{16}[\text{M}^{\text{II}}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn and Cd). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1493-1500.
36. Mie, G., Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
37. Kreibig, U.; Fragstein, C. V., The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Physik* **1969**, 224, 307-323.
38. Remita, S.; Archirel, P.; Mostafavi, M., Evaluation of the redox potential of $\text{Ag}_1^{\text{I}}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}_1^{\text{0}}(\text{CN})_2^{2-}$ in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, (35), 13198-13202.
39. Rémita, S.; Mostafavi, M.; Delcourt, M. O., EDTA and CN^- complexing effect on the kinetics, spectral properties, and redox properties of Ag_1^{0} and Ag_2^+ in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (24), 10187-10193.
40. Texier, I.; Rémita, S.; Archirel, P.; Mostafavi, M., Reduction of $\text{Ag}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2^+$ to $\text{Ag}^{\text{0}}(\text{NH}_3)_2$ in solution. Redox potential and spectral study. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (30), 12472-12476.
41. Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M., Spectral properties and redox potentials of silver atoms complexed by chloride ions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (26), 6233-6239.
42. Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, (11), 1911-1914.
43. Skillman, D. C.; Berry, C. R., Effect of particle shape on the spectral absorption of colloidal silver in gelatin. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, (7), 3297-3304.
44. Ershov, B. G.; Janata, E.; Henglein, A., Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived "magic" clusters and ionic strength effects. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (2), 339-343.
45. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Vaissermann, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal sandwich complexes $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ (M^{II} = Co, Mn): synthesis and stability. The molecular structure of $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$. *Dalton Trans.* **2004**, 794-800.
46. Lin, Y.; Finke, R. G., Novel polyoxoanion- and Bu_4N^+ -stabilized, isolable, and redissolvable, 20-30-A $\text{Ir}_{\sim 300-900}$ nanoclusters: the kinetically controlled synthesis, characterization, and mechanism of formation of organic solvent-soluble, reproducible size, and reproducible catalytic activity metal nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (18), 8335-8353.
47. Mandal, S.; Selvakannan, P.; Pasricha, R.; Sastry, M., Keggin ions as UV-switchable reducing agents in the synthesis of Au core-Ag shell nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (28), 8440-8441.
48. Keita, B.; Zhang, G.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Miserque, F.; Nadjo, L., $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{VI}}$ mixed valence polyoxometalates for facile synthesis of stabilized metal nanoparticles: electrocatalytic oxydation of alcohols. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, (23), 8145-8148.
49. Zhang, G.; Keita, B.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Miserque, F.; Nadjo, L., Green chemistry-type one-step synthesis of silver nanostructures based on $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{VI}}$ mixed-valence polyoxometalates. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5821-5823.
50. Neyman, A.; Meshi, L.; Zeiri, L.; Weinstock, I. A., Direct imaging of the ligand monolayer on an anion-protected metal nanoparticle through cryogenic trapping of its solution-state structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, (49), 16480-16481.
51. Weinstock, I. A., Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates. *Chem. Rev.* **1998**, 98, (1), 113-170.
52. Geletii, Y. V.; Hill, C. L.; Atalla, R. H.; Weinstock, I. A., Reduction of O_2 to superoxide anion (O_2^-) in water by heteropolytungstate cluster-anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (51), 17033-17042.

CHAPITRE 3

***ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
D'UNE PORPHYRINE TÉTRACATIONIQUE
OBTENUE PAR ÉLECTROSYNTHÈSE :
LA ZNOEP(PY)₄⁴⁺***

Chapitre 3

Étude physico-chimique d'une porphyrine tétracationique obtenue par électrosynthèse : la ZnOEP(py)₄⁴⁺

Introduction	89
I. Étude en milieu acétonitrile, et comparaison avec la ZnOEP	90
1) Synthèse de la (py)ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺ puis obtention de la ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	90
2) Spectroscopie RMN du proton	91
3) Spectroscopie d'absorption UV-visible	93
4) Étude électrochimique	94
a) Voltampérométrie cyclique	94
b) Étude des films d'oligomères de ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺ obtenus par électrolyse	97
5) Étude spectroélectrochimique	100
II. Étude en milieu aqueux, et comparaison avec la ZnTMePyP⁴⁺	103
1) Spectroscopie stationnaire d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence 103	
2) Étude spectroscopique résolue en temps	105
3) Étude électrochimique	107
4) Potentiels redox des états excités	108
Conclusion	109
Références bibliographiques relatives au chapitre 3	111

Introduction

Dans un premier temps, des complexes basés sur des interactions de charges ont été envisagés. En effet, les POM sandwichs de type Dawson utilisés en photocatalyse dans le chapitre précédent possèdent chacun un grand nombre de charges négatives, leur permettant d'établir des interactions coulombiennes avec des porphyrines cationiques. Ces complexes électrostatiques feront l'objet de l'étude du chapitre suivant.

Pour former ces complexes, deux porphyrines tétracationiques différentes ont été utilisées : la *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc (notée ZnTMePyP⁴⁺, et représentée Figure 3. 1. A) et la *méso*-tétrakis(*N*-pyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc (notée ZnOEP(py)₄⁴⁺, et représentée Figure 3. 1. B).

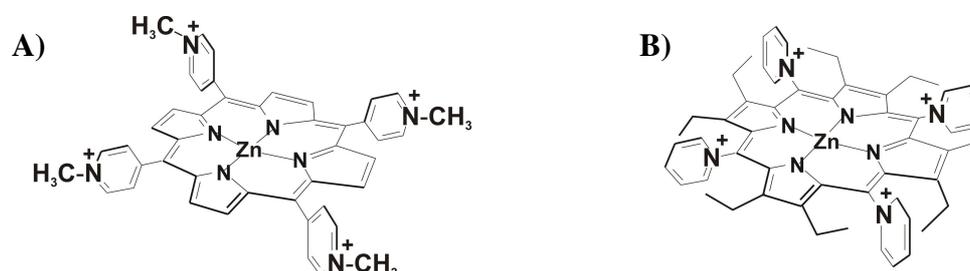


Figure 3. 1. Représentation des deux porphyrines tétracationiques utilisées : A) la *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc (ZnTMePyP⁴⁺) et B) la *méso*-tétrakis(*N*-pyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP(py)₄⁴⁺).

Cependant, afin de comprendre les processus physico-chimiques se produisant au sein de ces complexes électrostatiques, il nous a semblé nécessaire au préalable d'étudier les porphyrines libres, non complexées. L'étude physico-chimique de la ZnTMePyP⁴⁺ a déjà été effectuée précédemment au laboratoire.¹ Cette porphyrine, commerciale, a par ailleurs fait l'objet de nombreux travaux publiés dans la littérature.²⁻⁶ Par contre, la ZnOEP(py)₄⁴⁺ est une porphyrine synthétisée pour laquelle aucune étude physico-chimique n'avait été reportée jusqu'à présent dans la littérature. Ainsi, dans ce chapitre seront présentées les propriétés électrochimiques et photochimiques de cette porphyrine.

La particularité de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ réside en le fait qu'elle soit totalement substituée, ce qui lui confère une géométrie non plane.⁷ En effet, la distorsion conformationnelle observée pour cette porphyrine dodéca substituée s'explique par une minimisation des interactions stériques entre les différents substituants.^{8,9} Nous verrons ainsi que les propriétés physico-chimiques des porphyrines déformées sont grandement affectées par rapport à celles des porphyrines planes.

Dans un premier temps, l'étude du sel de chlorure de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ a été menée en milieu organique (acétonitrile) dans le but de pouvoir comparer ses propriétés à la porphyrine précurseur, la β-octaéthylporphyrine de zinc (notée ZnOEP), non soluble en milieu aqueux. Puis les propriétés de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ ont été étudiées en milieu aqueux et comparées à celles de la ZnTMePyP⁴⁺.

I. Étude en milieu acétonitrile, et comparaison avec la ZnOEP

1) Synthèse de la (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺ puis obtention de la ZnOEP(py)₄⁴⁺

De précédents travaux effectués en collaboration avec A. Giraudeau du Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de l'Institut de Chimie de Strasbourg ont montré qu'une électrolyse à 1,30 V/ECS de la ZnOEP en présence de 40 équivalents de pyridine conduit à la substitution nucléophile des quatre positions *méso* de la porphyrine par des pyridines, selon un mécanisme de type EC_NEC_B.⁷ La résolution de la structure cristallographique de la porphyrine ainsi obtenue a révélé la présence d'une cinquième pyridine, coordonnée sur le zinc (porphyrine notée (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺).

L'électrolyte support utilisé pour l'électrosynthèse étant un sel d'hexafluorophosphate (PF₆⁻), ces ions constituent les contre-anions de la porphyrine tétracationique synthétisée. Néanmoins, ces contre-anions rendent cette porphyrine très peu soluble en milieu aqueux, ce qui limite son utilisation ultérieure. L'idée initiale était donc de passer la porphyrine sur une colonne échangeuse d'ions chargée en ions chlorure (Cl⁻) afin de remplacer les contre-anions PF₆⁻ par des ions Cl⁻. Cependant, durant cette étape, la pyridine axiale sur le zinc est perdue,

conduisant au sel de ZnOEP(py)₄⁴⁺, 4Cl⁻, comme en témoigne l'étude menée par résonance magnétique du proton (RMN du ¹H, Figure 3. 2).

2) Spectroscopie RMN du proton

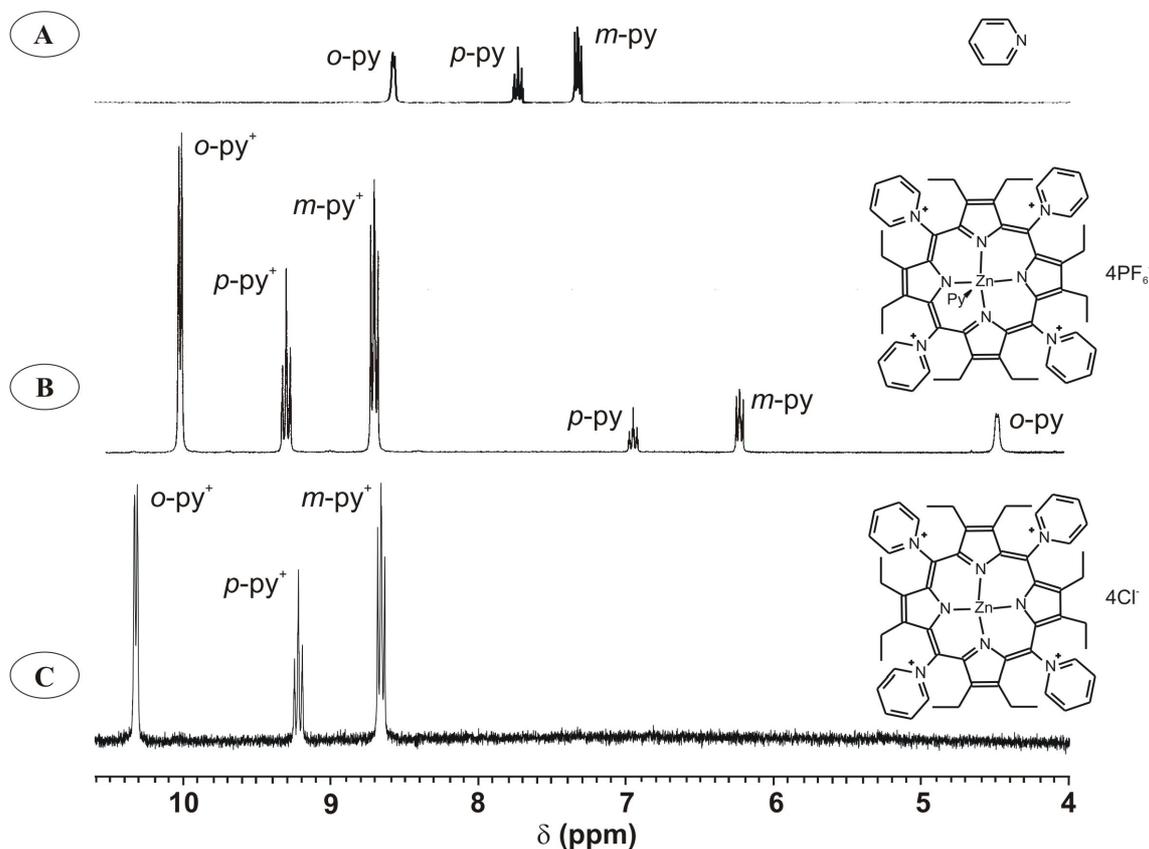


Figure 3. 2. Spectres RMN du ¹H de A) la pyridine, B) la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et C) la (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺. Solvant : CD₃CN ; fréquence : 300 MHz.

Le spectre RMN du ¹H de la (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺, 4PF₆⁻ (Figure 3. 2. B et Tableau 3. 1) montre que les quatre protons en position *méso* sont remplacés par des groupes pyridinium, qui apparaissent sous la forme d'un doublet à 10,00 ppm, d'un triplet à 9,28 ppm et d'un doublet dédoublé à 8,69 ppm, correspondant respectivement aux protons en position *ortho*, *para* et *méto*. Cependant, trois signaux supplémentaires apparaissent dans la zone des protons aromatiques, sous la forme d'un triplet à 6,93 ppm, d'un doublet dédoublé à 6,20 ppm et d'un doublet à 4,46 ppm. Ils sont attribués respectivement aux protons en position *para*, *méto* et *ortho* de la pyridine coordonnée au zinc. En effet, cette pyridine axiale se situe dans le cône d'anisotropie de la porphyrine, ce qui entraîne un fort blindage de ces protons par rapport à ceux de la pyridine libre (Figure 3. 2. A), blindage beaucoup plus important pour les protons

en position *ortho* ($\Delta\delta = 4,11$ ppm) que pour ceux en position *méto* ($\Delta\delta = 1,13$ ppm) et *para* ($\Delta\delta = 0,80$ ppm). Les protons des groupes éthylo en position β apparaissent, quant à eux, sous la forme d'un multiplet élargi à 2,00 ppm et d'un triplet à 0,56 ppm, correspondant respectivement aux protons des méthylènes et des méthyles terminaux.

Le spectre RMN du ¹H de la ZnOEP(py)₄⁴⁺, 4Cl⁻ (Figure 3. 2. C et Tableau 3. 1) est similaire à celui de la porphyrine précurseur en ce qui concerne les protons des quatre groupes pyridinium substitués en position *méso* et des huit groupes éthylo substitués en position β . Cependant, une différence notable est la disparition des trois signaux situés entre 4 et 7 ppm, ce qui montre bien que la pyridine pendante a été « perdue » lors du passage sur la résine échangeuse d'ions. La perte de la pyridine axiale se traduit aussi par un léger déblindage ($\Delta\delta = 0,31$ ppm) des protons en position *ortho* des pyridinium.

Composé	Type de protons	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Couplage (Hz)	Intégration
(py)ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	Pyridinium en position <i>méso</i>	10,00 (H _{ortho})	d	6,0 (³ J)	8 H
		9,28 (H _{para})	t	7,9 (³ J)	4 H
		8,69 (H _{méto})	dd	6,0 (³ J) 7,9 (³ J)	8 H
	Pyridine axiale	6,93 (H _{para})	t	7,6 (³ J)	1 H
		6,20 (H _{méto})	dd	5,6 (³ J) 7,6 (³ J)	2 H
		4,46 (H _{ortho})	d	5,6 (³ J)	2 H
Éthylo en position β	2,00	m		16 H	
	0,56	t	7,4 (³ J)	24 H	
ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	Pyridinium en position <i>méso</i>	10,31 (H _{ortho})	d	6,2 (³ J)	8 H
		9,22 (H _{para})	t	7,8 (³ J)	4 H
		8,65 (H _{méto})	dd	6,2 (³ J) 7,8 (³ J)	8 H
	Éthylo en position β	1,94	m		16 H
0,64		t	7,5 (³ J)	24 H	
Pyridine		8,57 (H _{ortho})	d		2 H
		7,73 (H _{para})	t		1 H
		7,33 (H _{méto})	dd		2 H

Tableau 3. 1. Déplacements chimiques des protons de la (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺, de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et de la pyridine. Solvant : CD₃CN ; fréquence : 300 MHz.

Pour ces deux porphyrines dodécasubstituées, ZnOEP(py)₄⁴⁺ et (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺, le fait que les protons des méthylènes des groupes éthyles résonnent sous forme d'un large multiplet caractérise un processus d'inversion dynamique des macrocycles rapide à l'échelle de temps de la RMN, phénomène déjà observé dans le cas de la *méso*-tétraphényl- β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOETPP).¹⁰

3) Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ en milieu CH₃CN est constitué des quatre bandes Q, B, N et L correspondant à quatre transitions de type $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figure 3. 3 et Tableau 3. 2).

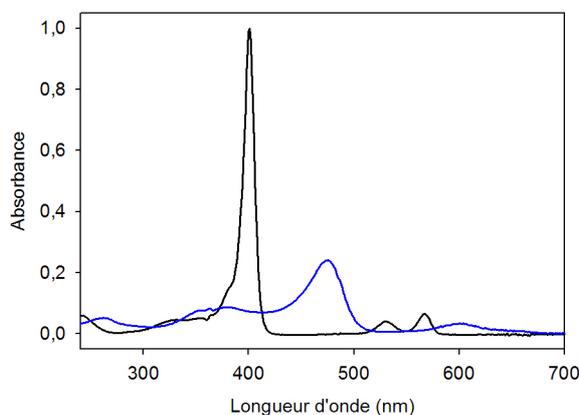


Figure 3. 3. Spectres d'absorption UV-visible (—) de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ à $3,5 \times 10^{-6}$ mol⁻¹ en milieu CH₃CN et (—) de la ZnOEP à $3,5 \times 10^{-6}$ mol⁻¹ en milieu CH₂Cl₂ (car non soluble en milieu CH₃CN). Parcours optique : 1 cm.

Un déplacement bathochrome des bandes B et Q est observé pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺ par comparaison à la ZnOEP. En effet, sa non-planéité entraîne une forte déstabilisation des orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO $a_{2u}(\pi)$ et $a_{1u}(\pi)$). Ceci induit une diminution de l'écart énergétique entre les HOMO et les LUMO (orbitales moléculaires les plus basses vacantes $e_g(\pi^*)$), qui conduit à un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.¹¹⁻¹⁴ Cependant, l'effet électroattracteur des substituants pyridinium sur la porphyrine peut également contribuer à cet effet bathochrome.¹⁵ Par ailleurs, une diminution considérable de l'intensité ainsi qu'un élargissement des bandes d'absorption sont observés pour cette porphyrine, qui peuvent également s'expliquer par sa conformation distordue.⁷

Bande	Transition impliquée	ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺		ZnOEP		
		λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	
Q	$S_0 \rightarrow S_1$	$\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$	654	2900	567	20900
		$\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$	600	9700	531	14700
B (Soret)	$S_0 \rightarrow S_2$	476	68900	400	284600	

Tableau 3. 2. Données spectrales (longueurs d'onde aux maxima d'absorption et coefficients d'absorption molaire correspondants) relatives à la ZnOEP(py)₄⁴⁺ en milieu CH₃CN et la ZnOEP en milieu CH₂Cl₂.

4) Étude électrochimique

a) Voltampérométrie cyclique

Le comportement électrochimique de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ a été étudié par voltampérométrie cyclique en milieu CH₃CN, en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. Le voltampérogramme de cette porphyrine fait apparaître dans le domaine cathodique cinq vagues de réduction distinctes (Figure 3. 4. A).

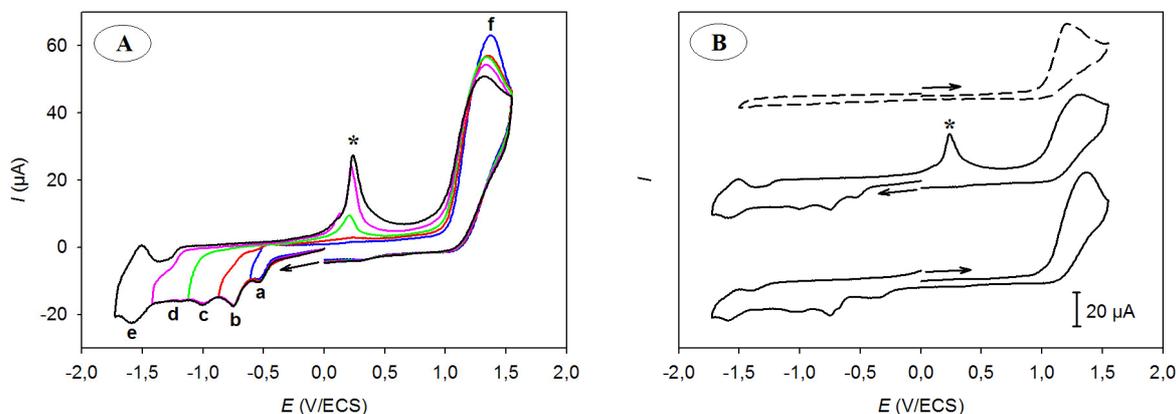


Figure 3. 4. Voltampérométrie cyclique de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ à $4,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ en milieu CH₃CN en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹ **A)** avec différents potentiels d'arrêt en réduction et **B)** en réduction et en oxydation (en pointillés : voltampérogramme cyclique de TBACl à $1,8 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dans CH₃CN). $\nu = 100$ mV.s⁻¹ ; électrode : carbone vitreux.

Les quatre premières vagues à -0,54, -0,74, -0,99 et -1,21 V/ECS (vagues a, b, c et d) sont attribuées aux réductions successives des pyridinium, les deux premières paraissant partiellement réversibles et les deux suivantes irréversibles. Le fait que les quatre substituants pyridinium se réduisent en quatre étapes successives est la preuve d'une

forte interaction électronique mutuelle entre ces quatre pyridinium. En effet, ceci a déjà été observé pour la réduction de substituants bipyridinium dans le cas de la *méso*-tétrakis(*N*-bipyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP(bpy)₄⁴⁺)¹⁶ ou de ferrocènes dans le cas de 5,15-di(ferrocenyl)- β -octaalkylporphyrines.¹⁷

La cinquième vague de réduction, observée à -1,56 V/ECS (vague e), correspond, quant à elle, à un processus monoélectronique réversible, ce qui est confirmé par un rapport des courants de pics cathodique et anodique (I_{pc}/I_{pa}) s'approchant de 1 et par une différence de potentiels entre les pics cathodique et anodique ($E_{pc} - E_{pa}$) égale à 60 mV. Cette vague est attribuée à la première réduction du cycle porphyrinique conduisant à la formation du radical monoanion. En effet, la différence de potentiels entre les processus correspondants à l'addition des quatrième et cinquième électrons (environ 0,35 V) est nettement supérieure à celles séparant les quatre premiers échanges électroniques (environ 0,20 V entre chaque vague de réduction). Cela suggère bien un échange électronique de nature différente pour cette dernière vague de réduction. Par ailleurs, son potentiel est proche de celui correspondant à la première vague de réduction de la ZnOEP (observé à -1,60 V/ECS). En effet, la réduction préalable des quatre substituants pyridinium conduit à la formation de radicaux neutres, dont l'influence est alors moindre sur les propriétés redox du cycle porphyrinique.

Une électrolyse au niveau de chacune des cinq vagues de réduction de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ nous aurait permis de confirmer qu'il s'agit bien de vagues monoélectroniques. Cependant, cette étude s'est avérée difficile du fait de la formation de dépôts sur l'électrode de travail entraînant sa passivation. La nature de ces dépôts insolubles sera étudiée par la suite.

Le comportement de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ diffère donc de celui de la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu organique, pour lequel trois vagues biélectroniques réversibles sont observées dans le domaine cathodique, la première correspondant à la réduction du macrocycle, et les deux suivantes à la réduction des pyridinium.⁴ Ainsi, il y a inversion de l'ordre des processus redox mis en jeu dans le domaine cathodique pour ces deux porphyrines substituées par des pyridinium.

En ce qui concerne l'étude dans le domaine anodique (Figure 3. 4. B), un balayage direct en oxydation ne fait apparaître qu'une seule vague irréversible de forte intensité à 1,40 V/ECS (vague f). Cette vague a été attribuée à l'oxydation des contre-anions Cl⁻. En

effet, cette oxydation des ions chlorure a été confirmée par le tracé du voltampérogramme cyclique d'une solution de TBACl dans les mêmes conditions. L'oxydation de la porphyrine se produit sans doute à peu près au même potentiel que l'oxydation des ions chlorure, ce qui explique que nous n'observons pas la vague correspondante. En effet, la présence des charges positives des pyridinium sur la porphyrine rend l'oxydation du cycle plus difficile, et par conséquent elle se produit à un potentiel plus élevé que pour la ZnOEP, pour laquelle la vague correspondant à la formation du radical monocation est observée à 0,68 V/ECS.

Porphyrine	1 ^{ère} oxydation du macrocycle (V/ECS)	Réduction des pyridinium (V/ECS)	1 ^{ère} réduction du macrocycle (V/ECS)
ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	1,40	-0,54 -0,74 -0,99 -1,21	-1,56
ZnOEP	0,68		-1,60

Tableau 3. 3. Potentiels redox de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ en milieu CH₃CN (électrode : carbone vitreux) et de la ZnOEP en milieu CH₃CN/1,2-C₂H₄Cl₂ (1/1) (électrode : platine) en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

Cependant, lors d'un balayage en réduction suivi d'un balayage retour en oxydation, une nouvelle vague apparaît dans le domaine anodique vers 0,25 V/ECS (pic *, Figure 3. 4). L'intensité de cette vague augmente lorsque le potentiel d'arrêt en réduction diminue. En effet, cette vague est inexistante après un potentiel d'arrêt correspondant à la réduction du ou des deux premiers pyridinium, puis son intensité croît progressivement lorsque le potentiel d'arrêt correspond à la réduction de l'un des deux derniers pyridinium ou du cycle porphyrinique. Cette vague a alors été attribuée à un produit issu de la réaction des radicaux pyridyles entre eux. En effet, les radicaux pyridyles sont connus pour se dimériser (Figure 3. 5).¹⁸⁻²⁰ Par ailleurs, cela est bien en accord avec le fait que les deux premières vagues de réduction des pyridinium sont réversibles tandis que les deux suivantes sont irréversibles, conduisant alors à la formation de radicaux pyridyles réactifs. Dans le cas présent, le couplage des substituants pyridinium réduits conduit alors à la formation d'oligomères ou de polymères de porphyrines qui s'oxydent ensuite à 0,25 V/ECS, comme cela a déjà été observé par A. Giraudeau *et al.* pour le dimère formé entre deux *méso*-tétraphényl- β -(*N*-pyridinium)porphyrines (ZnTPP(py)⁺).²⁰ De plus, la forme de cette vague relativement symétrique et fine montre qu'il ne s'agit pas d'un processus diffusif, mais

plutôt d'un processus se produisant en surface de l'électrode, ce qui explique la formation des dépôts sur l'électrode observés lors des essais d'électrolyses.



Figure 3. 5. Schéma mécanistique du couplage en position *para* des radicaux pyridyles neutres.

b) Étude des films d'oligomères de $ZnOEP(py)_4^{4+}$ obtenus par électrolyse

Une étude plus approfondie de ces dépôts d'oligomères ou de polymères a été menée sur électrode ITO dans le but de pouvoir les caractériser ensuite par électrochimie, spectroscopie d'absorption UV-visible et microscopie à force atomique (AFM).

Pour cela, une électrolyse est effectuée en imposant tout d'abord un potentiel correspondant à la réduction du quatrième pyridinium (-1,45 V/ECS). Après 1 min d'électrolyse, l'électrode ITO, recouverte alors d'un dépôt de couleur marron, est retirée de la solution puis lavée dans de l'acétonitrile afin d'éliminer les traces d'électrolyte support ($TBAPF_6$). Cette électrode recouverte est ensuite utilisée comme électrode de travail et placée dans une cellule ne contenant que le solvant en présence d'électrolyte support. Le voltampérogramme de l'électrode obtenue après électrolyse à la réduction du quatrième pyridinium est présenté Figure 3. 6. A. Seules trois vagues sont perceptibles dans le domaine cathodique, deux d'entre elles correspondant à la réduction de pyridinium, et la dernière à la réduction du cycle porphyrinique. Ainsi, seules deux vagues de réduction des pyridinium sur les quatre observées précédemment pour la porphyrine en solution sont visibles. La disparition du signal de deux pyridinium va bien dans le sens de la formation d'un polymère issu de la réaction du couplage des pyridinium entre eux.

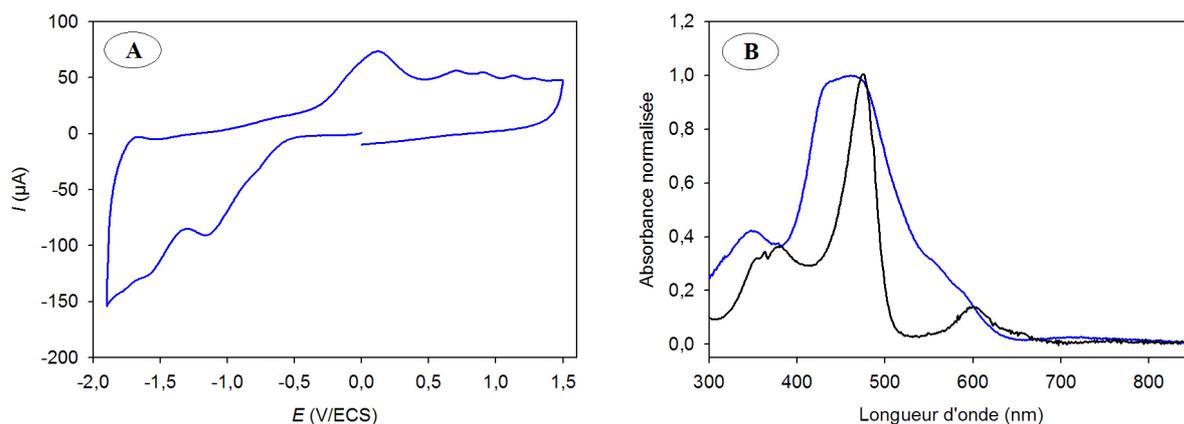


Figure 3. 6. A) Voltampérogramme cyclique et B) (—) Spectre d'absorption UV-visible normalisé de l'oligomère déposé sur ITO obtenu après électrolyse de la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ à $-1,45$ V/ECS pendant 1 min en milieu CH_3CN en présence de TBAPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (—) Spectre d'absorption UV-visible normalisé de la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ en solution dans CH_3CN .

Le spectre d'absorption du film électrodéposé sur l'électrode ITO fait apparaître un élargissement de la bande de Soret comparé à celui de la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ en solution (Figure 3. 6. B). Ceci peut s'expliquer par l'existence d'interactions entre les cycles porphyriniques. La bande de Soret subit également un léger déplacement hypsochrome qui peut s'expliquer par le fait que la réduction des pyridinium entraîne leur neutralité et par conséquent une diminution de l'effet électroattracteur.

Les images AFM du dépôt montrent que celui-ci s'organise sous la forme de petites pelotes de 75 nm de diamètre environ. La rugosité du dépôt, évalué sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ par le paramètre RMS (*Root Mean Square*), est de l'ordre de 5,9 nm.

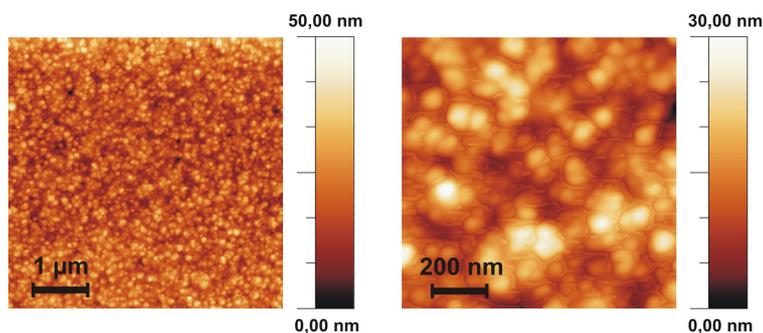


Figure 3. 7. Images AFM du dépôt obtenu sur électrode ITO après électrolyse de la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ à $-1,45$ V/ECS pendant 1 min.

Des résultats similaires sont observés pour le dépôt obtenu après électrolyse à la réduction du troisième pyridinium (-1,25 V/ECS) pendant 1 min. En effet, le film se présente toujours sous la forme de petites pelotes, mais son épaisseur semble plus faible, avec une rugosité également plus faible (environ 2,4 nm).

Par la suite, nous avons voulu voir si ce film se déposait également après électrolyse à la réduction du premier (-0,75 V/ECS) et du deuxième (-0,95 V/ECS) pyridinium. Cependant, dans ces deux cas, des coulométries de 1 min n'ont pas conduit à la coloration de l'électrode ITO. Par contre, en augmentant le temps d'électrolyse jusqu'à 60 min, les électrodes étaient cette fois bien colorées. Les clichés AFM font apparaître comme précédemment une morphologie sous la forme de petites pelotes. Cela montre que les deux premières vagues de réduction des pyridinium sont réversibles à l'échelle de temps des expériences de voltampérométrie cyclique, mais que sur des échelles de temps plus longues, ces deux réductions deviennent irréversibles, les radicaux formés réagissant entre eux pour former des oligomères.

Enfin, une électrolyse a été effectuée en imposant un potentiel correspondant à la réduction du cycle porphyrinique (-1,8 V/ECS). Dans ce cas, un dépôt très important est observé, même pour des durées d'électrolyse très courtes (10 s pour le dépôt présenté Figure 3. 8). Cependant, la morphologie du film électrodéposé est considérablement différente, puisque les pelotes sont cette fois regroupées en amas très hauts (de 1 µm de largeur pour une hauteur de 200 à 300 nm environ) et laissant entre eux des zones peu voire non recouvertes (Figure 3. 8. A, B et C). La rugosité du dépôt est par conséquent très élevée, le paramètre RMS valant environ 110 nm. Il est néanmoins difficile d'expliquer de manière certaine cette morphologie. Nous pouvons cependant suggérer que, dans la mesure où la réduction de la porphyrine conduit à la formation du radical monoanion et que durant l'électrolyse, l'électrode ITO est portée à un potentiel négatif, il y a répulsion électronique entre l'électrode et l'oligomère formé, conduisant les oligomères à s'amasser entre eux. Le spectre d'absorption du film est également très élargi, traduisant là encore l'existence d'interactions entre les cycles porphyriniques (Figure 3. 8. D).

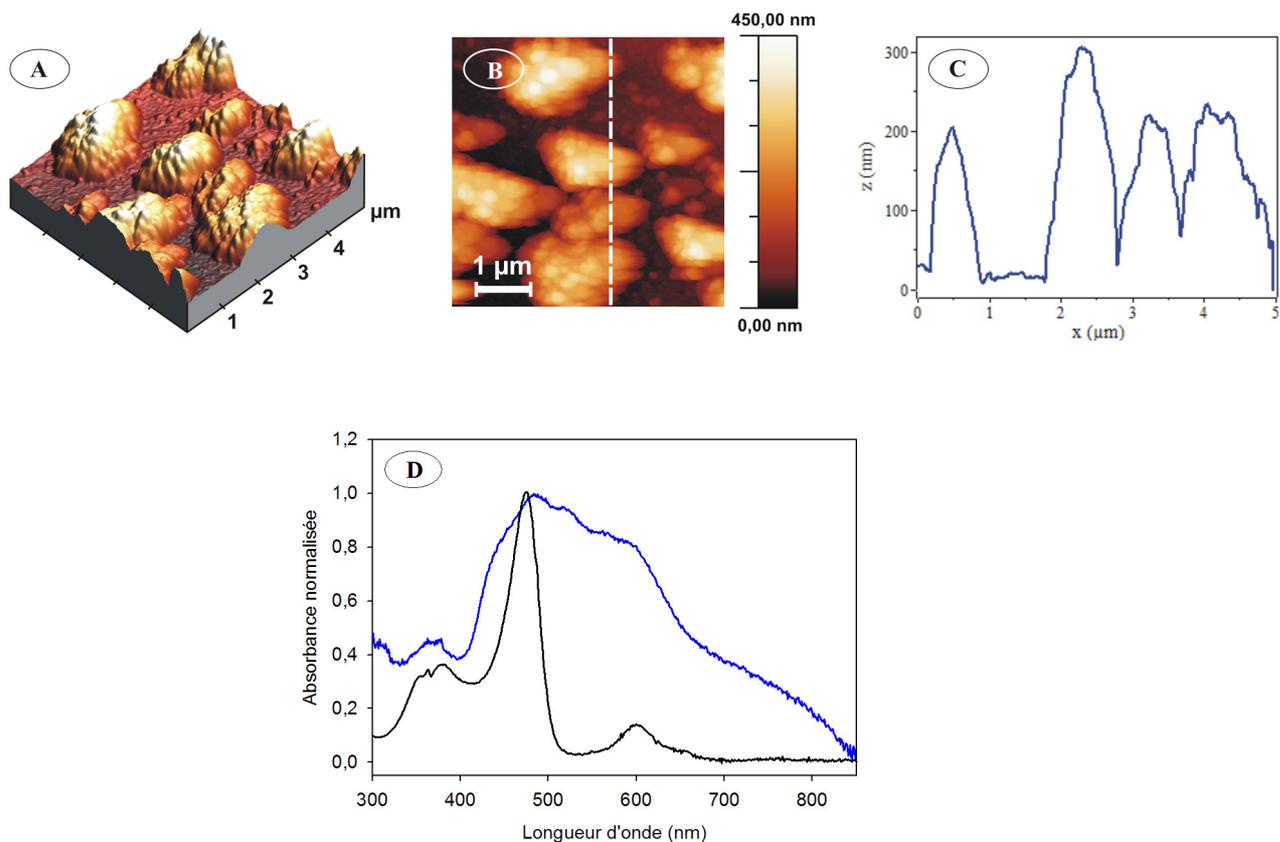


Figure 3. 8. **A)** et **B)** Images AFM (vues 3D et 2D) du dépôt obtenu sur électrode ITO après électrolyse de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ à $-1,8$ V/ECS pendant 10 s. **C)** Profil de hauteur tracé à partir de la ligne blanche hachurée du cliché B). **D)** (—) Spectre d'absorption UV-visible normalisé du dépôt sur ITO et (—) Spectre d'absorption UV-visible normalisé de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ en solution dans CH_3CN .

5) Étude spectroélectrochimique

Une étude spectroélectrochimique a été menée dans le but de confirmer la localisation des transferts électroniques se produisant à chaque vague de réduction. La cellule électrolytique utilisée est une cellule de faible volume permettant d'effectuer une électrolyse totale de la solution sur des échelles de temps très courtes, identiques à celles des expériences de voltampérométrie cyclique.

La Figure 3. 9 représente les spectres d'absorption mesurés durant les électrolyses effectuées en imposant des potentiels correspondant à la réduction des premier, deuxième et troisième pyridinium de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$.

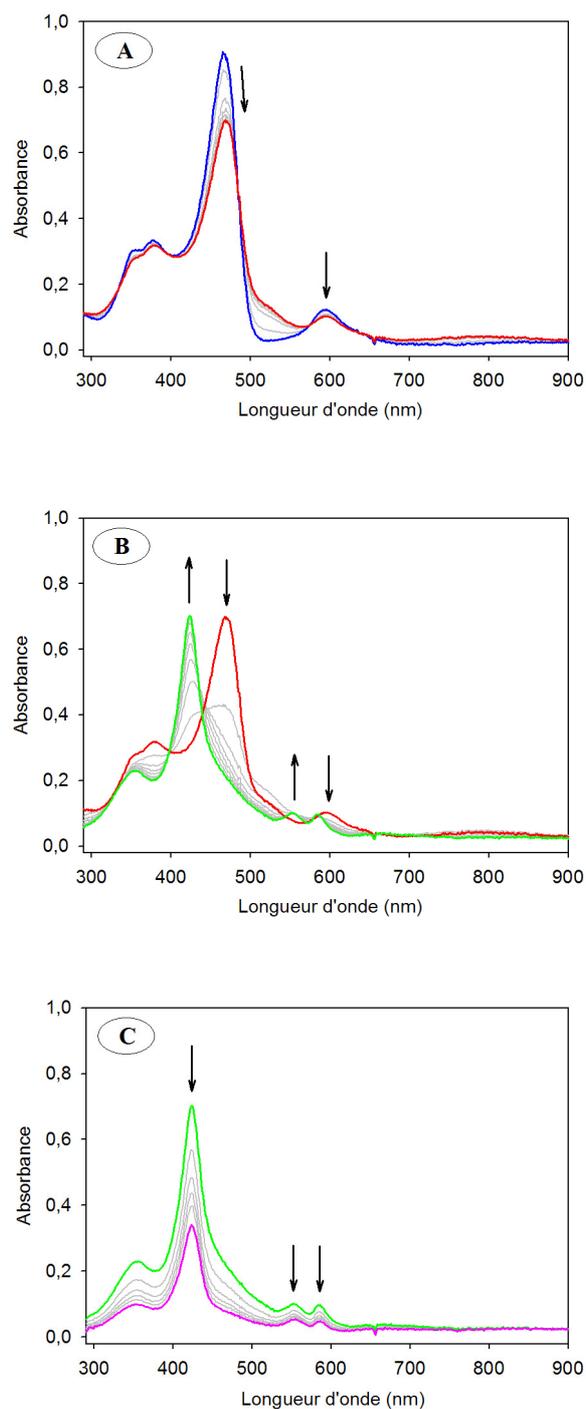


Figure 3. 9. Spectres d'absorption UV-visible mesurés lors de l'électrolyse de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ en milieu CH_3CN en présence de $TBAPF_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ **A**) à la vague de réduction du premier pyridinium ; **B**) à la vague de réduction du deuxième pyridinium et **C**) à la vague de réduction du troisième pyridinium.

Un léger déplacement bathochrome est observé durant la réduction du premier pyridinium (Figure 3. 9. A), tandis qu'un important déplacement hypsochrome est observé ensuite durant la réduction du deuxième pyridinium (Figure 3. 9. B). Ce déplacement hypsochrome est facilement interprétable. En effet, il peut s'expliquer par la diminution de

l'effet électroattracteur des pyridinium réduits sur le cycle porphyrinique, comme ce qui a déjà été observé précédemment dans le cas de la formation des dépôts d'oligomères. Par contre, le déplacement bathochrome observé suite à la réduction du premier pyridinium est plus difficilement explicable. Néanmoins, un comportement similaire a déjà été observé précédemment par A. Giraudeau *et al.* pour la réduction du substituant pyridinium de la *méso*-tétraphényl- β -(*N*-pyridinium)porphyrine de zinc (ZnTPP(py)⁺),²⁰ et avait été interprété par une protonation du radical pyridyle qui aurait pour conséquence le maintien de la charge positive. En effet, les réactions de protonation de radicaux basiques sont courantes même en milieu organique, notamment pour les radicaux pyridyles,²¹ et peuvent être dues à l'abstraction de protons du solvant et/ou de l'électrolyte support.²² Par contre, pour ces deux premières étapes de réduction des pyridinium, le spectre initial de la porphyrine est à nouveau retrouvé lorsqu'une polarisation est effectuée à 0 V après que la réduction soit terminée. Cela confirme la réversibilité des deux premières vagues de réduction des pyridinium observée lors des études voltampérométriques. Il est à noter que dans ces deux cas, les spectres d'absorption gardent toujours une allure caractéristique de spectres de porphyrine, ce qui confirme bien que les électrons sont transférés lors de ces réductions sur les pyridinium et non sur le cycle porphyrinique.

Enfin, lors de la réduction du troisième pyridinium (Figure 3. 9. C), la bande de Soret ainsi que les bandes Q diminuent en intensité. L'absence de l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption autour de 700-800 nm, qui serait caractéristique de la formation du radical anion porphyrinique,²³ nous indique bien que le macrocycle n'est pas touché durant l'électrolyse. Dans ce cas, la diminution d'intensité de la bande de Soret peut alors être interprétée par la formation sur l'électrode du dépôt d'oligomères décrit précédemment, ce qui diminue la concentration en porphyrine de la solution. Il est à noter que durant l'électrolyse, la bande de Soret ne subit plus aucun décalage en longueur d'onde. Cela peut se justifier par le fait qu'une fois réduit, le troisième pyridinium conduit à une oligomérisation entraînant une précipitation, donc le spectre résiduel que nous voyons correspond en fait à la fraction de porphyrine dont seuls deux pyridinium sont réduits. Une polarisation menée ensuite à 0 V ne conduit pas dans ce cas à l'obtention du spectre initial de la porphyrine, confirmant bien le caractère irréversible de la réduction de ce troisième pyridinium. Un résultat similaire est obtenu pour la réduction du quatrième pyridinium.

II. Étude en milieu aqueux, et comparaison avec la ZnTMePyP⁴⁺

1) Spectroscopie stationnaire d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence

Le spectre d'absorption de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ en milieu aqueux est similaire à celui mesuré en milieu CH₃CN (Figure 3. 10. A et Tableau 3. 4). Un déplacement bathochrome est observé par rapport au spectre de la ZnTMePyP⁴⁺. Les bandes sont également élargies et plus faibles en intensité.

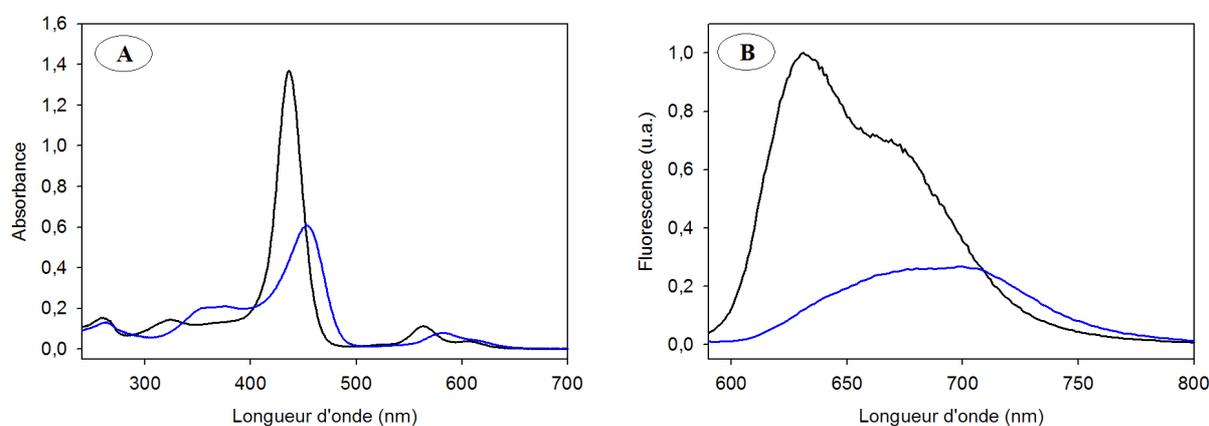


Figure 3. 10. A) Spectres d'absorption UV-visible et B) Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 570$ nm) (—) de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et (—) de la ZnTMePyP⁴⁺ à $8,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en milieu aqueux. Parcours optique : 1 cm.

Bande	Transition impliquée	ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺		ZnTMePyP ⁴⁺	
		λ_{max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Q	$S_0 \rightarrow S_1$ $v = 0 \rightarrow v' = 0$ $v = 0 \rightarrow v' = 1$	620	4700	606	4900
		584	10000	563	14200
B (Soret)	$S_0 \rightarrow S_2$	453	78500	436	171000

Tableau 3. 4. Données spectrales (longueurs d'onde aux maxima d'absorption et coefficients d'absorption molaire correspondants) relatives à la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et à la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu aqueux à pH naturel.

Le spectre de fluorescence de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ obtenu après excitation dans l'état singulet S₁ présente une large bande d'émission centrée autour de 700 nm (Figure 3. 10. B). En prenant la ZnTMePyP⁴⁺ comme référence ($\phi_{F_{\text{réf}}} = 0,025$),³ le rendement quantique de fluorescence ϕ_F de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ a été calculé en utilisant la formule :

$$\phi_F = \phi_{F_{\text{réf}}} \times \frac{\int I_F(\lambda_{\text{exc}}, \lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{em}}}{\int I_{F_{\text{réf}}}(\lambda_{\text{exc}}, \lambda_{\text{em}}) d\lambda_{\text{em}}} \times \frac{A_{\text{réf}}(\lambda_{\text{exc}})}{A(\lambda_{\text{exc}})}$$

où $I_F(\lambda_{\text{exc}}, \lambda_{\text{em}})$ (respectivement $I_{F_{\text{réf}}}(\lambda_{\text{exc}}, \lambda_{\text{em}})$) représente l'intensité de fluorescence de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ (respectivement de la ZnTMePyP⁴⁺ servant de référence) à la longueur d'onde d'émission λ_{em} après excitation à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} , et $A(\lambda_{\text{exc}})$ (respectivement $A_{\text{réf}}(\lambda_{\text{exc}})$) correspond à l'absorbance de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ (respectivement de la ZnTMePyP⁴⁺) à λ_{exc} . Ainsi, le rendement quantique de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ a été estimé de l'ordre de 0,0025, soit dix fois plus faible que celui de la ZnTMePyP⁴⁺.

Un déplacement de Stokes de l'ordre de 1300 cm⁻¹ (Figure 3. 11) est déterminé à partir de la différence d'énergie entre les transitions S₀ → S₁ ($\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$) des spectres d'absorption (d'après les données spectrales du Tableau 3. 4) et d'émission (en prenant $\lambda_{\text{em}} = 675$ nm). Cette valeur est environ deux fois plus élevée que celle de la ZnTMePyP⁴⁺ (650 cm⁻¹).

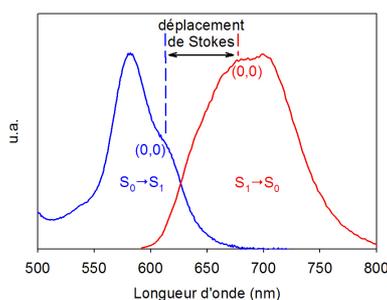


Figure 3. 11. Superposition des spectres d'absorption et de fluorescence de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ permettant la visualisation du déplacement de Stokes.

Enfin, il est à noter que la structure vibronique de l'état S₁ est moins marquée pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺ que pour la ZnTMePyP⁴⁺, que ce soit au niveau du spectre de fluorescence ou alors des bandes Q du spectre d'absorption.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour d'autres porphyrines déformées, comme par exemple les porphyrines des séries *méso*-tétraphényl- β -octaéthylporphyrine (H₂OETPP et ZnOETPP), *méso*-tétraphényl- β -octaméthylporphyrine (H₂OMTPP) ou encore dodécaphénylporphyrine (H₂DPP et ZnDPP).^{24,25}

2) Étude spectroscopique résolue en temps

La Figure 3. 12. A montre le spectre d'absorption transitoire (à l'échelle de la nanoseconde) de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ en solution aqueuse désoxygénée après excitation à 355 nm.

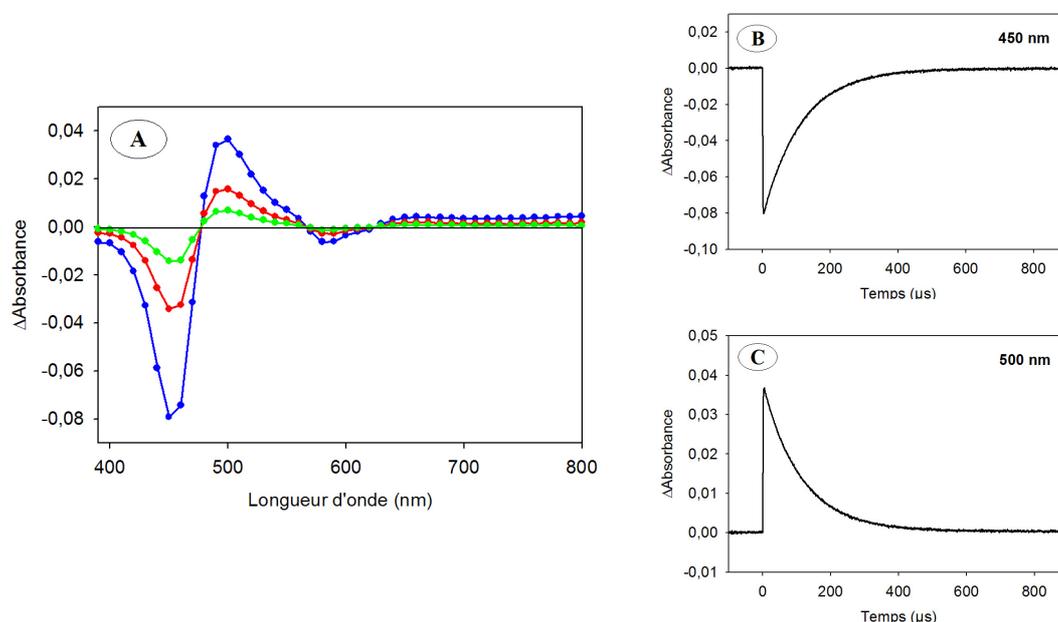


Figure 3. 12. A) Spectres d'absorption transitoire, de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ (3,5 × 10⁻⁶ mol.L⁻¹ mol.L⁻¹) en milieu aqueux à pH naturel (enregistrés à (—) 5 μs, (—) 100 μs et (—) 200 μs après l'impulsion laser excitatrice à 355 nm). B) Signal enregistré à 450 nm et C) Signal enregistré à 500 nm.

Ce spectre fait apparaître les blanchiments dus à la bande de Soret et aux bandes Q (respectivement vers 450 et 580 nm) ainsi que deux bandes d'absorption transitoire (une bande intense vers 500 nm et une plus large au-dessus de 630 nm). Trois points isobestiques sont également présents à 475, 570 et 620 nm. Quelle que soit la longueur d'onde, les déclinés sont mono-exponentiels, avec une durée de vie τ_T de $110 \pm 5 \mu s$ (Figure 3. 12. B et C). En présence de dioxygène, cette durée de vie est fortement réduite, et vaut $6,4 \pm 0,3 \mu s$. Cela permet d'attribuer τ_T à la durée de vie de l'état triplet T₁. Celle-ci est donc environ 30 fois plus courte pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺ que pour la ZnTMePyP⁴⁺ ($\tau_T = 3,7 \pm 0,1 \text{ ms}$).¹

Une étude de la durée de vie τ_S de l'état singulet excité S₁ a aussi pu être effectuée, par fluorescence résolue en temps, en excitant à 420 nm. De cette manière, l'état singulet S₂ est atteint, mais celui-ci conduit rapidement, par des processus de conversion interne, à l'état singulet S₁. La durée de vie τ_S de cet état S₁ a alors été évaluée à 170 ± 20 ps, soit environ dix fois plus courte que celle de la ZnTMePyP⁴⁺ ($\tau_S = 1,3$ ns).²

Il est alors possible de déterminer, à partir de la durée de vie τ_S de l'état S₁ et du rendement quantique de fluorescence Φ_F , les constantes de vitesse radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ dans l'eau, en utilisant les équations :

$$k_r = \frac{\Phi_F}{\tau_S}$$

et :

$$k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{\tau_S}$$

Les constantes vitesses k_r et k_{nr} de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ dans l'eau ont été déterminées respectivement égales à $1,47 \times 10^7$ s⁻¹ et $5,87 \times 10^9$ s⁻¹. Pour comparaison, celles de la ZnTMePyP⁴⁺ ont été estimées, à partir des données de la littérature,^{2,3} respectivement égales à $1,92 \times 10^7$ s⁻¹ et $7,50 \times 10^8$ s⁻¹. Alors que les constantes de vitesse radiatives sont du même ordre de grandeur pour les deux porphyrines, la constante de vitesse non radiative de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ est d'environ un ordre de grandeur supérieure à celle de la ZnTMePyP⁴⁺. Il y a donc augmentation des processus de conversion interne et de croisement inter-système pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺ par rapport à la ZnTMePyP⁴⁺. Ceci a là encore déjà été observé pour d'autres porphyrines déformées comme par exemple H₂OETPP, ZnOETPP, H₂OMTPP, H₂DPP et ZnDPP.^{24,25}

Porphyrine	Φ_F	τ_S (ps)	k_r (s ⁻¹)	k_{nr} (s ⁻¹)	τ_T (μs)
ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	0,0025	170	$1,47 \times 10^7$	$5,87 \times 10^9$	110
ZnTMePyP ⁴⁺	0,025	1300	$1,92 \times 10^7$	$7,50 \times 10^8$	3700

Tableau 3. 5. Rendements quantiques de fluorescence (Φ_F), durées de vie des états S₁ (τ_S) et T₁ (τ_T) et constantes de vitesse radiative k_r et non radiative k_{nr} de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et de la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu aqueux.

3) Étude électrochimique

Le comportement électrochimique de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ a été étudié par voltampérométries cyclique et impulsionnelle (mode DPV) en milieu aqueux à pH 6,5 (Figure 3. 13. A et B) et 3,0 (Figure 3. 13. C et D).

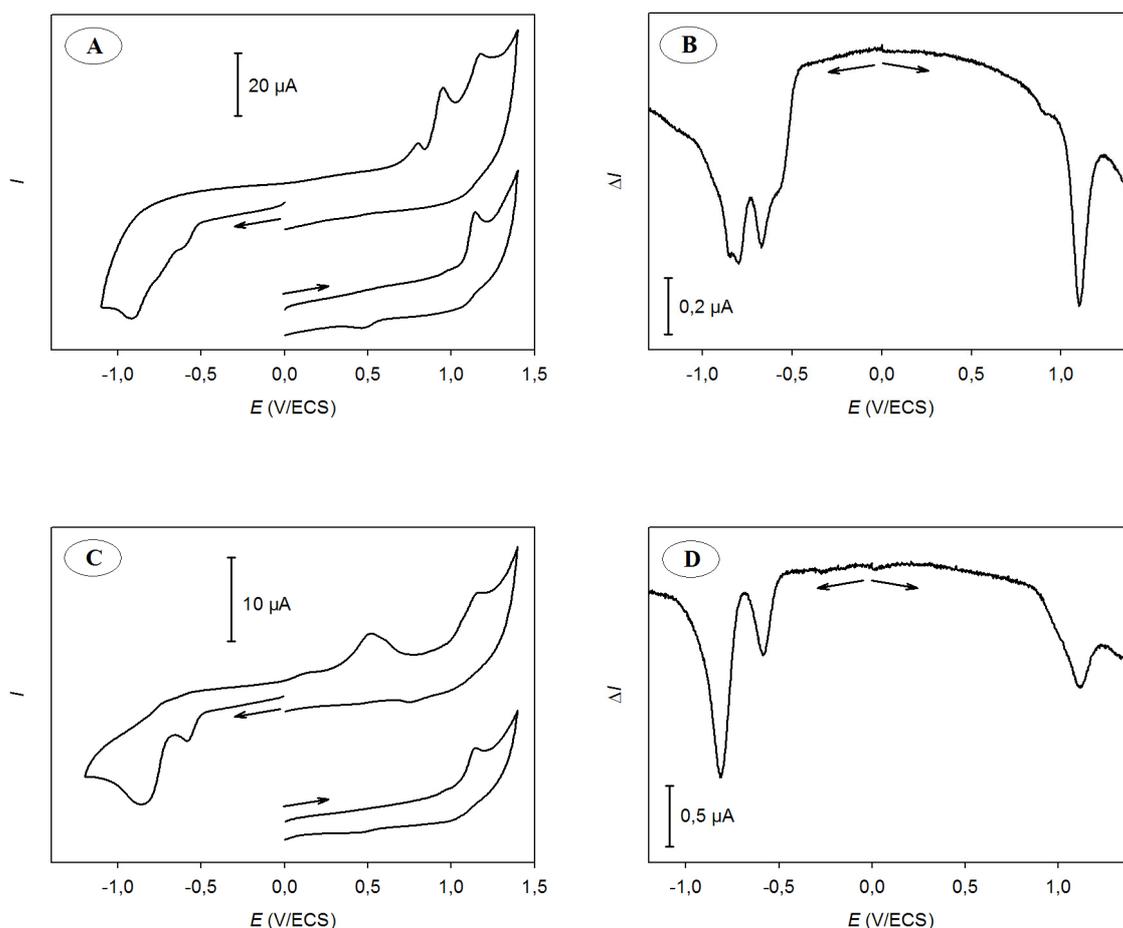


Figure 3. 13. Voltampérométries cycliques ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) et mode DPV ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu aqueux en présence de Na₂SO₄ à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **A**) et **B**) à pH 6,5 ; **C**) et **D**) à pH 3,0 (ajusté par ajout de H₂SO₄). Électrode : carbone vitreux.

Alors que dans le domaine cathodique il est difficile de bien distinguer les différentes vagues sur le voltampérogramme cyclique enregistré à pH 6,5, en mode DPV, quatre pics de réduction apparaissent clairement à -0,58, -0,67, -0,80 et -0,85 V/ECS. Ces pics ont été attribués aux réductions successives des quatre pyridinium. Par contre, la réduction du cycle porphyrinique n'est pas perceptible, celle-ci s'effectuant sans doute à un potentiel plus bas. Ce comportement électrochimique est différent de celui de la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu aqueux à pH 6,5 dans la mesure où les quatre pyridinium sont dans ce cas réduits simultanément en une

unique vague irréversible à -0,87 V/ECS.¹ Il est par ailleurs à noter que le comportement électrochimique de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ dépend du pH de la solution, puisqu'à pH 3, seules deux vagues apparaissent dans le domaine cathodique, la première correspondant à la réduction du premier pyridinium, et la seconde à la réduction simultanée des trois pyridinium suivants.

Concernant le domaine anodique étudié à pH 6,5, un balayage direct en oxydation fait apparaître sur le voltampérogramme une vague irréversible à 1,10 V/ECS, attribuée à l'oxydation du macrocycle de la ZnOEP(py)₄⁴⁺. Néanmoins, lorsque le balayage en oxydation est précédé d'un balayage en réduction, deux vagues supplémentaires apparaissent à 0,81 et 0,95 V/ECS. Comme pour l'étude précédente effectuée en milieu organique, ces vagues supplémentaires peuvent être attribuées à l'oxydation d'oligomères ou de polymères de porphyrines issus de la dimérisation des radicaux pyridyles formés au cours du balayage en réduction.

Porphyrine	pH	1 ^{ère} oxydation du macrocycle (V/ECS)	2 ^{ème} oxydation du macrocycle (V/ECS)	Réduction des pyridinium (V/ECS)
ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	6,5	1,10		-0,58 -0,67 -0,80 -0,85
	3,0	1,12		-0,59 -0,82
ZnTMePyP ⁴⁺	6,5	0,91	1,22	-0,87
	3,0	0,91	1,24	-0,81

Tableau 3. 6. Potentiels redox de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et de la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu aqueux en présence de Na₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹ à pH 6,5 et 3,0 (ajusté par ajout de H₂SO₄) mesurés à partir des voltampérogrammes en mode DPV. $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux.

4) Potentiels redox des états excités

À partir des données spectroscopiques et électrochimiques, il est possible d'estimer les potentiels des couples redox (P_{ox}/P*) et (P*/P_{réd}) faisant intervenir la porphyrine dans son état excité S₁ (notée P*). En effet, la connaissance de ces potentiels redox sera nécessaire dans le chapitre suivant pour expliquer les transferts électroniques pouvant se produire au sein des complexes électrostatiques formés entre la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et différents POM.

Ces potentiels redox peuvent être approximés en utilisant les formules :

$$E_{P_{ox}/P^*} = E_{P_{ox}/P} - \Delta E_{S_0-S_1}$$

et :

$$E_{P^*/P_{red}} = E_{P/P_{red}} + \Delta E_{S_0-S_1}$$

où $E_{P_{ox}/P}$ et $E_{P/P_{red}}$ correspondent respectivement au premier potentiel d'oxydation et de réduction de la porphyrine dans son état fondamental (déterminés à partir des données électrochimiques figurant dans le Tableau 3. 6) et $\Delta E_{S_0-S_1}$ représente la différence d'énergie, exprimée en eV, entre l'état fondamental S_0 et le premier état singulet excité S_1 de la porphyrine (déterminée à partir de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la bande Q(0,0)).

Dans le Tableau 3. 7 sont données les valeurs de potentiels obtenues pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺, ainsi que pour comparaison celles de la ZnTMePyP⁴⁺, à pH 6,5.

Porphyrine	P _{ox} /P* (V/ENH)	P*/P _{red} (V/ENH)
ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺	-0,66	1,66
ZnTMePyP ⁴⁺	-0,90	1,42

Tableau 3. 7. Potentiels redox des couples P_{ox}/P* et P*/P_{red} estimés pour la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et la ZnTMePyP⁴⁺ en milieu aqueux à pH 6,5.

Conclusion

D'un point de vue photophysique, nous avons donc vu que, comparée à la ZnTMePyP⁴⁺, la porphyrine déformée ZnOEP(py)₄⁴⁺ présente un déplacement bathochrome, une diminution d'intensité et un élargissement des bandes d'absorption, accompagnés d'une quasi-disparition des structures vibroniques sur les spectres d'absorption et d'émission. Elle est aussi caractérisée par une augmentation du déplacement de Stokes, une diminution du rendement quantique de fluorescence, ainsi qu'une diminution des durées de vie des états excités S_1 et T_1 , correspondant à une augmentation des processus non radiatifs de conversion interne et de croisement inter-système.

Ces observations sont caractéristiques d'une porphyrine possédant une conformation non plane et ont déjà été faites pour d'autres porphyrines déformées, (H_2OETPP , $ZnOETPP$, H_2OMTPP , H_2DPP et $ZnDPP$).^{24,25}

Le comportement électrochimique de la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ diffère également fortement de celui de la $ZnTMePyP^{4+}$. En effet, la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ présente la particularité d'avoir ses quatre pyridinium qui se réduisent en quatre étapes successives en milieu organique, et en milieu aqueux à pH naturel, montrant l'existence d'une forte interaction entre eux. De plus, la réduction des pyridinium se produit également avant celle du macrocycle, ce qui n'est pas le cas pour la $ZnTMePyP^{4+}$.

Dans ce chapitre, seuls ont été présentés les résultats obtenus pour la $ZnOEP(py)_4^{4+}$. Mais il est à noter que la $(py)ZnOEP(py)_4^{4+}$ a fait l'objet d'une étude similaire. Les résultats ont alors permis de montrer que la présence de la pyridine axiale n'induit aucun changement au niveau des propriétés photochimiques et électrochimiques de ces porphyrines.

Références bibliographiques relatives au chapitre 3

1. Costa-Coquelard, C. Formation de nouveaux complexes porphyrine(s)-polyoxométallate(s) : étude physico-chimique et photocatalytique. Thèse à l'Université Paris-Sud, Orsay, 2007.
2. Kalyanasundaram, K.; Neumann-Spallart, M., Photophysical and redox properties of water-soluble porphyrins in aqueous media. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, (26), 5163-5169.
3. Kalyanasundaram, K., Photochemistry of water-soluble porphyrins: comparative study of isomeric tetrapyrrolyl- and tetrakis(*N*-methylpyridiniumyl)porphyrins. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, (16), 2453-2459.
4. Kadish, K. M.; Araullo, C.; Maiya, G. B.; Sazou, D.; Barbe, J.-M.; Guillard, R., Electrochemical and spectral characterization of copper, zinc, and vanadyl *meso*-tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin complexes in dimethylformamide. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, (13), 2528-2533.
5. Enescu, M.; Steenkeste, K.; Tfibel, F.; Fontaine-Aupart, M.-P., Femtosecond relaxation processes from upper excited states of tetrakis(*N*-methyl-4-pyridyl)porphyrins studied by transient absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 6092-6099.
6. Van Caemelbecke, E.; Derbin, A.; Hambright, P.; Garcia, R.; Doukkali, A.; Saoiabi, A.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Kadish, K. M., Electrochemistry of [(TMpyP)M^{II}]⁴⁺(X⁻)₄ (X⁻ = Cl⁻ or BPh₄⁻) and [(TMpyP)M^{III}Cl]⁴⁺(Cl⁻)₄ in *N,N*-dimethylformamide where M is one of 15 different metal ions. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, (11), 3789-3798.
7. Giraudeau, A.; Lobstein, S.; Ruhlmann, L.; Melamed, D.; Barkigia, K. M.; Fajer, J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-*meso*-tetrapyrrolyl-β-octaethylporphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 793-797.
8. Shelnutz, J. A.; Song, X.-Z.; Ma, J.-G.; Jia, S.-L.; Jentzen, W.; Medforth, C. J., Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 31-41.
9. Senge, M. O., Exercises in molecular gymnastics-bending, stretching and twisting porphyrins. *Chem. Commun.* **2006**, 243-256.
10. Barkigia, K. M.; Berber, M. D.; Fajer, J.; Medforth, C. J.; Renner, M. W.; Smith, K. M., Nonplanar porphyrins. X-ray structures of (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl- and -octamethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)zinc(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, (24), 8851-8857.
11. Jentzen, W.; Simpson, M. C.; Hobbs, J. D.; Song, X.; Ema, T.; Nelson, N. Y.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Veyrat, M.; Mazzanti, M.; Ramasseul, R.; Marchon, J.-C.; Takeuchi, T.; Goddard III, W. A.; Shelnutz, J. A., Ruffling in a series of nickel(II) *meso*-tetrasubstituted porphyrins as a model for the conserved ruffling of the heme of cytochromes *c*. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, (45), 11085-11097.
12. Song, X.-Z.; Jentzen, W.; Jia, S.-L.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Shelnutz, J. A., Representation of nonplanar structures of nickel(II) 5,15-disubstituted porphyrins in terms of displacements along the lowest-frequency normal coordinates of the macrocycle. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (51), 12975-12988.
13. D'Souza, F.; Zandler, M. E.; Tagliatesta, P.; Ou, Z.; Shao, J.; Van Caemelbecke, E.; Kadish, K. M., Electronic, spectral, and electrochemical properties of (TPPBr_x)Zn where TPPBr_x is the dianion of β-brominated-pyrrole tetraphenylporphyrin and *x* varies from 0 to 8. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (18), 4567-4572.
14. Senge, M. O.; Renner, M. W.; Kalisch, W. W.; Fajer, J., Molecular structure of (5,10,15,20-tetrabutyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato)nickel(II)-correlation of nonplanarity with frontier orbital shifts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 381-385.
15. Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El-Kahef, L.; Gross, M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (12), 2969-2979.
16. Ruhlmann, L.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A., An electrosynthetic path toward pentaporphyrins. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, (4), 1352-1355.
17. Bucher, C.; Devillers, C. H.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E., Ferrocene-appended porphyrins: syntheses and properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 21-36.
18. Carelli, V.; Liberatore, F.; Casini, A.; Tortorella, S.; Scipione, L.; Renzo, B. D., On the regio- and stereoselectivity of pyridinyl radical dimerization. *New J. Chem.* **1998**, 999-1004.
19. Carelli, V.; Liberatore, F.; Tortorella, S.; Rienzo, B. D.; Scipione, L., Structure of the dimers arising from one-electron electrochemical reduction of pyridinium salts 3,5-disubstituted with electron-withdrawing groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 1, 542-547.
20. Brisach-Wittmeyer, A.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A., Electrochemical reduction of 1-(*meso*-tetraphenylporphyrin)-pyridinium cations. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 576, 129-137.
21. Volke, J.; Dunsch, L.; Volkeová, V.; Petr, A.; Urban, J., Comproportionation in the reduction of pyridinium derivatives - a combined ESR and electrochemical study. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, (12), 1771-1780.

22. Inisan, C.; Saillard, J.-Y.; Guillard, R.; Tabard, A.; Mest, Y. L., Electrooxidation of porphyrin free bases: fate of the π -cation radical. *New J. Chem.* **1998**, 823-830.
23. Kadish, K. M.; Franzen, M. M.; Han, B. C.; Araullo-McAdams, C.; Sazou, D., The effect of the porphyrin macrocycle on the spectroscopic properties and catalytic activity of electroreduced nickel(II) porphyrins. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, (21), 4399-4403.
24. Gentemann, S.; Medforth, C. J.; Forsyth, T. P.; Nurco, D. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Holten, D., Photophysical properties of conformationally distorted metal-free porphyrins. Investigation into the deactivation mechanisms of the lowest excited singlet state. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, (16), 7363-7368.
25. Gentemann, S.; Nelson, N. Y.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Leung, S. H.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Holten, D., Variations and temperature dependence of the excited state properties of conformationally and electronically perturbed zinc and free base porphyrins. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, (7), 1247-1254.

CHAPITRE 4

***FORMATION ET
ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DE COMPLEXES ÉLECTROSTATIQUES
POM-PORPHYRINES
APPLICATIONS À LA PHOTORÉDUCTION
DE CATIONS MÉTALLIQUES***

Chapitre 4

Formation et étude physico-chimique de complexes électrostatiques

POM-porphyrines

Application à la photoréduction de cations métalliques

Introduction	115
I. Formation et étude physico-chimique des complexes électrostatiques 116	
1) Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence	116
a) Complexe formé entre la ZnTMePyP ⁴⁺ et le POM ββ-{Co ₄ P ₄ W ₃₀ }	116
b) Complexe formé entre la ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺ et le POM ββ-{Co ₄ P ₄ W ₃₀ }	118
c) Complexe formé entre la ZnTMePyP ⁴⁺ ou la ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺ et le POM αα- {Na ₂ Fe ₂ P ₄ W ₃₀ }	119
d) Récapitulatif des résultats obtenus	120
2) Étude électrochimique	120
3) Étude de l'absorption transitoire	122
II. Photoréduction de cations métalliques par les complexes électrostatiques	124
1) Photoréduction d'ions Ag ^I	124
a) Photoréduction en l'absence de dioxygène	125
b) Proposition d'un mécanisme	127
α) Mécanisme « en réduction »	127
β) Mécanisme « en oxydation »	129
c) Photoréduction en présence de dioxygène	131
α) Cas des complexes à base de cobalt	131
β) Cas du complexe à base de fer	132
γ) Discussion	133
2) Photoréduction d'ions Au ^{III}	134
Conclusion	135

Références bibliographiques relatives au chapitre 4 137

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de complexes électrostatiques formés entre des POM et des porphyrines cationiques. Pour cela, nous avons utilisé les deux porphyrines tétracationiques étudiées dans le chapitre précédent, la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et la ZnTMePyP⁴⁺. Quant aux POM, nous avons choisi le sandwich symétrique tétramétallique à base de cobalt, $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}, ainsi que le sandwich bimétallique à base de fer, $\alpha\alpha$ -{Na₂Fe₂P₄W₃₀}, tous deux déjà présentés dans le chapitre 2.

Des complexes électrostatiques entre des polyanions et des porphyrines cationiques ont déjà été reportés à plusieurs reprises dans la littérature. Ainsi, J.-Q. Xu *et al.* ont montré la possibilité de former un complexe électrostatique de stœchiométrie 1/1 entre le POM Keggin [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ et la *méso*-tétrakis(*N*-benzyl-4-pyridinium)porphyrine, base libre ou métallée.¹ Ces complexes ont été mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le complexe obtenu avec la porphyrine métallée par un ion Co^{II} a par ailleurs montré des propriétés intéressantes pour la réduction électrocatalytique du dioxygène. De même, A.M.V. Cavaleiro *et al.* ont étudié des complexes électrostatiques formés entre des POM Keggin et différentes porphyrines *méso*-substituées par des pyridinium, et ont montré leurs propriétés catalytiques pour l'époxydation d'alcènes.² Néanmoins, dans aucun de ces exemples, les porphyrines n'ont été utilisées en tant que photosensibilisateurs.

Au laboratoire, la faisabilité de tels complexes électrostatiques a déjà été initiée préalablement par C. Costa-Coquelard, qui a étudié au cours de sa thèse la formation ainsi que les propriétés physico-chimiques et photocatalytiques de complexes formés entre la ZnTMePyP⁴⁺ et plusieurs composés Dawson : α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Zn₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻, $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Ni₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ et $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Fe₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹²⁻³.

La mise en évidence de la formation des complexes électrostatiques présentés dans ce chapitre a été permise par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence. L'utilisation d'une variante de la méthode de Job nous a permis de déterminer les constantes de formation de ces complexes. Une étude physico-chimique (électrochimique et photochimique) de ces complexes a également été menée. Enfin, l'utilisation de ces complexes pour la photoréduction de cations métalliques sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre, et un mécanisme sera proposé.

I. Formation et étude physico-chimique des complexes électrostatiques

1) Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

La mise en évidence de la formation des complexes électrostatiques a été permise en effectuant des titrages de solutions aqueuses de porphyrine (de concentration $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) par des solutions de POM plus concentrées ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Le suivi des différents titrages est effectué par spectroscopies d'absorption et d'émission.

a) Complexe formé entre la ZnTMePyP^{4+} et le POM $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$

La Figure 4. 1. A et B représente les spectres obtenus lors du titrage d'une solution de ZnTMePyP^{4+} par une solution de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$.

Durant le titrage, la bande de Soret ainsi que les bandes Q de la porphyrine diminuent fortement en intensité et subissent un déplacement bathochrome. Par ailleurs, l'absorbance en dessous de 400 nm, c'est-à-dire au niveau de la bande à transfert de charges du POM, augmente au fur et à mesure des ajouts du POM (Figure 4. 1. A). Plusieurs points isobestiques sont également observés. Concernant le spectre d'émission de la porphyrine, un piégeage important de la fluorescence est observé suite aux ajouts successifs de POM (Figure 4. 1. B), et ce, jusqu'à un piégeage total pour une fraction molaire en POM de 0,2 (Figure 4. 1. D). Ces changements importants des spectres d'absorption et d'émission de la porphyrine au fur et à mesure des ajouts de POM indiquent l'existence d'interactions fortes entre ces deux entités et

la formation d'un complexe. Par ailleurs, le piégeage total de la fluorescence observé pour $x_{\text{POM}} = 0,20$ montre que le complexe formé est de stœchiométrie 1/4, c'est-à-dire constitué de quatre porphyrines pour un POM. Enfin, les effets hypochrome et bathochrome observés au niveau de la bande de Soret de la porphyrine au sein du complexe suggèrent également que les macrocycles sont « collés » sur le POM, entraînant une forte interaction du système π de la porphyrine avec le POM.

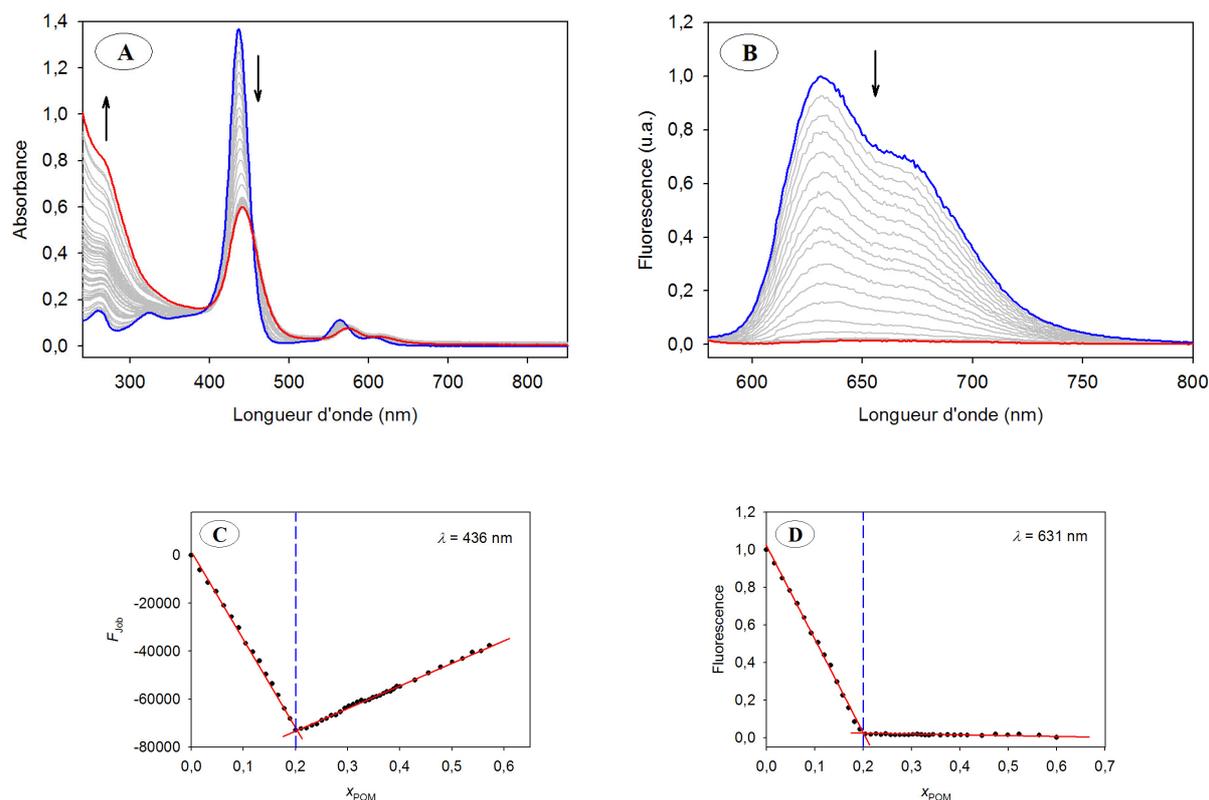
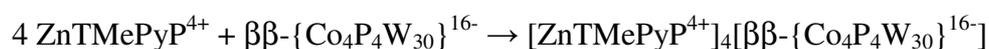


Figure 4. 1. **A)** Spectres d'absorption UV-visible et **B)** Spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 570 \text{ nm}$), obtenus au cours du titrage d'une solution aqueuse de ZnTMePyP^{4+} ($8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution aqueuse de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ ($6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Parcours optique : 1 cm. **C)** Tracé de la fonction de Job par rapport à la fraction molaire en POM effectué à partir de l'absorbance à 436 nm. **D)** Tracé de l'intensité de fluorescence à 631 nm en fonction de la fraction molaire en POM.

Cette stœchiométrie de 4/1 pour le complexe étudié a pu être confirmée en utilisant une variante de la méthode de Job (*cf.* annexe B). La Figure 4. 1. C représente le tracé de la fonction de Job pour le dosage de la ZnTMePyP^{4+} par le POM $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$. Sur ce tracé, la rupture de pente observée pour $x_{\text{POM}} = 0,2$ confirme bien la formation d'un unique complexe de stœchiométrie 1/4, selon la réaction :



Il s'agit donc d'un complexe globalement neutre, le POM utilisé possédant 16 charges négatives tandis que la porphyrine utilisée possède 4 charges positives.

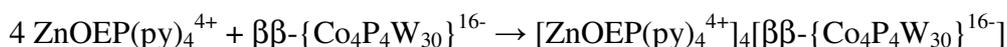
Le tracé de Job permet également la détermination des constantes globales de formation des complexes (*cf.* annexe B). Ainsi, en faisant l'hypothèse que les sels de POM et de porphyrine que nous avons utilisés sont entièrement dissociés en solution, la constante de formation du complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ est estimée à $1 \times 10^{31} \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4}$. Il s'agit donc d'une constante très élevée, caractérisant une réaction de complexation totale.

Ces observations sont semblables à celles effectuées par J.-Q. Xu *et al.* qui ont également montré la formation d'un complexe neutre entre le POM $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ et diverses *méso*-tétrakis(*N*-benzyl-4-pyridinium)porphyrines.¹ Par ailleurs, ils ont aussi observé un déplacement bathochrome des bandes d'absorption de la porphyrine, ainsi qu'un effet hypochrome sur ces bandes, sous l'effet du POM, conformément à nos résultats.

b) Complexe formé entre la ZnOEP(py)₄⁴⁺ et le POM ββ-{Co₄P₄W₃₀}

Des résultats quasi similaires sont obtenus pour le titrage de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ par le même POM (Figure 4. 2).

Comme précédemment, les bandes d'absorption de la porphyrine diminuent fortement en intensité tandis qu'elles subissent un déplacement bathochrome (Figure 4. 2. A). Le tracé de Job pour ce titrage montre qu'il se forme également un complexe de stœchiométrie 1/4 (Figure 4. 2. C) :



La constante globale de formation de ce complexe est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec l'autre porphyrine, puisqu'elle est estimée à $7 \times 10^{30} \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4}$.

Par contre, une différence notable apparaît sur les spectres d'émission puisqu'une luminescence d'environ 50% reste lorsque la stœchiométrie 1/4 est atteinte (Figure 4. 2. B), contrairement au complexe précédent pour lequel un piégeage total de la fluorescence avait été observé. La Figure 4. 2. D montre que la luminescence de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ est moins piégée que celle de la ZnTMePyP⁴⁺ à chaque ajout de POM, et que, une fois la stœchiométrie 1/4 atteinte, la fluorescence restante ne diminue que très faiblement, cette diminution n'étant alors attribuée qu'à un effet de dilution.

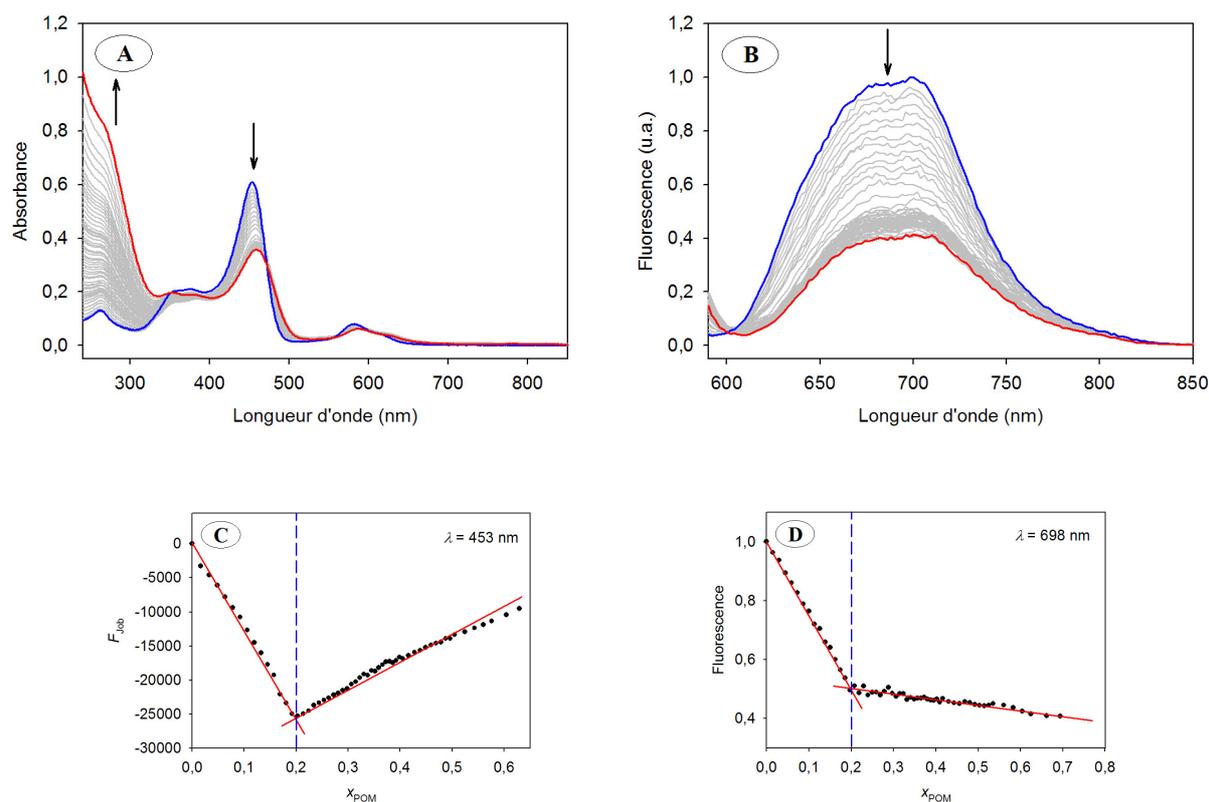


Figure 4. 2. A) Spectres d'absorption UV-visible et B) Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 570$ nm), obtenus au cours du titrage d'une solution aqueuse de $ZnOEP(py)_4^{4+}$ ($8,0 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$) par une solution aqueuse de $\beta\beta\text{-}\{Co_4P_4W_{30}\}$ ($6,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$). Parcours optique : 1 cm. C) Tracé de la fonction de Job par rapport à la fraction molaire en POM effectué à partir de l'absorbance à 453nm. D) Tracé de l'intensité de fluorescence à 698 nm en fonction de la fraction molaire en POM.

c) *Complexe formé entre la $ZnTMePyP^{4+}$ ou la $ZnOEP(py)_4^{4+}$ et le POM $\alpha\alpha\text{-}\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}$*

De manière similaire, des titrages de ces deux mêmes porphyrines ont été effectués en utilisant comme solution titrante une solution de $\alpha\alpha\text{-}\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}$. Les résultats obtenus sont tout à fait semblables. En effet, nous observons la formation des deux complexes globalement neutres $[ZnTMePyP^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}^{16-}]$ et $[ZnOEP(py)_4^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{Na_2Fe_2P_4W_{30}\}^{16-}]$, de constantes globales de formation estimées respectivement à 1×10^{33} et 1×10^{34} L 4 .mol $^{-4}$. Comme précédemment, le complexe formé avec la $ZnTMePyP^{4+}$ ne fluoresce pas, tandis qu'il reste une fluorescence de l'ordre de 40% dans le cas du complexe formé avec la $ZnOEP(py)_4^{4+}$.

d) Récapitulatif des résultats obtenus

Les quatre complexes électrostatiques étudiés possèdent tous la même stœchiométrie, correspondant à la formation de complexes globalement neutres. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par C. Costa-Coquelard au cours de sa thèse. En effet, outre pour le complexe formé à partir de α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻, tous les complexes étudiés formés avec les POM sandwichs de type Dawson sont neutres. Par ailleurs, tous les complexes formés avec la ZnTMePyP⁴⁺ sont non fluorescents, tandis que pour les deux complexes étudiés formés à partir de la ZnOEP(py)₄⁴⁺, une fluorescence subsiste.

Complexe	Stœchiométrie	Constante globale de formation β (L ⁿ .mol ⁻ⁿ)	Luminescence
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₄ [$\beta\beta$ -{Co ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻]	1/4	1 × 10 ³¹	non fluorescent
[ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺] ₄ [$\beta\beta$ -{Co ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻]	1/4	7 × 10 ³⁰	fluorescent
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₄ [$\alpha\alpha$ -{Na ₂ Fe ₂ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻]	1/4	1 × 10 ³³	non fluorescent
[ZnOEP(py) ₄ ⁴⁺] ₄ [$\alpha\alpha$ -{Na ₂ Fe ₂ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻]	1/4	1 × 10 ³⁴	fluorescent
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₂ [α -{P ₂ W ₁₈ } ⁶⁻] (*)	1/2	2 × 10 ¹⁶	non fluorescent
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₄ [$\beta\beta$ -{Zn ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻] (*)	1/4	3 × 10 ³⁰	non fluorescent
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₄ [$\beta\beta$ -{Ni ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹⁶⁻] (*)	1/4	non déterminée	non fluorescent
[ZnTMePyP ⁴⁺] ₃ [$\beta\beta$ -{Fe ₄ P ₄ W ₃₀ } ¹²⁻] (*)	1/3	non déterminée	non fluorescent

Tableau 4. 1. Tableau récapitulatif des principaux résultats obtenus pour plusieurs complexes électrostatiques entre des POM de type Dawson et des porphyrines tétracationiques. (*) d'après réf. ³

2) Étude électrochimique

Une étude électrochimique de ces complexes électrostatiques a été effectuée par voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes des deux complexes électrostatiques formés à partir du POM $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}, en milieu aqueux à pH 3,5, sont présentés Figure 4. 3, et comparés à ceux des composés précurseurs seuls en solution.

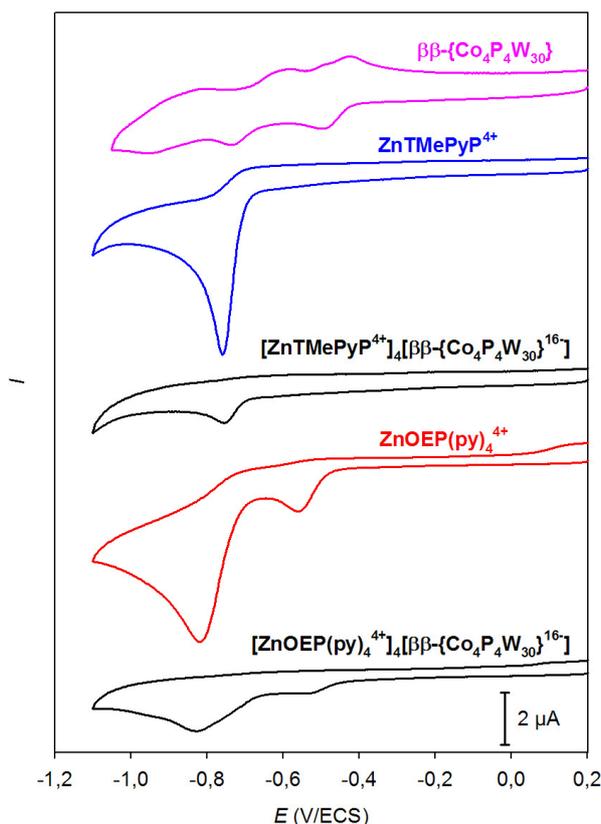


Figure 4. 3. Voltampérogrammes cycliques de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), ZnTMePyP^{4+} ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et des deux complexes formés entre ces entités en milieu aqueux en présence de Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ajusté à pH 3,5 par ajout de H_2SO_4 . $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux.

Sur les voltampérogrammes correspondant aux complexes, seules apparaissent dans le domaine cathodique les vagues correspondant à la réduction des pyridinium des porphyrines. En effet, les vagues associées à la réduction des atomes de tungstène du POM n'y apparaissent pas. Néanmoins, les potentiels de réduction des pyridinium des porphyrines ne semblent pas être affectés par la présence du POM au sein de ces complexes. L'absence des processus redox relatifs au POM peut s'expliquer par le fait que, au sein d'un complexe, les quatre porphyrines « encapsulent » le POM, rendant difficile le transfert d'électrons entre celui-ci et l'électrode. Ainsi, seules les porphyrines peuvent avoir une approche directe de l'électrode. De plus, de par la stœchiométrie des complexes, il est à noter qu'il y a quatre fois plus de porphyrines que de POM, rendant encore moins favorable l'observation des processus redox du POM face à ceux des porphyrines. En effet, au sein d'un complexe, cela entraîne 16 électrons échangés pour les porphyrines (du fait que chacune possède quatre pyridinium), alors que les vagues de réduction des POM sont à 4 électrons.

Par ailleurs, le courant est beaucoup plus faible pour les complexes que pour les porphyrines seules en solution. Ceci peut s'expliquer par le fait que les complexes sont beaucoup plus volumineux, entraînant une diminution du coefficient de diffusion D . En effet, il est connu que le courant varie en $D^{1/2}$.

3) Étude de l'absorption transitoire

Ces complexes électrostatiques ont également fait l'objet d'une étude photophysique dans le but d'essayer de mettre en évidence un éventuel transfert électronique entre les porphyrines et le POM. Ainsi, les spectres d'absorption transitoire (à l'échelle de la nanoseconde) des complexes ont été obtenus, en enregistrant les déclins après excitation laser à 355 nm (Figure 4. 4. A). Toutes les études ont été effectuées en milieu aqueux désoxygéné et à pH naturel.

La Figure 4. 4. B montre les spectres d'absorption transitoire normés du complexe $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ et de la porphyrine $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$, 5 μs après l'excitation laser. Les deux spectres sont similaires à première vue. Néanmoins, un léger décalage vers les plus grandes longueurs d'onde est observé pour le complexe par rapport au spectre de la porphyrine seule. Ceci est en accord avec les spectres d'absorption stationnaire obtenus pour le complexe et la porphyrine (Figure 4. 2. A). Par ailleurs, une importante diminution d'intensité (d'un facteur 20 environ) est observée pour le spectre du complexe (Figure 4. 4. A) par rapport à celui de la porphyrine seule (chapitre 3, Figure 3. 11. A). De plus, les déclins enregistrés à différentes longueurs d'onde pour le complexe peuvent tous être modélisés par une exponentielle de constante de temps τ_{complexe} de l'ordre de $11 \pm 1 \mu\text{s}$ (Figure 4. 4. C et D), montrant une importante diminution de la durée de vie de l'état triplet T_1 .

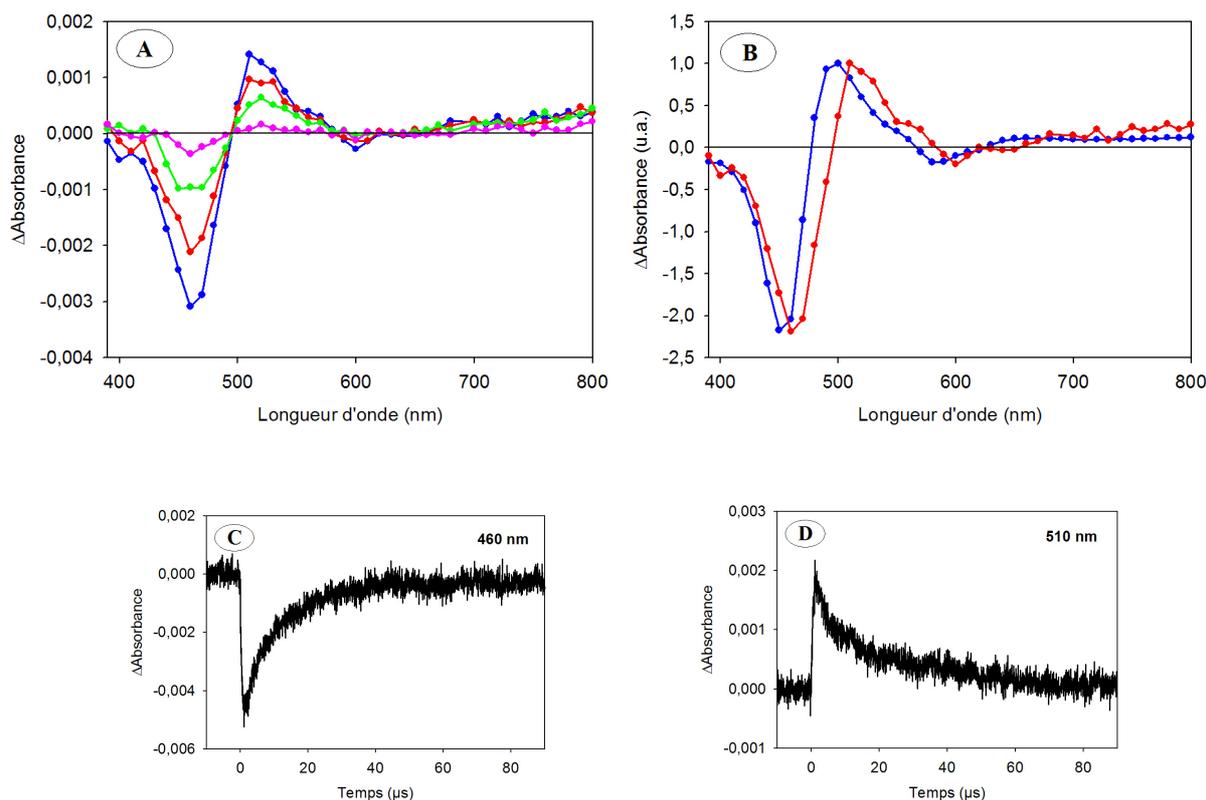


Figure 4. 4. A) Spectres d'absorption transitoire du complexe $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4]^{4+}_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ ($1,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu aqueux à pH naturel (enregistrés à (—) 5 μ s, (—) 10 μ s, (—) 20 μ s et (—) 80 μ s après l'impulsion laser excitatrice à 355 nm). B) Spectres d'absorption transitoire normés (—) du complexe comparé à (—) celui de la porphyrine, 5 μ s après l'excitation laser. C) Signal enregistré à 460 nm et D) Signal enregistré à 510 nm.

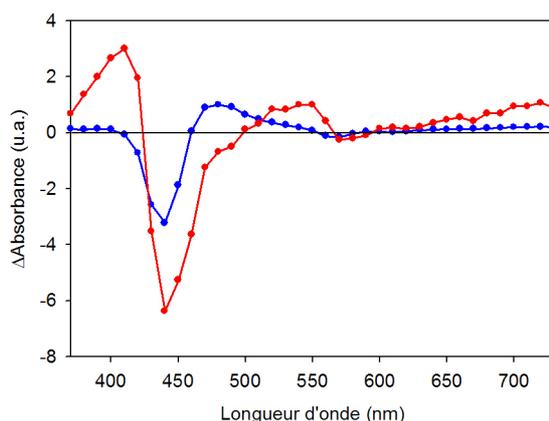


Figure 4. 5. Spectres d'absorption transitoire normés (—) du complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ comparé à (—) celui de la ZnTMePyP^{4+} , 5 μ s après l'excitation laser à 355 nm.

Des observations similaires sont faites pour le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ (Figure 4. 5). Les déclinés enregistrés pour le complexe montrent également une importante diminution de la durée de vie de l'état triplet T_1 des porphyrines par la présence du POM, la durée de vie $\tau_{T_{\text{complexe}}}$ de cet état étant estimée pour ce complexe de l'ordre de $35 \pm 5 \mu\text{s}$.

Pour les deux complexes électrostatiques étudiés par absorption transitoire, un important piégeage de l'état triplet T_1 des porphyrines est donc observé en présence du POM. Ceci pourrait être dû à un transfert électronique se produisant entre les porphyrines excitées et le POM au sein de ces complexes. Néanmoins, aucune composante courte supplémentaire relative à la formation d'un éventuel POM réduit n'est observée. Ainsi, des études à des échelles de temps plus faibles que celles permises par ce montage d'absorption transitoire utilisé au cours de ma thèse s'avèrent donc nécessaires pour mieux caractériser ces complexes.

II. Photoréduction de cations métalliques par les complexes électrostatiques

Ces complexes électrostatiques ont ensuite fait l'objet d'une étude photocatalytique pour la réduction de cations métalliques afin de tester l'action de photosensibilisation des porphyrines sur les POM.

1) Photoréduction d'ions Ag^I

Les premiers tests ont été effectués pour la photoréduction d'ions Ag^+ . Pour cela, à des solutions aqueuses à pH naturel contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de porphyrine et $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de POM en présence de $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol est ajouté $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 (soit 80 équivalents d'ions Ag^+ par rapport au complexe). Les solutions sont désoxygénées ou non, puis irradiées par de la lumière visible ($\lambda \geq 385 \text{ nm}$).

a) Photoréduction en l'absence de dioxygène

La Figure 4. 6. A représente l'évolution sous irradiation lumineuse des spectres d'absorption de la solution désoxygénée dans le cas du complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$.

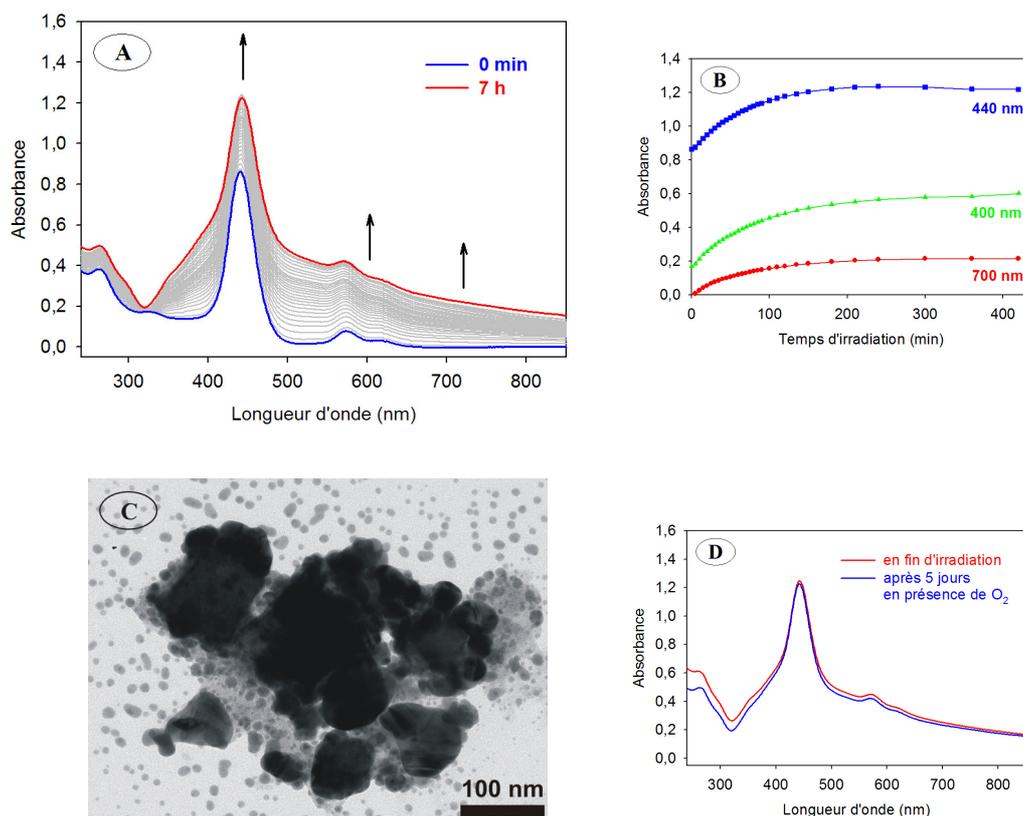


Figure 4. 6. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 400, 440 et 700 nm. C) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées. D) Évolution du spectre d'absorption UV-visible après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm.

Au cours de l'illumination, l'absorbance augmente sur tout le domaine spectral, caractérisant la formation de particules d'argent de grande taille.⁴ À partir de l'évolution temporelle de l'absorbance à différentes longueurs d'onde (Figure 4. 6. B), la vitesse initiale de réduction des ions Ag^+ a été estimée de l'ordre de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que lorsque le POM $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ est utilisé seul ($1,6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, chapitre 2, paragraphe II). Après 3 h d'irradiation, l'absorbance n'augmente plus, montrant la fin de la réduction des ions Ag^+ . Il est à noter également que les

porphyrines sont stables au cours de l'irradiation, puisque la bande de Soret et les bandes Q subsistent. La formation des nanoparticules d'argent est aussi confirmée par microscopie électronique en transmission (Figure 4. 6. C). Comparées aux nanoparticules formées suite à l'utilisation du POM seul, les particules obtenues avec ce complexe électrostatique semblent plus agglomérées, et leur taille varie entre 100 et 400 nm, même si quelques très petites nanoparticules sont également présentes. Par ailleurs, ces nanoparticules d'argent obtenues sont stables, même en présence de dioxygène, puisque aucun changement n'apparaît sur le spectre d'absorption 5 jours après la fin de l'irradiation (Figure 4. 6. D).

Des résultats tout à fait similaires sont obtenus avec le complexe $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ (Figure 4. 7). Les particules d'argent formées sont semblables, et la vitesse initiale de réduction des ions Ag^+ est estimée de l'ordre de $1,8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

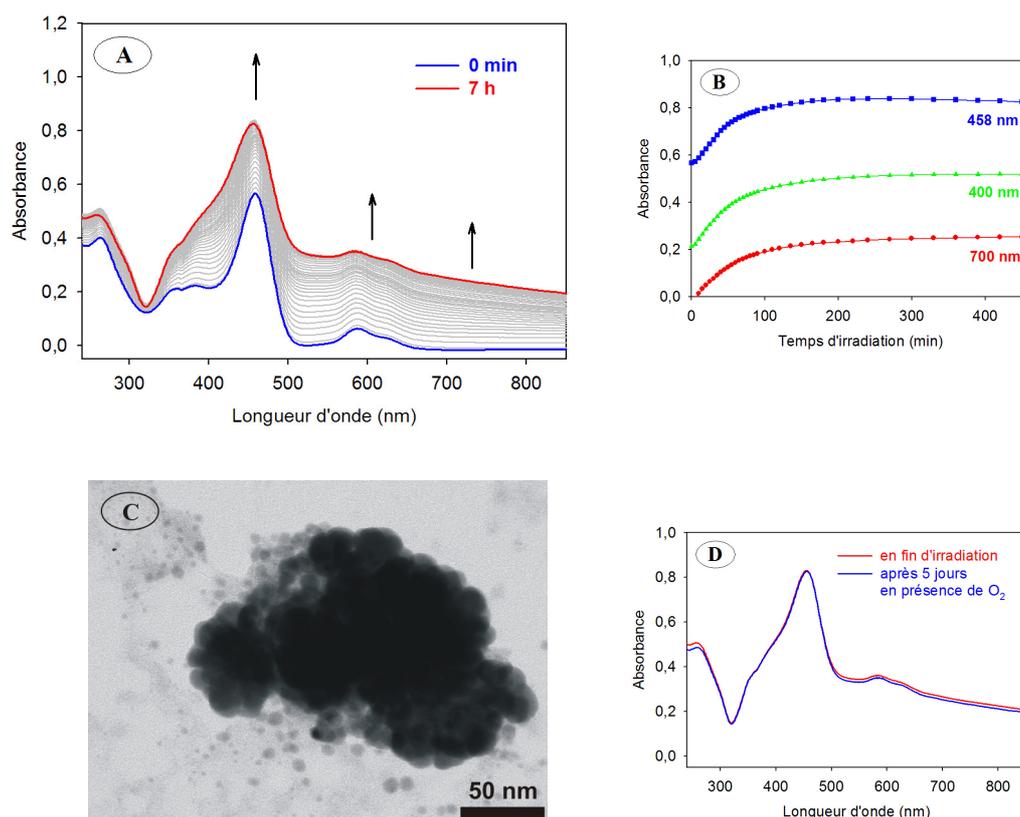
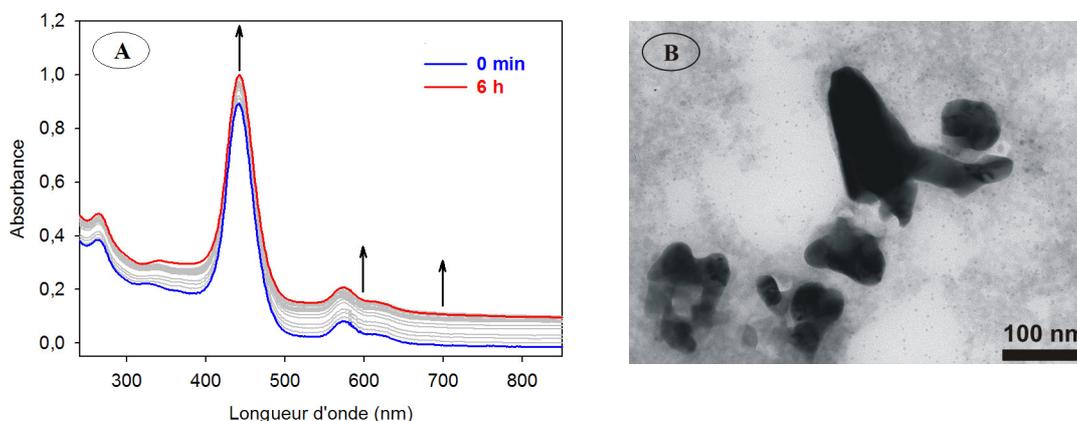


Figure 4. 7. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 400, 458 et 700 nm. C) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées. D) Évolution du spectre d'absorption UV-visible après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm.

Enfin, le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ a été testé, et là encore, les résultats sont proches (Figure 4. 8).



b) Proposition d'un mécanisme

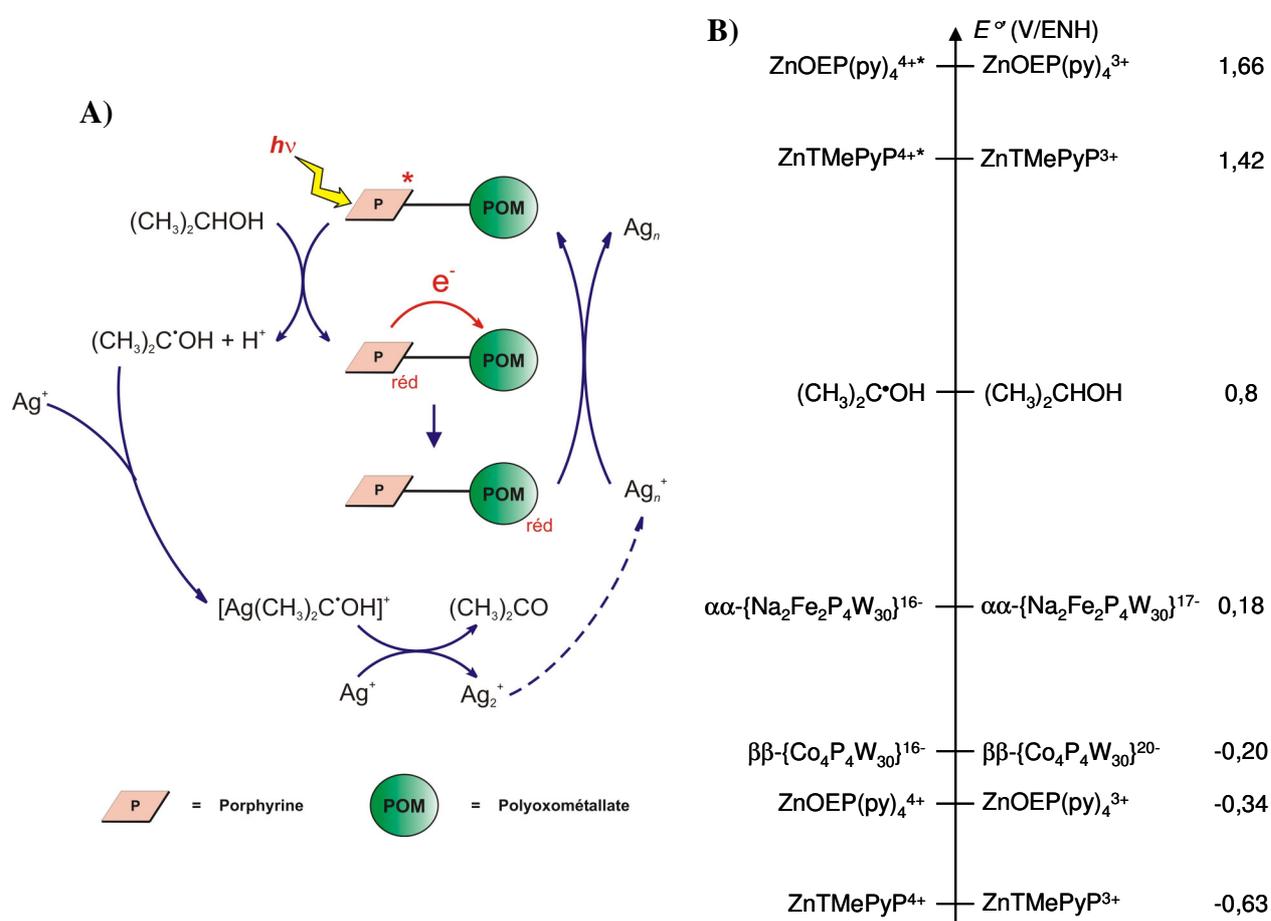
Deux mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la formation des nanoparticules d'argent. Pour chacun d'eux, dans un premier temps, l'illumination des complexes par de la lumière visible permet d'exciter sélectivement les porphyrines. Puis deux possibilités de transferts électroniques à partir des porphyrines excitées sont alors envisageables, conduisant aux mécanismes dits « en réduction » ou « en oxydation ».

Il est à noter que, comme nous avons vu que les potentiels de réduction des porphyrines ne sont pas affectés par la complexation avec le POM, nous avons fait l'hypothèse qu'il en était de même pour les potentiels de réduction du POM. Ainsi, pour l'interprétation des mécanismes entrant en jeu dans les processus de photoréduction des ions Ag^+ , nous utiliserons en première approximation les potentiels des espèces POM et porphyrines libres en solution.

α) Mécanisme « en réduction »

Ce premier mécanisme (Figure 4. 9. A) consiste à supposer un transfert électronique entre les porphyrines excitées et le propan-2-ol, pour conduire à la formation de porphyrines réduites et de radicaux alcool. En effet, la réduction des porphyrines excitées par le

propan-2-ol est possible thermodynamiquement, puisque le potentiel du couple $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (0,8 V/ENH) est inférieur aux potentiels des couples $\text{P}^*/\text{P}_{\text{réd}}$ des deux porphyrines. Un transfert d'électrons intramoléculaire entre les porphyrines réduites et le POM, également possible thermodynamiquement d'après les potentiels redox des espèces mises en jeu, permet alors l'obtention du POM réduit, tandis que la porphyrine est régénérée à son degré d'oxydation naturel. Le POM réduit peut ensuite réduire les ions Ag^+ comme il le fait dans le cas où il est utilisé en l'absence de porphyrine (chapitre 2, paragraphe II), notamment en envisageant une complexation préalable entre les ions Ag^+ et les radicaux alcool permettant l'amorçage de la formation des agrégats d'argent.



Cependant, en envisageant ce mécanisme, le POM réduit devrait s'accumuler dans la solution en fin de réaction, lorsque tous les ions Ag^+ sont réduits, et ainsi la bande d'absorption caractéristique du POM réduit devrait apparaître, ce qui n'est visiblement pas le cas.

Par ailleurs, des expériences de photocatalyse semblables ont été effectuées, mais en l'absence de POM, c'est-à-dire uniquement en présence de porphyrine, de Ag_2SO_4 et de propan-2-ol (Figure 4. 10). Des nanoparticules d'argent sont bien obtenues en procédant ainsi, mais une importante diminution de la bande de Soret est observée, caractérisant la dégradation de la porphyrine. Des résultats similaires sont observés pour les deux porphyrines étudiées.

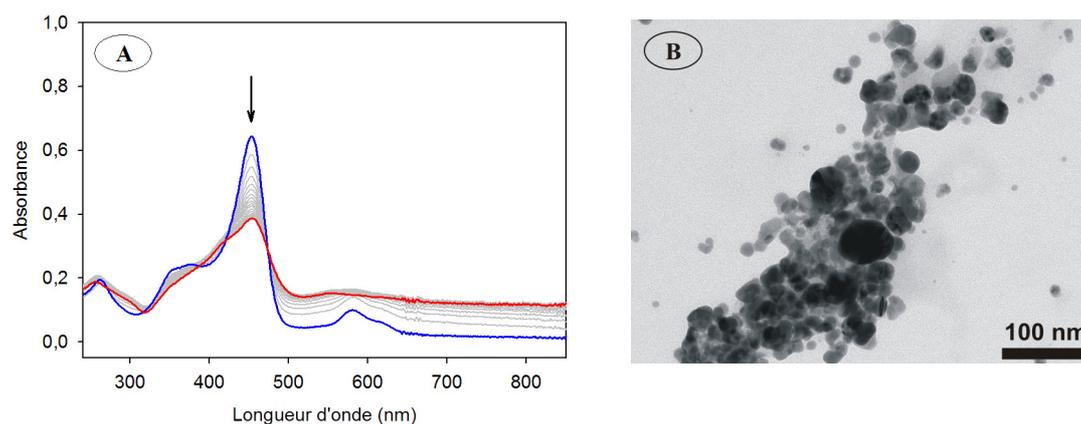


Figure 4. 10. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $8,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. Parcours optique : 1 cm. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

Or le seul mécanisme possible pour expliquer la formation de nanoparticules d'argent dans ce cas consiste à envisager tout d'abord la réduction de la porphyrine excitée par le propan-2-ol conduisant à la formation de radicaux alcool. Ces derniers sont en effet nécessaires pour initier la réduction des ions Ag^+ , puisque le potentiel du couple Ag^+/Ag^0 (-1,75 V/ENH) est trop bas pour que les ions Ag^+ puissent être réduits directement par la porphyrine excitée. Par conséquent, ce mécanisme implique également comme intermédiaire la porphyrine réduite, qui ne semble pas stable puisqu'une importante diminution d'intensité au niveau de la bande de Soret est observée. Lors de l'utilisation des complexes électrostatiques, un mécanisme similaire impliquant le passage par une porphyrine réduite semble donc peu probable puisque dans ce cas, la porphyrine reste stable.

β) Mécanisme « en oxydation »

Ce second mécanisme (Figure 4. 11. A) consiste à supposer un transfert électronique intramoléculaire au sein du complexe entre les porphyrines excitées et le POM. Ce transfert d'électrons direct entre les porphyrines excitées et le POM est en effet favorable

thermodynamiquement d'après les potentiels redox des espèces mises en jeu. Par ailleurs, un rapide transfert électronique intramolécule est en accord avec le fait que la fluorescence des porphyrines soit piégée par le POM. Les porphyrines oxydées peuvent ensuite réagir avec le propan-2-ol pour conduire à la formation de radicaux alcool, puisque le potentiel du couple $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ (0,8 V/ENH) est bien inférieur aux potentiels des couples $\text{P}_{\text{ox}}/\text{P}$ des deux porphyrines. Ces radicaux alcool amorcent ensuite la réduction des ions Ag^+ , tandis que le POM réduit intervient ensuite lorsque la nucléarité n des agrégats le permet.

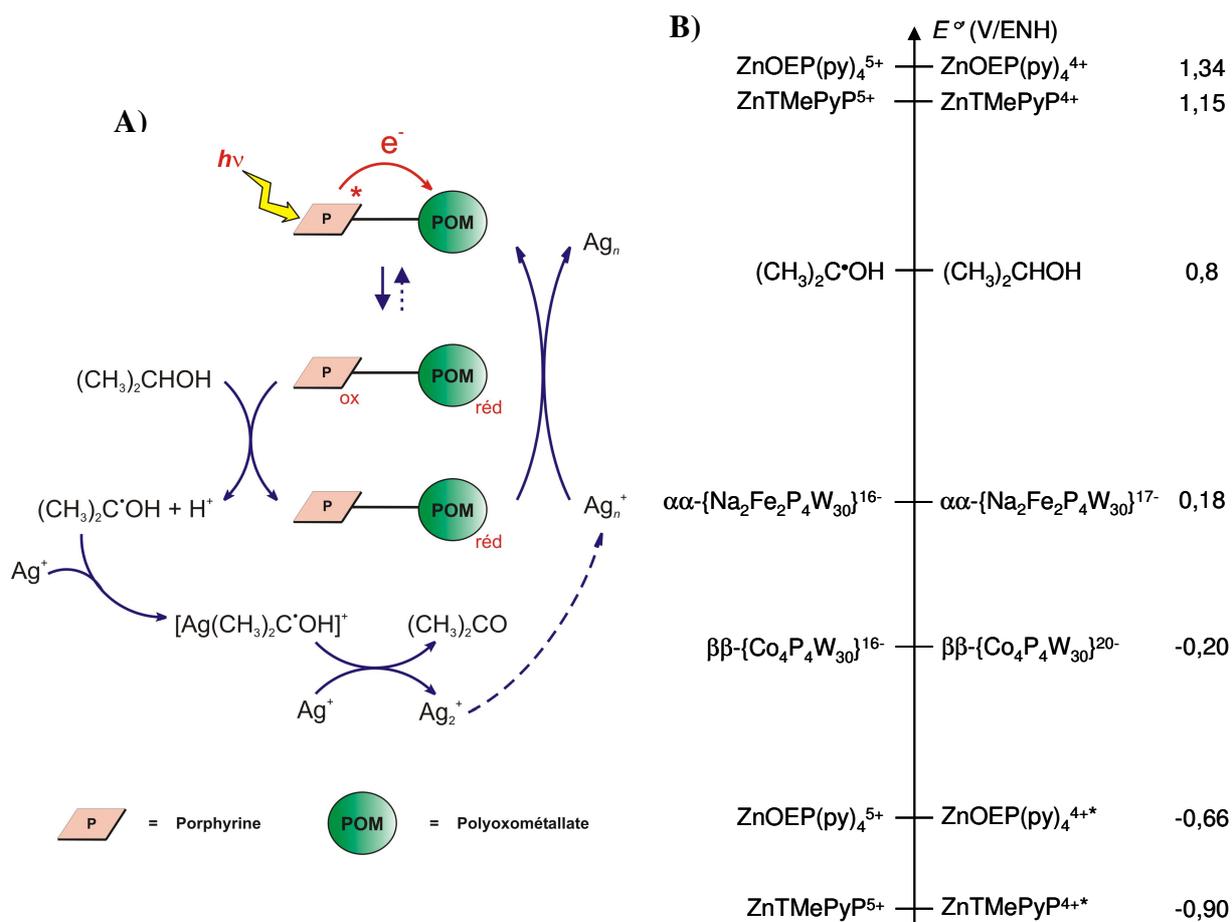


Figure 4. 11. A) Mécanisme « en oxydation » envisagé. B) Échelle des potentiels redox standard apparents des couples intervenant dans ce mécanisme (d'après les données figurant dans les chapitres 2 et 3).

En envisageant ce mécanisme, l'absence de POM réduit en fin de réaction peut s'expliquer par un transfert retour intramolécule entre le POM réduit et les porphyrines oxydées, transfert favorable thermodynamiquement.

Nos résultats sont en faveur de ce mécanisme « en oxydation ».

c) *Photoréduction en présence de dioxygène*

Afin de limiter les contraintes expérimentales, notamment dans le but d'éventuelles futures applications, nous avons ensuite testé ces différents complexes en conditions aérobies.

α) *Cas des complexes à base de cobalt*

La Figure 4. 12. A montre l'évolution sous irradiation lumineuse des spectres d'absorption de la solution aérée dans le cas du complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$.

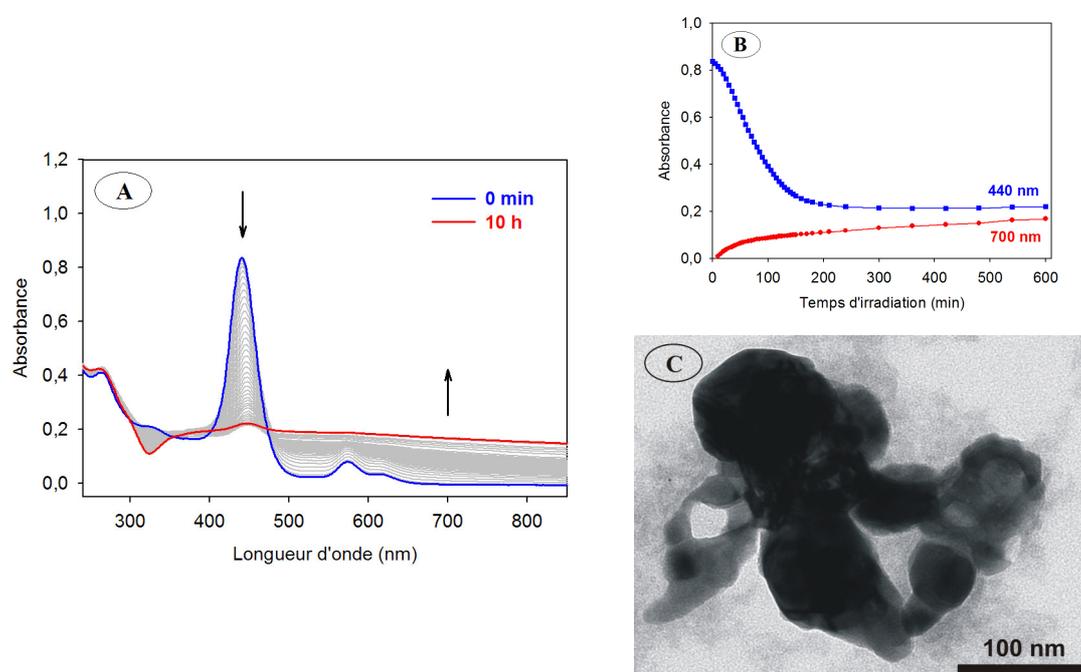


Figure 4. 12. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 440 et 700 nm. Parcours optique : 1 cm. C) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

Comme précédemment, la formation de nanoparticules d'argent est mise en évidence par l'augmentation de l'absorbance sur tout le domaine du visible. Cependant, l'absorbance au niveau de la bande de Soret de la porphyrine décroît cette fois progressivement au cours de l'irradiation, montrant la dégradation de la porphyrine. Ainsi, après 10 h d'irradiation, la porphyrine a quasiment totalement disparu.

Il en est de même pour le complexe $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, dont la porphyrine se dégrade également lors des expériences de photocatalyse en présence de dioxygène (Figure 4. 13).

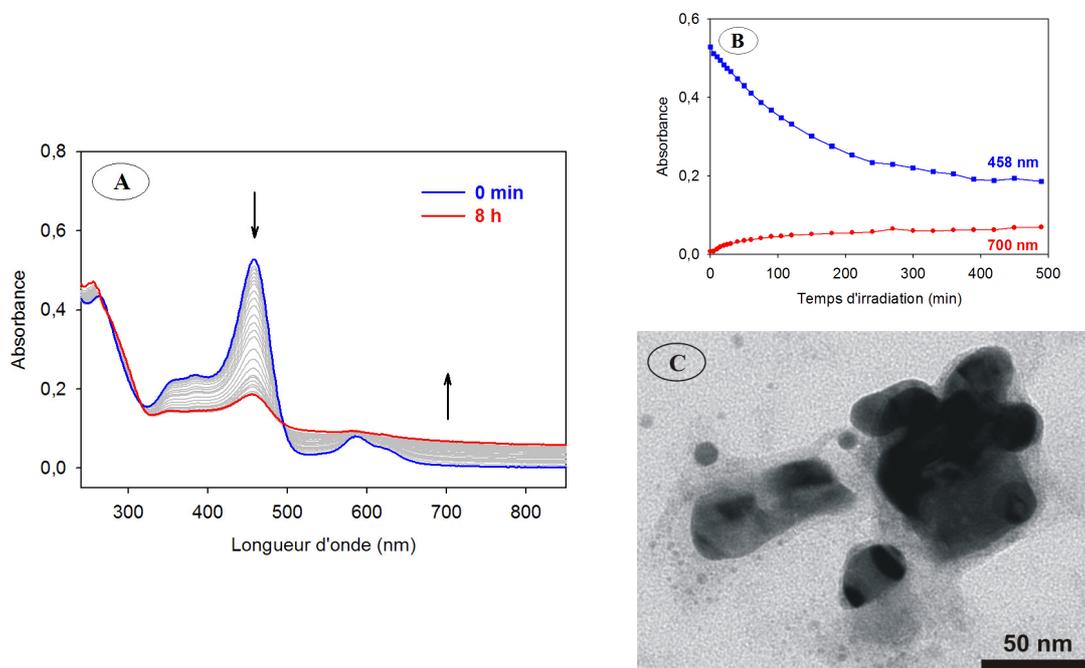


Figure 4. 13. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 458 et 700 nm. Parcours optique : 1 cm. C) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

β) Cas du complexe à base de fer

Contrairement aux complexes à base de cobalt, la porphyrine du complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ ne se dégrade quasiment pas au cours du processus de photocatalyse, même en présence de dioxygène, comme en témoigne le maintien de la présence de la bande de Soret et des bandes Q de la porphyrine (Figure 4. 14. A).

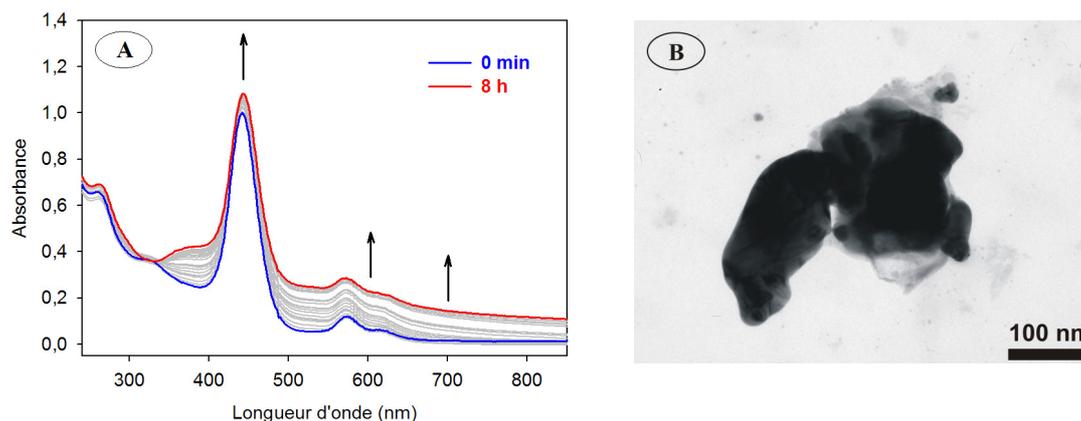


Figure 4. 14. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol. Parcours optique : 1 cm. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

γ) Discussion

Il apparaît ainsi que, au cours de l'irradiation entraînant la photoréduction des ions Ag^+ , les complexes à base de cobalt sont instables en présence de dioxygène tandis que le complexe à base de fer est plus stable.

Dans le cas des complexes formés avec le POM $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, la dégradation de la porphyrine peut s'expliquer par la réaction du dioxygène avec le POM réduit, conduisant à la formation du radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ très réactif. En effet, le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ ($-0,16 \text{ V/ENH}$)⁵ est bien supérieur au premier potentiel de réduction du POM ($-0,20 \text{ V/ENH}$), correspondant à la première vague de réduction des ions tungstène (Figure 4. 15). Le radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ peut ensuite conduire à la formation d'autres espèces telles que HO_2^{\bullet} , OH^{\bullet} et H_2O_2 .⁶ Tous ces composés extrêmement réactifs sont alors susceptibles de réagir avec les porphyrines, qui par conséquent se dégradent.

Contrairement au POM sandwich à base de cobalt, celui constitué de fer, $\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, possède des propriétés redox différentes. En effet, les ions fer de la ceinture centrale sont également réductibles. Ainsi, le premier processus redox de ce POM, correspondant à la réduction d'un des deux ions fer, est observé à $0,18 \text{ V/ENH}$, c'est-à-dire à un potentiel supérieur à celui du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ (Figure 4. 15). De ce fait, les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ ne se forment alors pas dans la solution, empêchant la dégradation des porphyrines.

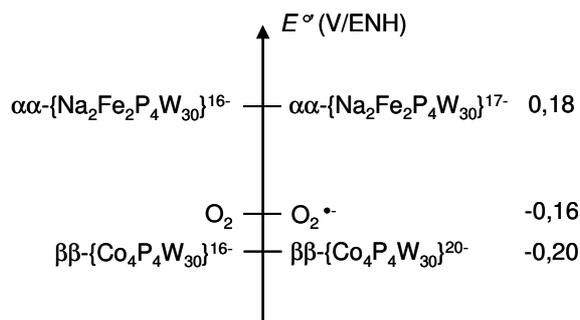


Figure 4. 15. Échelle des potentiels redox standard apparents des deux POM utilisés ainsi que du couple O_2/O_2^* .

C. Costa-Coquelard avait déjà observé un comportement similaire au cours de sa thèse pour le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_3[\beta\beta\text{-}\{\text{Fe}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{12-}]$, pour lequel les porphyrines étaient également stables au cours de la photoréduction des ions Ag^+ en présence de dioxygène.³ Or là encore, les ions fer se réduisent avant les ions tungstène.

2) Photoréduction d'ions Au^{III}

Des expériences similaires ont ensuite été effectuées pour tester ces complexes en tant que photocatalyseurs pour la réduction d'ions Au^{III} .

La Figure 4. 16 représente l'évolution des spectres d'absorption durant l'illumination par de la lumière visible d'une solution aqueuse à pH naturel et désoxygénée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de HAuCl_4 (soit 80 équivalents d'ions Au^{III} par rapport au complexe) et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol.

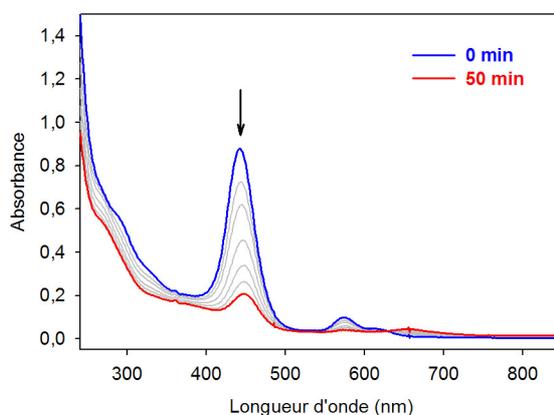


Figure 4. 16. Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée contenant $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de HAuCl_4 et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ de propan-2-ol.

Une dégradation quasi totale de la porphyrine est observée en moins d'une heure, ce qui montre l'inefficacité de ce complexe pour la photoréduction d'ions Au^{III} , et ce même en milieu exempt de dioxygène.

Des résultats similaires sont obtenus pour les complexes $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ et $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons clairement montré la formation de complexes électrostatiques entre des POM sandwichs de type Dawson $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et $\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et des porphyrines tétracationiques ZnTMePyP^{4+} et $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$. Les importants changements au niveau des spectres d'absorption, ainsi que les grandes constantes globales de formation déterminées pour ces complexes, laissent à penser que les interactions entre les différentes entités y sont très fortes.

Ces complexes ont ensuite fait l'objet d'une étude photocatalytique pour la réduction d'ions Ag^{I} , afin de montrer l'activité photosensibilisatrice des porphyrines. Des agrégats d'argent de l'ordre de 100 à 400 nm ont ainsi pu être obtenus. Pour expliquer la formation de ces nanoparticules, un mécanisme a pu être proposé. Celui-ci fait intervenir un transfert électronique intramoléculaire entre les porphyrines excitées et le POM. Le POM réduit qui en résulte agit ensuite comme il le ferait seul, selon le mécanisme décrit dans le chapitre 2. Les porphyrines sont, quant à elles, régénérées par réaction avec le propan-2-ol, qui joue le rôle de donneur sacrificiel d'électrons.

Pour les expériences effectuées en présence de dioxygène, seul le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ est stable, tandis que pour les deux complexes $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ et $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$, les porphyrines se dégradent. Ceci a pu être expliqué par les propriétés redox différentes des deux POM étudiés. Néanmoins, les trois complexes sont stables lorsque les expériences sont réalisées en conditions anaérobies.

Le Tableau 4. 2 récapitule les stabilités des différents complexes électrostatiques au cours des processus de photoréduction d'ions Ag^{I} en présence et en l'absence de dioxygène, d'après les résultats obtenus au cours de ma thèse et de celle de C. Costa-Coquelard.

Complexe	Stabilité en l'absence de dioxygène	Stabilité en présence de dioxygène
$[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$	stable	instable
$[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$	stable	instable
$[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$	stable	stable
$[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Zn}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ (*)	instable	instable
$[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Ni}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ (*)	instable	instable
$[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_3[\beta\beta\text{-}\{\text{Fe}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{12-}]$ (*)	non déterminée	stable

Tableau 4. 2. Tableau récapitulatif de la stabilité de plusieurs complexes électrostatiques formés entre des POM sandwichs de type Dawson et des porphyrines tétracationiques lors de la photoréduction d'ions Ag^+ . (*) d'après réf. ³

Ces complexes électrostatiques ont également été testés pour leurs éventuelles propriétés photocatytiques pour la réduction d'ions Au^{III} . Cependant, dans ce cas, une dégradation très rapide des porphyrines a été observée, même lors des expériences menées en l'absence de dioxygène.

Références bibliographiques relatives au chapitre 4

1. Liu, S.-Q.; Xu, J.-Q.; Sun, H.-R.; Li, D.-M., *Meso*-tetrakis(4-*N*-benzylpyridyl)porphyrin and its supramolecular complexes formed with anionic metal-oxo cluster: spectroscopy and electrocatalytic reduction of dioxygen. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 306, 87-93.
2. Santos, I. C. M. S.; Rebelo, S. L. H.; Balula, M. S. S.; Martins, R. R. L.; Pereira, M. M. M. S.; Simões, M. M. Q.; Neves, M. G. P. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, A. M. V., Association of Keggin-type anions with cationic *meso*-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 231, 35-45.
3. Costa-Coquelard, C. Formation de nouveaux complexes porphyrine(s)-polyoxométallate(s) : étude physico-chimique et photocatalytique. Thèse à l'Université Paris-Sud, Orsay, 2007.
4. Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M., Spectral properties and redox potentials of silver atoms complexed by chloride ions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (26), 6233-6239.
5. Sawyer, D. T.; Valentine, J. S., How super is superoxide? *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 393-400.
6. Geletii, Y. V.; Hill, C. L.; Atalla, R. H.; Weinstock, I. A., Reduction of O₂ to superoxide anion (O₂⁻) in water by heteropolytungstate cluster-anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (51), 17033-17042.

CHAPITRE 5

FORMATION ET ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPLEXES DE COORDINATION POM-PORPHYRINE

Chapitre 5

Formation et étude physico-chimique de complexes de coordination POM-porphyrine

Introduction	141
I. Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence.....	143
II. Étude électrochimique	148
III. Étude spectroélectrochimique.....	151
IV. Étude photophysique résolue en temps.....	152
1) Fluorescence résolue en temps	153
2) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.....	158
V. Caractérisation des complexes par RMN du ^1H	160
1) Spectres RMN du ^1H des porphyrines $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ et $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$	160
2) Spectres RMN des complexes de coordination à base de cobalt	162
a) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}-\{\text{CoSiW}_{11}\}$	162
b) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}-\{\text{CoSiW}_{11}\}$	163
3) Spectres RMN des complexes de coordination à base de nickel	164
a) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}-\{\text{NiSiW}_{11}\}$	164
b) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}-\{\text{NiSiW}_{11}\}$	167
Conclusion.....	169
Références bibliographiques relatives au chapitre 5	171

Introduction

Dans le chapitre précédent, les assemblages entre des POM anioniques et des porphyrines cationiques étaient régis par des interactions purement électrostatiques. Dans ce chapitre, nous allons à présent envisager l'utilisation de porphyrines non chargées, qui ne permettent donc pas l'obtention de ce type de complexes. Cependant, la présence d'un substituant coordinant de type pyridyle par exemple sur l'une des deux entités, POM ou porphyrine, permet la formation d'une liaison dative entre le doublet libre porté par l'azote de ce groupe pyridyle et un cation métallique présent au sein de l'autre entité. Ainsi, deux approches différentes peuvent être envisagées pour de tels complexes de coordination. La première approche, développée au laboratoire par C. Allain au cours de son stage post-doctoral, consiste à utiliser un POM sur lequel sont greffés un ou plusieurs groupes pyridyles qui peuvent se coordonner au cation métallique d'une métalloporphyrine (Figure 5. 1. A).¹ La seconde approche, qui sera développée dans la suite de ce chapitre, consiste à utiliser un POM substitué par un métal de transition coordinable pouvant se lier à un groupe fonctionnel base de Lewis, de type pyridine par exemple, porté par une porphyrine (Figure 5. 1. B).

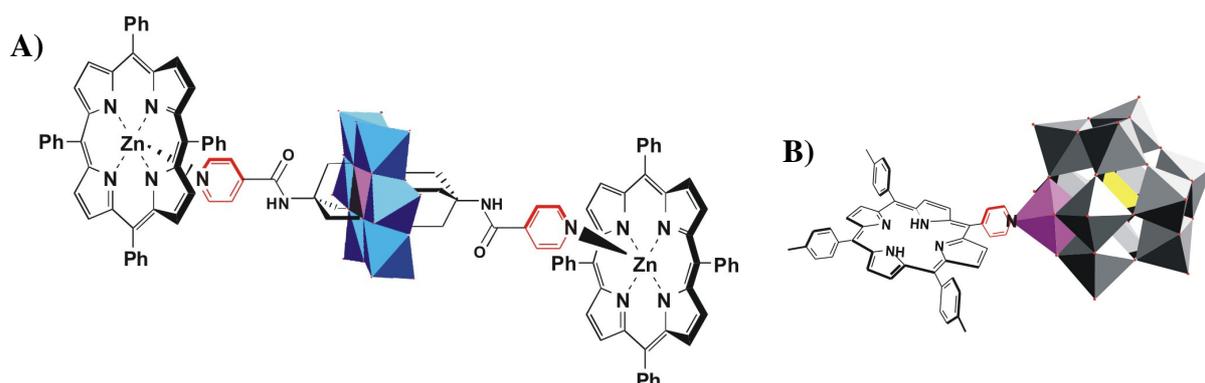


Figure 5. 1. A) Complexe de coordination entre deux 5,10,15,20-tétraphénylporphyrines de zinc et un dérivé Anderson de type POM-(NH-CO-py)₂. B) Complexe de coordination entre la 5,10,15-tritolyl-20-(4'-pyridyl)porphyrine et un POM de type Keggin [Co(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻.

Un seul exemple de complexes de coordination entre un POM et une porphyrine fondés sur cette seconde approche a été reporté jusqu'à présent dans la littérature, par A. Tézé *et al.*² Il s'agit de complexes formés entre un dérivé Keggin α -[Fe(H₂O)PW₁₁O₃₉]⁴⁻ et la 5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine. En effet, la formation des complexes de stœchiométrie 1/1 et 1/4 (complexes constitués d'une porphyrine et de respectivement un et quatre POM) a été mise en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible. Il a été montré par ailleurs que, lorsque la porphyrine est métallée avec un ion Co^{II}, le complexe de stœchiométrie 1/4 possède des propriétés électrocatalytiques envers la réduction du dioxygène.

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus concernant la formation de complexes de coordination entre plusieurs isomères de la 5,10,15-tritolyl-20-pyridylporphyrine, avec le groupe pyridyle possédant l'azote en position *para*, *mé*ta ou *ortho* (Figure 5. 2), et les POM de type Keggin α -[Ni(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻ ou α -[Co(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻ (Figure 5. 1. B). En effet, l'utilisation de ces différents isomères de la porphyrine va nous permettre d'étudier l'influence de l'angle entre la porphyrine et le POM sur les propriétés physico-chimiques des complexes.

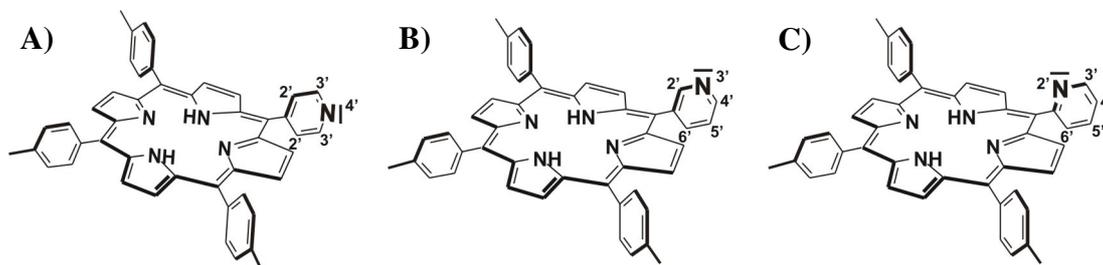


Figure 5. 2. Représentation des trois porphyrines utilisées : **A)** la 5,10,15-tritolyl-20-(4'-pyridyl)porphyrine (H₂T₃(4-Py)P), **B)** la 5,10,15-tritolyl-20-(3'-pyridyl)porphyrine (H₂T₃(3-Py)P) et **C)** la 5,10,15-tritolyl-20-(2'-pyridyl)porphyrine (H₂T₃(2-Py)P).

Cette étude a débuté au cours de la thèse de C. Costa-Coquelard qui a mis en évidence, notamment par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence, la formation de tels complexes entre le POM à base de cobalt (α -[Co(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻) et les trois porphyrines présentées précédemment.³ Ces résultats seront rappelés ici, et comparés aux travaux réalisés au cours de ma thèse sur le composé à base de nickel (α -[Ni(H₂O)SiW₁₁O₃₉]⁶⁻). Les constantes de formation de ces complexes seront également estimées. Ces travaux sur ces deux séries de complexes, à base de cobalt ou de nickel, seront alors complétés par des études électrochimiques et photochimiques. Enfin, la mise en

évidence de la formation de ces deux séries de complexes sera complétée par des études de RMN du ^1H .

I. Mise en évidence de la formation des complexes par spectroscopies d'absorption UV-visible et de fluorescence

Pour des raisons de solubilité des porphyrines, toutes les études ont été effectuées en milieu organique, dans le 1,2-dichloroéthane ($1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), et par conséquent, les POM utilisés ont dû être synthétisés sous forme de sels à base de tétrabutylammonium (TBA).

Tout comme pour les complexes électrostatiques étudiés dans le chapitre précédent, la formation des complexes de coordination a été mise en évidence grâce à des titrages de solutions de porphyrine (de concentration $4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) par des solutions de POM plus concentrées ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), le suivi étant effectué par spectroscopies d'absorption et d'émission. Les spectres obtenus lors du titrage de la solution de 5,10,15-tritoly-20-(4'-pyridyl)porphyrine (notée $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$) par une solution de $\alpha\text{-TBA}_3\text{K}_3[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (noté $\{\text{NiSiW}_{11}\}$) sont représentés Figure 5. 3. A et B.

Avant ajout du POM, le spectre d'absorption de la $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ (Figure 5. 3. A, spectre bleu) possède une bande de Soret à 419 nm ainsi que quatre bandes Q à 515, 551, 590 et 647 nm. Lors des ajouts successifs du POM $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ à la solution de porphyrine, l'absorbance au niveau de la bande à transfert de charges du POM située dans l'UV augmente progressivement. Par contre, l'ajout du POM n'induit qu'un très faible changement au niveau de la bande de Soret et des bandes Q de la porphyrine, contrairement au cas des complexes électrostatiques étudiés précédemment pour lesquels le POM entraînait des modifications plus importantes du spectre d'absorption de la porphyrine. Ici, la faible diminution d'intensité des bandes d'absorption de la porphyrine est uniquement attribuée à l'effet de dilution due aux ajouts de la solution de POM (au final, 1 mL de POM ajouté dans 3 mL de porphyrine). Le fait que le spectre d'absorption de la porphyrine ne soit pas modifié en présence du POM suggère que l'interaction entre le POM et la porphyrine est relativement faible à l'état fondamental, et que le macrocycle n'est pas « collé » au POM contrairement aux complexes électrostatiques. Ces résultats ne sont pas comparables à ceux obtenus par A. Tézé *et al.* qui observèrent une disparition progressive de la bande de Soret de la

5,10,15,20-tétrakis(4-pyridyl)porphyrine au profit d'une nouvelle bande un peu plus décalée vers les plus grandes longueurs d'onde lors de l'ajout de α -[Fe(H₂O)PW₁₁O₃₉]⁴⁻.² Cependant, le décalage de la bande de Soret observé dans ce cas peut facilement être interprété par une protonation progressive des porphyrines, le solvant utilisé étant un solvant mixte organique/aqueux. Il semblerait ainsi que dans leur cas le complexe étudié soit plutôt un complexe électrostatique et non un complexe de coordination.

En ce qui concerne le suivi du titrage par spectroscopie d'émission, le spectre de fluorescence de la H₂T₃(4-Py)P seule en solution (Figure 5. 3. B, spectre bleu), après excitation aux niveau des bandes Q, est constitué de deux bandes d'émission à 652 et 718 nm. Une diminution progressive de ces deux bandes de fluorescence est alors observée lors des ajouts successifs du POM {NiSiW₁₁}, mais sans changement de la forme du spectre initial de la porphyrine.

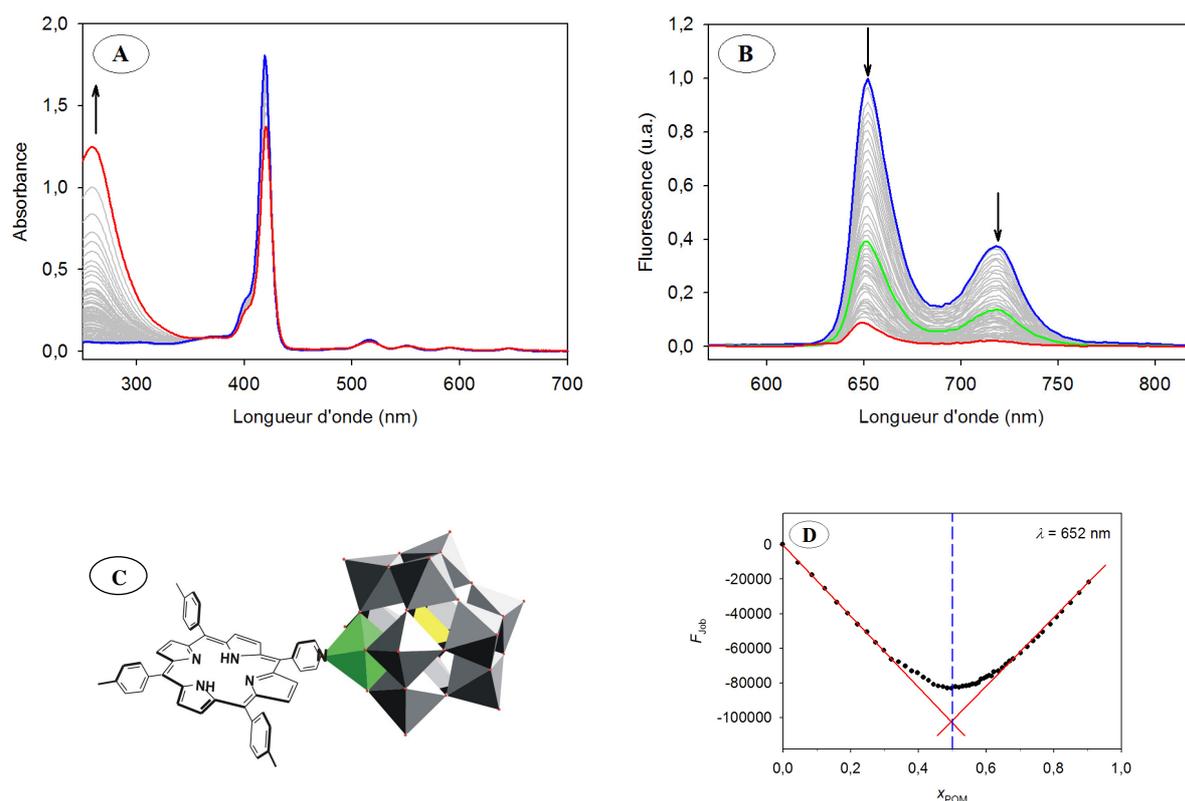
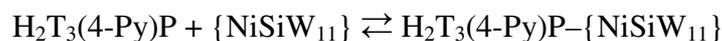


Figure 5. 3. A) Spectres d'absorption UV-visible et B) Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 530$ nm), obtenus au cours du titrage, en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂, d'une solution de H₂T₃(4-Py)P ($4,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹) par une solution de {NiSiW₁₁} ($1,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹). Parcours optique : 1 cm. C) Structure envisagée pour le complexe H₂T₃(4-Py)P-{NiSiW₁₁}. D) Tracé de la fonction de Job par rapport à la fraction molaire en POM effectué à partir de la fluorescence à 652 nm.

Le tracé de la fonction de Job à partir de la fluorescence à 652 nm par rapport à la fraction molaire en POM introduit (*cf.* Annexe B) fait apparaître une courbe qui peut être modélisée par deux droites dont l'intersection se produit pour $x_{\text{POM}} = 0,5$ (Figure 5. 3. D). Ceci confirme la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1 selon la réaction :



Cette stœchiométrie de 1/1 pour le complexe est en accord avec la formation d'une liaison dative entre le doublet non liant de la pyridine portée par la porphyrine et l'ion Ni^{II} du POM (Figure 5. 3. C).

Dans le cas de la 5,10,15-tritolyl-20-(3'-pyridyl)porphyrine (notée $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$), les résultats sont similaires à ceux obtenus avec la $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$. En effet, l'ajout de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ à la solution de $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ n'induit pas de changement notable du spectre d'absorption de la porphyrine (Figure 5. 4. A). Par contre, la fluorescence est là encore piégée (Figure 5. 4. B).

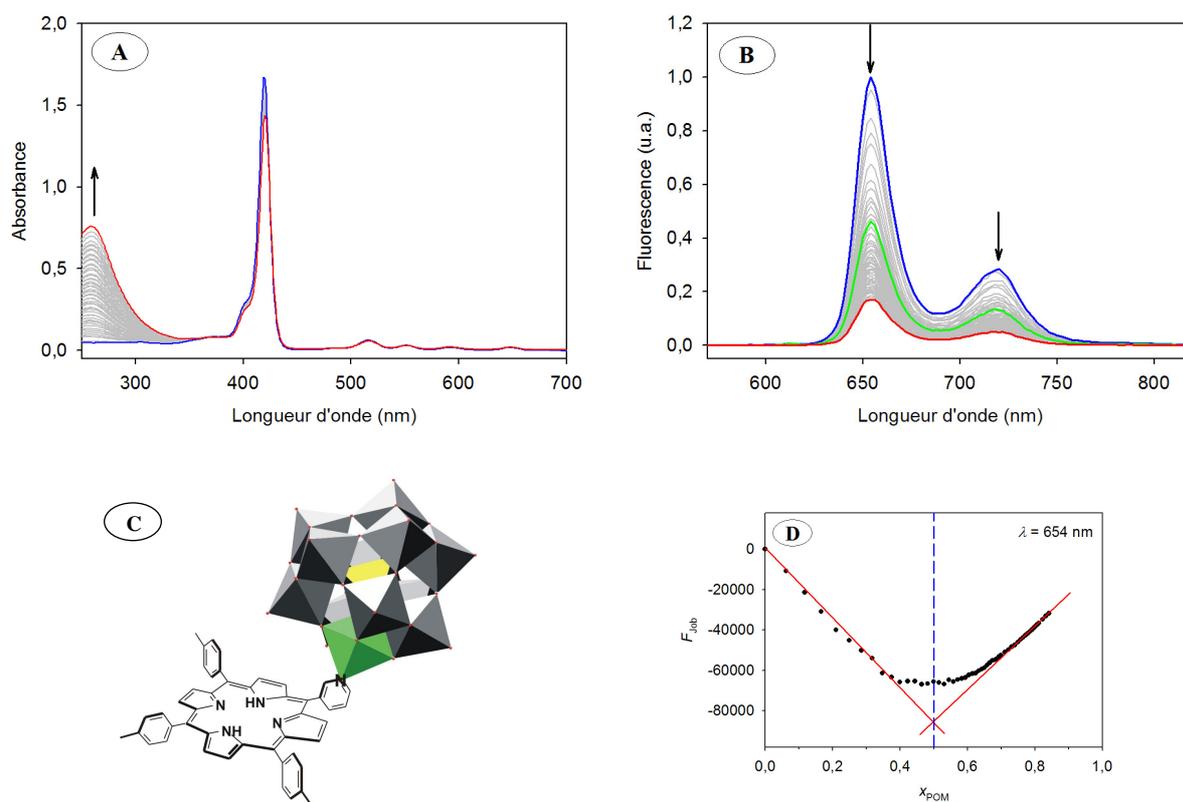
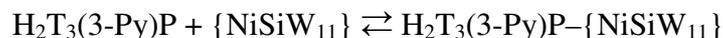


Figure 5. 4. **A)** Spectres d'absorption UV-visible et **B)** Spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$), obtenus au cours du titrage, en milieu $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, d'une solution de $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ ($4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Parcours optique : 1 cm. **C)** Structure envisagée pour le complexe $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}-\{\text{NiSiW}_{11}\}$. **D)** Tracé de la fonction de Job par rapport à la fraction molaire en POM effectué à partir de la fluorescence à 654 nm.

Le tracé de la fonction de Job à partir de la fluorescence à 654 nm en fonction de la fraction molaire en POM introduit (Figure 5. 4. D) montre également la formation d'un complexe de stœchiométrie 1/1 (Figure 5. 4. C) :



En ce qui concerne la 5,10,15-tritolyl-20-(2'-pyridyl)porphyrine (notée $\text{H}_2\text{T}_3(2\text{-Py})\text{P}$), comme précédemment, peu de changements sur son spectre d'absorption au cours des ajouts progressifs de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ sont à noter (Figure 5. 5. A). Mais contrairement aux complexes formés entre les porphyrines $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ ou $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ et le POM $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ pour lesquels la fluorescence était fortement piégée (de l'ordre de 50 à 60% pour une stœchiométrie 1/1, Figure 5. 3. B et Figure 5. 4. B, spectres verts), dans le cas de la $\text{H}_2\text{T}_3(2\text{-Py})\text{P}$, la fluorescence de la porphyrine ne diminue que de 4% après ajout de 1 équivalent de POM (Figure 5. 5. B).

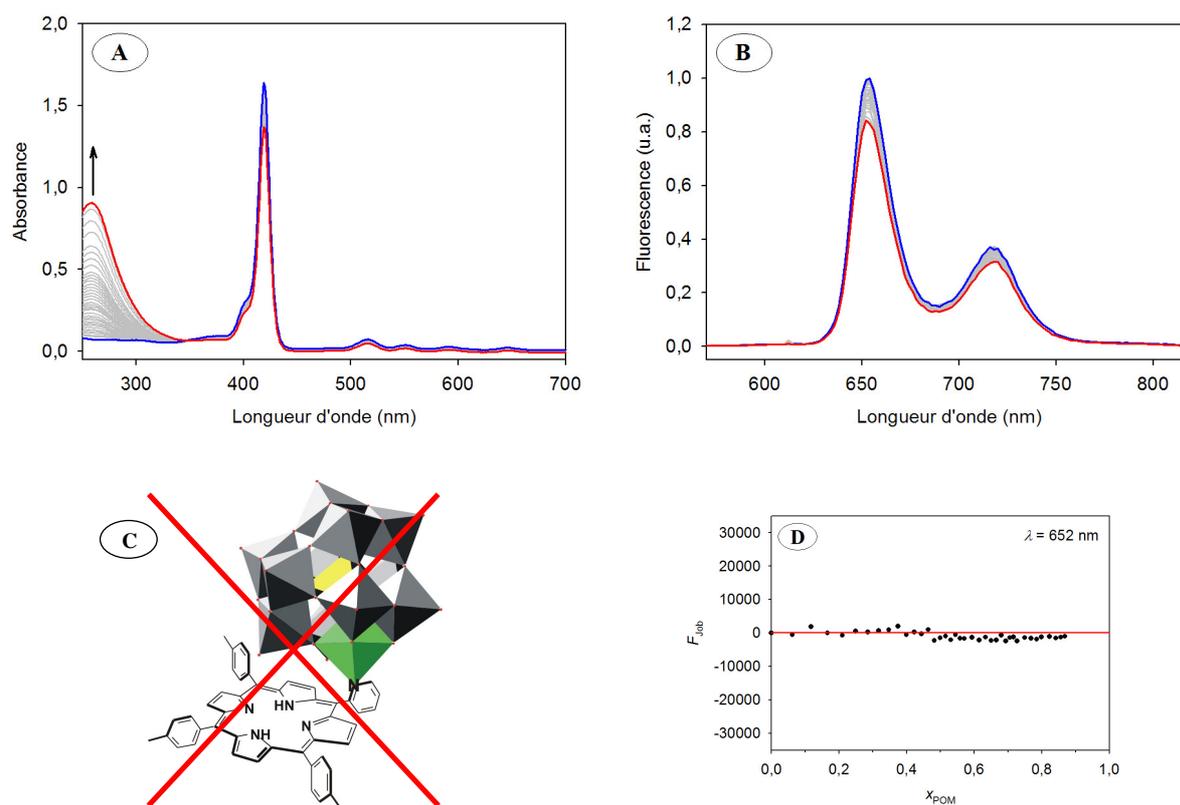


Figure 5. 5. **A)** Spectres d'absorption UV-visible et **B)** Spectres de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$), obtenus au cours du titrage, en milieu 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, d'une solution de $\text{H}_2\text{T}_3(2\text{-Py})\text{P}$ ($4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ ($1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Parcours optique : 1 cm. **C)** Structure proposée pour le complexe envisagé $\text{H}_2\text{T}_3(2\text{-Py})\text{P}-\{\text{NiSiW}_{11}\}$ s'il existait. **D)** Tracé de la fonction de Job par rapport à la fraction molaire en POM effectué à partir de la fluorescence à 652 nm.

Cette faible diminution de la fluorescence de la porphyrine est alors attribuée uniquement à un effet de dilution et à un effet d'atomes lourds dus aux ajouts successifs de la solution de POM, et non à la formation d'un complexe entre la porphyrine et le POM. Par ailleurs, le tracé de la fonction de Job à partir de la fluorescence à 652 nm en fonction de la fraction molaire en POM ne fait pas apparaître de rupture de pente et est centré autour de la valeur moyenne $F_{Job} = 0$ (Figure 5. 5. D). Ces résultats montrent qu'aucun complexe ne se forme dans ce cas. L'absence de coordination entre $\{NiSiW_{11}\}$ et le groupe pyridyle lorsque celui-ci est substitué en position *ortho* peut s'expliquer par une gêne stérique trop importante entre le POM et la porphyrine dans le complexe qu'ils formeraient hypothétiquement (Figure 5. 5. C).

Les résultats obtenus pour le POM $\{NiSiW_{11}\}$ sont comparables à ceux obtenus par C. Costa-Coquelard dans le cas de $TBA_3K_3[CoSiW_{11}O_{39}]$ (abrégé par $\{CoSiW_{11}\}$), à savoir formation de deux complexes de coordination $H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ et $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$, et absence de coordination entre $\{CoSiW_{11}\}$ et $H_2T_3(2-Py)P$.³

Les constantes de formation de ces différents complexes ont ensuite été estimées à partir des tracés de Job (*cf.* Annexe B). Pour les trois complexes $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$, $H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$ et $H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$, les constantes de formation sont du même ordre de grandeur, entre 3 et 9×10^6 $L.mol^{-1}$ (Tableau 5. 1). Seul le complexe $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ possède une constante de formation d'un ordre de grandeur plus faible ($1,3 \times 10^5$ $L.mol^{-1}$).

Complexe	Constante de formation β ($L.mol^{-1}$)
$H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$	$(4 \pm 1) \times 10^6$
$H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$	$(3 \pm 1) \times 10^6$
$H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	$(9 \pm 3) \times 10^6$
$H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^5$

Tableau 5. 1. Constantes de formation des quatre complexes de coordination estimées à partir des spectres de fluorescence mesurés au cours des titrages.

Il est à noter que, pour ces complexes de coordination, les constantes de formation calculées sont relativement faibles comparées à celles déterminées dans le cas des complexes

électrostatiques, caractérisant une complexation non quantitative entre les entités POM et porphyrine. Ces constantes de formation sont par ailleurs d'un voire deux ordres de grandeur inférieurs à celles obtenues par C. Allain pour des complexes de coordination entre des POM substitués par des groupes pyridyles et des porphyrines métallées.¹

II. Étude électrochimique

La détermination des potentiels redox des complexes de coordination formés s'avère nécessaire pour montrer la possibilité d'un éventuel transfert électronique entre le POM et la porphyrine. Pour cela, une étude des complexes par voltampérométrie cyclique a été menée, et les propriétés électrochimiques de ces complexes ont été comparées à celles des composés précurseurs seuls en solution.

Les voltampérogrammes des mélanges en stœchiométrie 1/1 de POM ($\{CoSiW_{11}\}$ ou $\{NiSiW_{11}\}$) et de porphyrine ($H_2T_3(4-Py)P$ ou $H_2T_3(3-Py)P$) en solution dans le 1,2- $C_2H_4Cl_2$, en présence de $TBAPF_6$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ sont représentés Figure 5. 6. Les espèces POM et porphyrine ont été introduites en concentration $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ chacune, cette forte concentration entraînant une complexation quasi totale étant données les constantes de formation β déterminées précédemment pour ces complexes. Sur cette figure sont également représentés les voltampérogrammes des POM et des porphyrines seuls, enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les complexes.

Le voltampérogramme du POM $\{CoSiW_{11}\}$ fait apparaître dans le domaine cathodique trois vagues de réduction successives quasi réversibles correspondant à des réductions monoélectroniques des atomes de tungstène ($W^{VI} \rightarrow W^V$). Dans le domaine anodique, la vague réversible est attribuée, quant à elle, à l'oxydation du cobalt ($Co^{II} \rightarrow Co^{III}$).

En ce qui concerne le POM $\{NiSiW_{11}\}$, le voltampérogramme est de plus mauvaise qualité, sans doute due à son adsorption sur l'électrode de travail lors du balayage. En effet, les vagues de réduction du POM sont à peine perceptibles. Par ailleurs, la vague dans le domaine anodique, attribuée à l'oxydation du nickel ($Ni^{II} \rightarrow Ni^{III}$), est cette fois plutôt irréversible.

Le comportement électrochimique des porphyrines $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$ est conforme à ceux observés habituellement pour des porphyrines bases libres ne possédant pas de substituants électroactifs. La réduction de ces deux porphyrines se fait en trois étapes monoélectroniques réversibles conduisant au radical monoanion, au dianion, puis au radical trianion et/ou au groupe pyridyle réduit. L'oxydation du macrocycle se fait en deux étapes monoélectroniques, conduisant au radical monocation puis au dication. La première oxydation est quasi réversible tandis que la seconde est totalement irréversible. Cette non-réversibilité peut être attribuée à la réactivité du groupe pyridyle en tant que base de Lewis entraînant une addition nucléophile en position *méso* des monocations ou dications porphyriniques et conduisant à la formation d'isoporphyrines.^{4,5} En effet, pour la 5,10,15,20-tétratolylporphyrine (notée H_2TTP) et à la 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine (notée H_2TPP), ces deux oxydations sont réversibles.

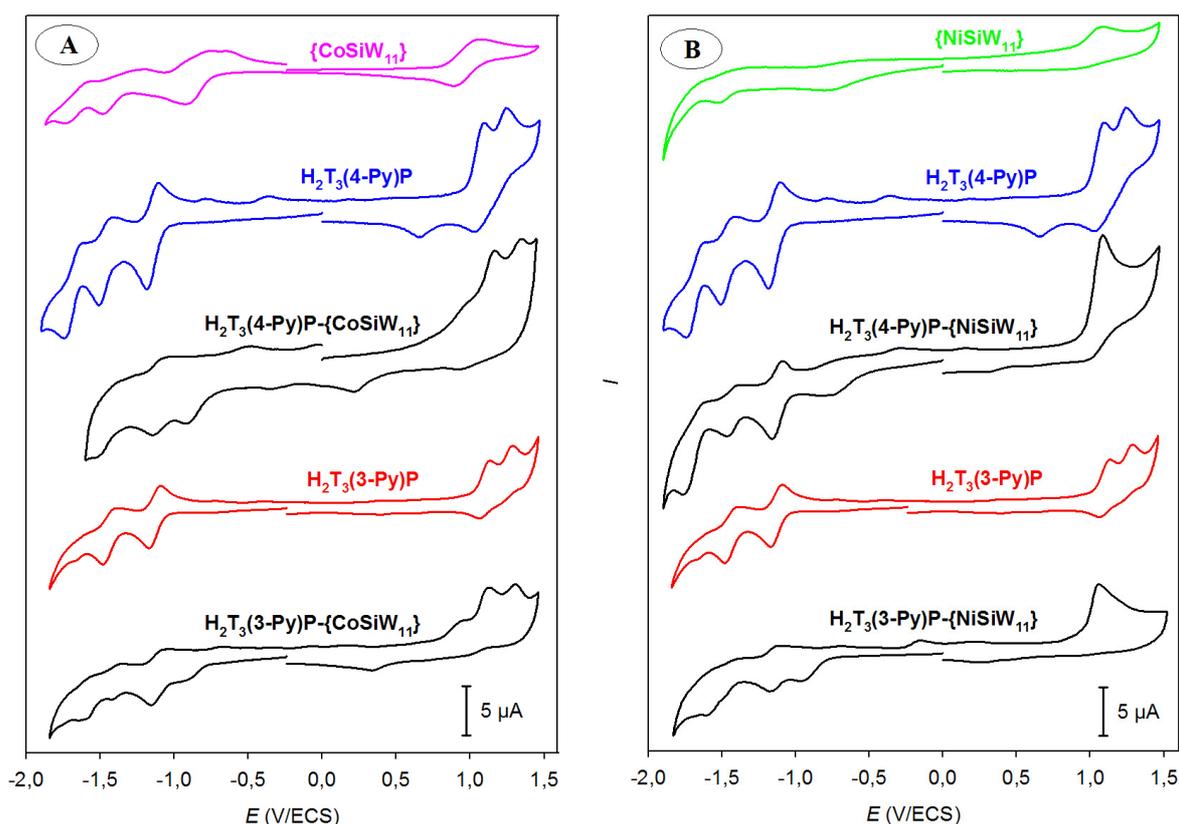


Figure 5. 6. Voltampérogrammes cycliques de $\{CoSiW_{11}\}$, $\{NiSiW_{11}\}$, $H_2T_3(4-Py)P$, $H_2T_3(3-Py)P$ et des quatre complexes formés entre ces entités à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu 1,2- $C_2H_4Cl_2$ en présence de $TBAPF_6$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux.

Les voltampérogrammes des quatre complexes étudiés font apparaître toutes les vagues d'oxydation et de réduction des deux espèces seules, avec pas ou peu de décalage des potentiels redox (sauf dans le domaine anodique pour les complexes à base de nickel, pour lesquels seule une vague irréversible est observée) (Tableau 5. 2). Ceci est en accord avec les spectres d'absorption UV-visible précédents, à partir desquels seule une faible interaction des entités POM et porphyrine dans leur état fondamental a été observée.

Composé	Oxydation de la porphyrine		Oxydation $M^{II/III}$ du POM	Réduction W^{VI}/W^V du POM		Réduction de la porphyrine	
	E_{pa}	E_{pc}		E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}
$H_2T_3(4-Py)P$	1,30 ^{irr}	1,06 (105)		-1,14 (99)	-1,43 (111)	-1,69 (136)	
$H_2T_3(3-Py)P$	1,26 ^{irr}	1,10 (72)		-1,13 (80)	-1,44 (75)	-1,63 (110)	
$\{CoSiW_{11}\}$			0,99 (110)	-0,84 (117)	-1,37 (144)	-1,66 (148)	
$\{NiSiW_{11}\}$			1,09 ^{irr}	-0,71 (150)	-1,46 (123)		
	Oxydation du POM et/ou de la porphyrine			Réduction du POM et/ou de la porphyrine			
$H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	1,35 ^{irr}	1,17 ^{irr}	0,95 ^{irr}	-0,91 ^{irr}	-1,10 (58)	-1,51 ^{irr}	
$H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	1,30 ^{irr}	1,13 ^{irr}	0,94 ^{irr}	-0,90 ^{irr}	-1,10 (104)	-1,39 (54)	-1,59 (56)
$H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$		1,09 ^{irr}		-0,78 ^{irr}	-1,13 (69)	-1,42 (82)	-1,69 (150)
$H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$		1,06 ^{irr}		-0,97 ^{irr}	-1,14 (59)	-1,47 ^{irr}	-1,61 ^{irr}

Tableau 5. 2. Potentiels redox en V/ECS obtenus en voltampérométrie cyclique pour les porphyrines, POM et complexes étudiés en milieu 1,2- $C_2H_4Cl_2$ en présence de TBAPF₆ à 0,05 mol.L⁻¹. $v = 20$ mV.s⁻¹; électrode : carbone vitreux ; entre parenthèses : $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ en mV ; ^{irr} : irréversible.

III. Étude spectroélectrochimique

Une étude spectroélectrochimique de ces complexes de coordination a également été effectuée, dans le but d'attribuer les vagues observées suite à l'étude par voltampérométrie cyclique. La Figure 5. 7 représente les spectres obtenus, après électrolyse à différentes valeurs de potentiels, pour le complexe $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$.

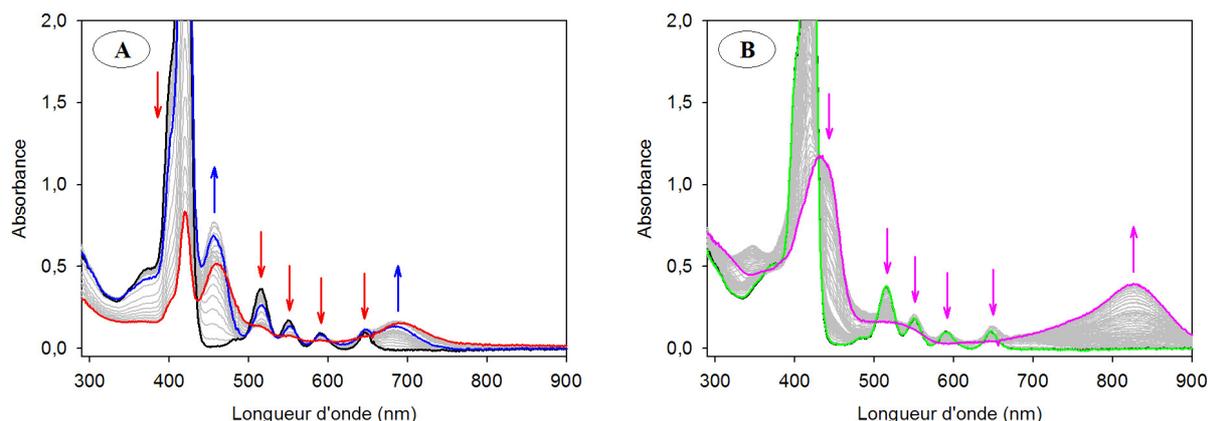


Figure 5. 7. Spectres d'absorption UV-visible du complexe $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ en milieu CH_2Cl_2 en présence de $TBAPF_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ **A)** après électrolyse (—) à $0,95 \text{ V}$ et (—) à $1,20 \text{ V/Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ et **B)** après électrolyse (—) à $-1,00 \text{ V}$ et (—) à $-1,30 \text{ V/Ag/AgCl}_{\text{sat}}$ (—) Spectre initial du complexe).

Lorsque le potentiel appliqué correspond à celui de la première vague d'oxydation du complexe ($0,95 \text{ V/Ag/AgCl}_{\text{sat}}$), deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 455 et 681 nm (Figure 5. 7. A). Ces deux bandes sont caractéristiques d'une porphyrine diprotonée.⁶ Par contre, la bande de Soret et les bandes Q de la porphyrine diminuent peu en intensité, montrant que le cycle porphyrinique n'est pas affecté par l'oxydation. Ainsi, la première vague d'oxydation est attribuée à l'oxydation du cobalt du POM, celle-ci favorisant sans doute la formation de radicaux H^\bullet à partir du solvant et/ou de l'électrolyte support, *via* des réactions radicalaires.⁷ Lorsque l'oxydation est effectuée au potentiel correspondant à celui de la deuxième vague d'oxydation du complexe ($1,20 \text{ V/Ag/AgCl}_{\text{sat}}$), une diminution rapide de la bande de Soret et des bandes Q de la porphyrine est alors observée. Cela montre que cette vague d'oxydation correspond à celle du cycle porphyrinique, conduisant à la formation du radical monocation. Néanmoins, le fait que les bandes à 455 et 681 nm subsistent peut s'expliquer par des réactions radicalaires entre ce radical monocation porphyrinique et le solvant ou l'électrolyte support, conduisant à la formation de porphyrines protonées, comme cela avait déjà été proposé par Y. Le Mest *et al.*⁷

Concernant l'étude des processus redox en réduction (Figure 5. 7. B), aucun changement n'est observé lorsque le potentiel appliqué correspond à celui de la première vague de réduction du complexe (-1,00 V/Ag/AgCl_{sat}), montrant que la porphyrine n'est pas affectée. L'absence de bande d'absorption liée au POM réduit laisse à penser que le POM n'est également pas affecté. Cependant, une étude spectroélectrochimique du POM seul effectuée au même potentiel de réduction n'a également pas permis d'obtenir cette bande d'absorption propre au POM réduit. Par contre, lorsque la réduction est effectuée au potentiel correspondant à celui de la deuxième vague de réduction du complexe (-1,30 V/Ag/AgCl_{sat}), une diminution de l'intensité de la bande de Soret et des bandes Q est observée, montrant que cette vague peut être attribuée à la réduction du cycle porphyrinique. Celle-ci conduit à la formation du radical monoanion, qui entraîne l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 823 nm.⁸

Un comportement similaire est observé pour le complexe H₂T₃(4-Py)P-{CoSiW₁₁}. Pour les deux complexes formés avec le POM à base de nickel, H₂T₃(4-Py)P-{NiSiW₁₁} et H₂T₃(3-Py)P-{NiSiW₁₁}, le comportement en réduction est également semblable. Seul diffère le comportement en oxydation, puisqu'une seule vague apparaît dans le domaine anodique. Une électrolyse effectuée au potentiel correspondant (1,20 V/Ag/AgCl_{sat}) entraîne directement la diminution de l'absorbance de la bande de Soret et des bandes Q, ainsi que l'apparition de deux bandes vers 455 et 680 nm, caractérisant la formation du radical monocation et la protonation de la porphyrine.

IV. Étude photophysique résolue en temps

Afin de mettre en évidence un éventuel transfert électronique et/ou transfert d'énergie entre la porphyrine et le POM au sein de ces complexes, des études résolues en temps ont été menées. Dans un premier temps, des études de fluorescence résolue en temps ont été effectuées afin de voir l'influence du POM sur l'état singulet S₁ de la porphyrine. Puis, des études par absorption transitoire ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence du POM sur l'état triplet T₁ de la porphyrine.

1) Fluorescence résolue en temps

Le signal de fluorescence à 660 nm de la porphyrine libre $H_2T_3(4-Py)P$ en solution dans le $1,2-C_2H_4Cl_2$, excitée à 420 nm, suit un déclin mono-exponentiel de constante de temps τ_S de 8,4 ns, correspondant à la durée de vie de l'état singulet S_1 de la porphyrine (Figure 5. 8). En effet, l'excitation à 420 nm correspond à la formation de l'état singulet S_2 , qui se désexcite très rapidement, par des processus de conversion interne, vers l'état singulet S_1 . L'ordre de grandeur obtenu pour la durée de vie de l'état S_1 de cette porphyrine est en accord avec celles figurant dans la littérature pour les porphyrines de structure semblable H_2TPP ou H_2TTP dans divers solvants organiques.⁹⁻¹⁴ L'ajout de 1 équivalent de $\{CoSiW_{11}\}$ à la solution initiale de porphyrine conduit à un déclin de fluorescence bi-exponentiel (Figure 5. 8). La composante lente de ce déclin est identique à celle obtenue pour la porphyrine seule alors que la composante courte $\tau_{S_{\text{complexe}}}$ est de l'ordre de 60 ps.

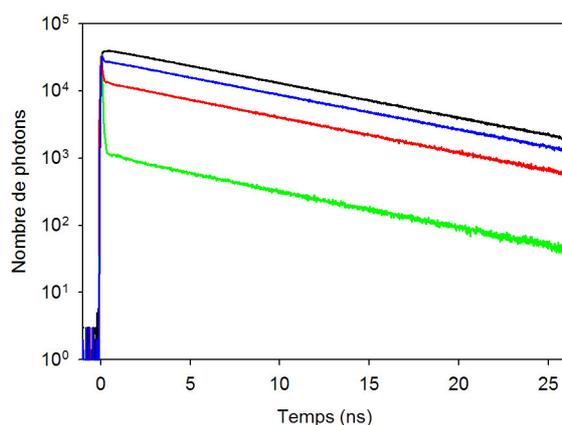


Figure 5. 8. Déclins de fluorescence de la $H_2T_3(4-Py)P$ en milieu $1,2-C_2H_4Cl_2$ ($6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) (—) en l'absence de POM ; (—) en présence de 1 équivalent de $\{CoSiW_{11}\}$; (—) en présence de 3 équivalents de $\{CoSiW_{11}\}$ et (—) en présence de 8 équivalents de $\{CoSiW_{11}\}$. $\lambda_{\text{exc}} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$.

En augmentant la concentration en POM, cette constante de temps court ne varie pas, indiquant bien qu'il s'agit d'un piégeage statique de la fluorescence.¹⁵ Par contre, l'augmentation de la quantité de POM entraîne une augmentation de la contribution de ce temps court ainsi qu'une diminution de celle du temps long, en accord avec l'existence d'un équilibre entre la porphyrine libre et la porphyrine complexée au POM (Tableau 5. 3). En effet, le temps long peut toujours être attribué à l'état S_1 de la porphyrine libre et le temps court à celui de la porphyrine complexée. Un tel comportement a déjà été observé par F. D'Souza *et al.* pour un complexe de coordination entre la 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine

de magnésium (MgTPP) et un fullerène substitué par un groupe imidazole ($C_{60}Im$), pour lequel les temps long et court sont de 5,0 ns et 90 ps, attribués respectivement à la porphyrine libre et la porphyrine coordonnée, avec également une augmentation de la proportion du temps court lorsque le rapport $[C_{60}Im] / [MgTPP]$ augmente.¹⁶ Par ailleurs, l'étude de composés covalents de type porphyrine-fullerène a au contraire montré l'existence d'un seul temps court, entre 50 et 500 ps, l'absence du temps long propre à la porphyrine libre étant due à l'absence d'équilibre dans le cas de ces composés covalents (réaction totale entre la porphyrine et le fullerène).^{17,18}

Un résultat similaire est obtenu pour un mélange de $H_2T_3(3-Py)P$ et de $\{CoSiW_{11}\}$, pour lequel un déclin bi-exponentiel est également observé (Figure 5. 9. A). Le temps long τ_S de 8,3 ns est toujours attribué à l'état S_1 de la porphyrine libre et est identique à la constante de temps du déclin mono-exponentiel obtenu pour la porphyrine $H_2T_3(3-Py)P$ en l'absence de POM. Le temps court $\tau_{S_{complexe}}$ de 70 ps correspond, quant à lui, à cet état lorsque la porphyrine est complexée.

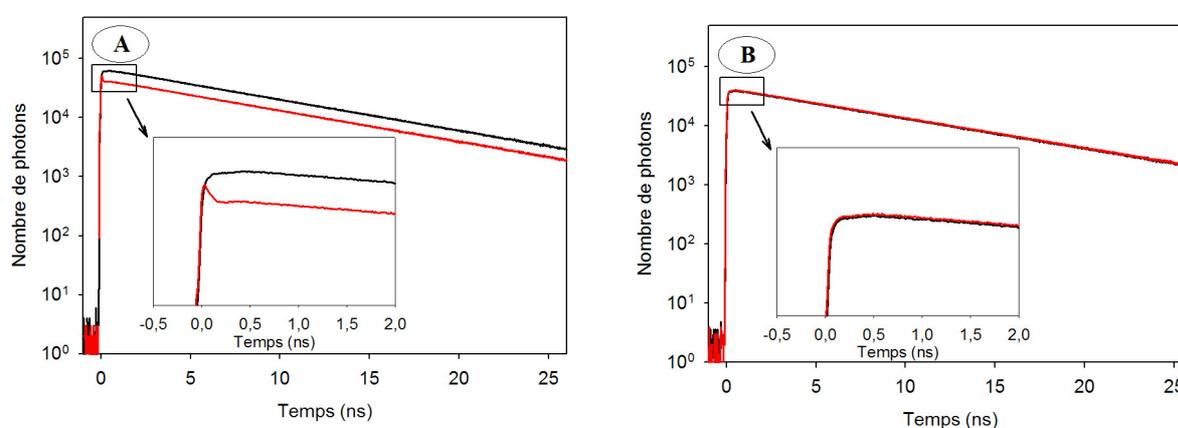


Figure 5. 9. Déclins de fluorescence **A)** de la $H_2T_3(3-Py)P$ ($6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et **B)** de la $H_2T_3(2-Py)P$ ($6,25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) (—) en l'absence de POM et (—) en présence de 3 équivalents de $\{CoSiW_{11}\}$. Solvant : $1,2-C_2H_4Cl_2$; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 660 \text{ nm}$.

Cependant, pour un même nombre d'équivalents de POM par rapport à la porphyrine (3/1), la proportion de temps court est plus faible dans le cas de la $H_2T_3(3-Py)P$ (41%) que de la $H_2T_3(4-Py)P$ (77%), montrant que la coordination se fait plus facilement lorsque la porphyrine est en position *para* de la pyridine que lorsqu'elle est en position *mé*ta (Tableau 5. 3). En effet, l'encombrement stérique entre le POM et la porphyrine est plus important avec la $H_2T_3(3-Py)P$ qu'avec la $H_2T_3(4-Py)P$, défavorisant la complexation. Ceci

est en accord avec le fait que la constante de formation déterminée précédemment pour le complexe $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ est d'un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue pour le complexe $H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$.

En ce qui concerne la $H_2T_3(2-Py)P$, le déclin reste mono-exponentiel après ajout de $\{CoSiW_{11}\}$, de constante de temps τ_s de 8,6 ns correspondant à celle de la porphyrine non complexée (Figure 5. 9. B). Cela confirme l'absence de coordination avec cette porphyrine, comme cela a déjà été prédit avec les résultats de fluorescence stationnaire puisque aucune extinction de fluorescence n'avait été observée après ajout de POM à la solution de $H_2T_3(2-Py)P$.

Composé	Rapport [porphyrine]/[POM]	Durées de vie de fluorescence (ps), et, entre parenthèses, proportions (%)
$H_2T_3(4-Py)P$		8400 (100)
$H_2T_3(4-Py)P / \{CoSiW_{11}\}$	1/0,5	8400 (74), 60 (26)
	1/1	8400 (55), 60 (45)
	1/3	8400 (23), 60 (77)
	1/8	8400 (9), 60 (91)
$H_2T_3(4-Py)P / \{NiSiW_{11}\}$	1/3	8500 (15), 60 (85)
$H_2T_3(3-Py)P$		8300 (100)
$H_2T_3(3-Py)P / \{CoSiW_{11}\}$	1/3	8300 (59), 70 (41)
$H_2T_3(3-Py)P / \{NiSiW_{11}\}$	1/3	8300 (45), 40 (55)
$H_2T_3(2-Py)P$		8600 (100)
$H_2T_3(2-Py)P / \{CoSiW_{11}\}$	1/3	8600 (100)
$H_2T_3(2-Py)P / \{NiSiW_{11}\}$	1/3	8600 (100)

Tableau 5. 3. Durées de vie de fluorescence des trois porphyrines étudiées ($6,25 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹) et de différents mélanges de porphyrines et de POM. Solvant : 1,2-C₂H₄Cl₂ ; $\lambda_{exc} = 420$ nm ; $\lambda_{em} = 660$ nm.

L'addition de $\{NiSiW_{11}\}$ à des solutions de $H_2T_3(4-Py)P$, $H_2T_3(3-Py)P$ ou $H_2T_3(2-Py)P$ donne des résultats similaires au cas du POM $\{CoSiW_{11}\}$, à savoir observation d'un déclin bi-exponentiel avec apparition d'une constante de temps courte de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes uniquement dans le cas des complexes $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$ et $H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$ (Tableau 5. 3). Cependant, là encore, la

proportion du temps court est plus faible dans le cas de H₂T₃(3-Py)P que de H₂T₃(4-Py)P, alors que les constantes de formation de ces deux complexes ont été estimées du même ordre de grandeur contrairement aux complexes formés avec {CoSiW₁₁}.

Ce piégeage de la fluorescence dans les complexes étudiés peut alors être dû soit à un transfert d'énergie, soit à un transfert d'électron entre la porphyrine dans son état singulet S₁ et le POM. Cependant, un transfert d'énergie entre l'état S₁ de la porphyrine et l'état LMCT du POM paraît peu probable, dans la mesure où cet état S₁ de la porphyrine fluoresce dans le visible entre 600 et 800 nm tandis que l'état LMCT du POM absorbe dans l'UV, en dessous de 350 nm. Pour savoir si au contraire un transfert d'électron entre la porphyrine excitée dans son état S₁ et le POM à l'état fondamental est plus favorable, nous pouvons calculer la variation d'enthalpie libre ΔG de ce transfert par la relation de Rehm-Weller :

$$\Delta G = E_{\text{porph}^{\bullet+}/\text{porph}} - E_{\text{POM}/\text{POM}_{\text{réd}}} - \Delta E_{S_0-S_1(\text{porph})} \quad (\text{en eV})$$

où $E_{\text{porph}^{\bullet+}/\text{porph}}$ correspond au potentiel redox de la première vague d'oxydation de la porphyrine, $E_{\text{POM}/\text{POM}_{\text{réd}}}$ correspond au potentiel redox de la première vague de réduction du POM, tous deux déterminés grâce aux voltampérogrammes cycliques présentés au paragraphe II ; et où $\Delta E_{S_0-S_1(\text{porph})}$ représente la différence d'énergie, exprimée en eV, entre l'état fondamental S₀ et le premier état singulet excité S₁ de la porphyrine, déterminée à partir du spectre d'absorption. Cependant, pour les deux porphyrines donnant lieu à la formation de complexes, cette différence d'énergie $\Delta E_{S_0-S_1(\text{porph})}$ est estimée à 2,0 eV, ce qui conduit à des variations d'enthalpie libre ΔG proches de 0 pour chacun des quatre complexes étudiés. Il est ainsi difficile de conclure quant à un éventuel transfert électronique entre la porphyrine et le POM au sein de ces complexes de coordination.

Néanmoins, même si la nature du transfert entre la porphyrine et le POM reste indéterminée, sa constante de vitesse k_t peut tout de même être évaluée à partir des durées de vie de fluorescence. En effet, dans les complexes, le transfert entre la porphyrine et le POM (k_t) entre en compétition avec les autres voies de désexcitation de l'état S₁ se produisant déjà pour la porphyrine non complexée ($k_{\text{porph}} = 1/\tau_S$, correspondant aux processus radiatifs et non radiatifs). Si nous faisons l'hypothèse que ces processus correspondant à k_{porph} ne sont pas modifiés au sein des complexes, la durée de vie de l'état S₁ de la porphyrine dans les complexes $\tau_{S_{\text{complexe}}}$ s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{S_{\text{complexe}}}} = k_{\text{complexe}} = k_{\text{porph}} + k_t$$

Soit :

$$k_t = \frac{1}{\tau_{S_{\text{complexe}}}} - \frac{1}{\tau_S}$$

Le rendement quantique du transfert Φ_t entre la porphyrine et le POM peut également en être déduit :

$$\Phi_t = \frac{k_t}{k_t + k_{\text{porph}}} = \frac{\frac{1}{\tau_{S_{\text{complexe}}} - \frac{1}{\tau_S}}}{\frac{1}{\tau_{S_{\text{complexe}}}}} = 1 - \frac{\tau_{S_{\text{complexe}}}}{\tau_S}$$

Les constantes de vitesse ainsi que les rendements quantiques des transferts entre les porphyrines et les POM obtenus pour les différents complexes étudiés sont regroupés dans le Tableau 5. 4.

Complexe	Constante de vitesse du transfert k_t (s^{-1})	Rendement quantique du transfert Φ_t
$H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	$1,7 \times 10^{10}$	0,99
$H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$	$1,7 \times 10^{10}$	0,99
$H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$	$1,4 \times 10^{10}$	0,99
$H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$	$2,5 \times 10^{10}$	0,99

Tableau 5. 4. Constantes de vitesse et rendements quantiques des transferts des quatre complexes de coordination étudiés.

Ces valeurs de constantes de vitesse et de rendements quantiques sont comparables à celles obtenues par F. D'Souza pour les complexes de coordination entre des porphyrines et des fullerènes.¹⁶ Cependant, dans notre cas, elles sont certainement surévaluées du fait de la présence d'atomes lourds dans les POM. En effet, ces atomes lourds vont entraîner une augmentation des processus de désexcitation non radiatifs (autres que k_t) modifiant k_{porph} , contrairement à l'hypothèse qui a été faite.

2) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde

Une étude complémentaire de ces complexes par absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde a également été menée.

Dans un premier temps, les spectres d'absorption transitoire des trois porphyrines $H_2T_3(4-Py)P$, $H_2T_3(3-Py)P$ et $H_2T_3(2-Py)P$, en solution désoxygénée dans le 1,2- $C_2H_4Cl_2$, ont été obtenus après excitation à 532 nm, c'est-à-dire au niveau des bandes Q (soit dans l'état singulet S_1). Quelle que soit la porphyrine étudiée, les déclinés enregistrés montrent la formation d'un état de durée de vie τ_T de l'ordre de $700 \pm 50 \mu s$. Lorsque ces porphyrines sont étudiées de la même manière, mais en présence de dioxygène, cette durée de vie est beaucoup plus faible, de l'ordre de $0,5 \mu s$. Cela permet d'attribuer la durée de vie τ_T à celle de l'état triplet T_1 , obtenu donc par croisement inter-système à partir de l'état S_1 . À partir de ces déclinés, les spectres d'absorption transitoire ont pu être obtenus (Figure 5. 10). Ils sont semblables pour les trois porphyrines étudiées, et font apparaître un blanchiment entre 400 et 430 nm, et trois bandes d'absorption transitoires, la première en dessous de 400 nm, la deuxième présentant un maximum vers 450 nm et la troisième s'étalant vers les plus grandes longueurs d'onde. Le blanchiment est attribué à la bande de Soret des porphyrines, tandis que la bande d'absorption transitoire fait apparaître quatre « creux » vers 520, 560, 600 et 650 nm correspondant à l'absorption des quatre bandes Q. Le déclin temporel de ces spectres est homothétique. Par ailleurs, six points isobestiques sont observables vers 395, 435, 515, 530, 645 et 655 nm.

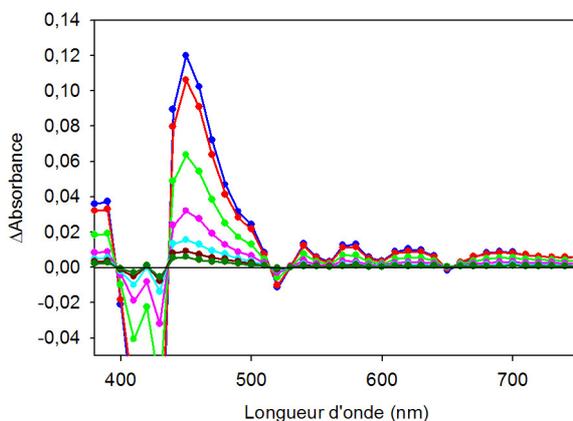


Figure 5. 10. Spectres d'absorption transitoire de la $H_2T_3(4-Py)P$ ($8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) en milieu 1,2- $C_2H_4Cl_2$ (enregistrés à (—) 6 μs , (—) 20 μs , (—) 100 μs , (—) 300 μs , (—) 600 μs , (—) 900 μs et (—) 1200 μs après l'impulsion laser excitatrice à 532 nm).

De manière similaire, les spectres d'absorption transitoire des complexes $H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$, $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$, $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ et $H_2T_3(3-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$ ont été obtenus (Figure 5. 11. A). Pour cela, un large excès de POM a été ajouté afin de favoriser une complexation totale. Les spectres obtenus présentent la même allure que ceux obtenus pour les porphyrines libres, et font toujours apparaître trois bandes d'absorption transitoires ainsi que les blanchiments dus à la bande de Soret et aux bandes Q de la porphyrine. Cela confirme les spectres d'absorption stationnaire qui restaient inchangés pour les complexes par rapport à ceux des porphyrines libres. Cependant, une importante diminution d'intensité des signaux est observée. Par exemple, pour le complexe $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$ formé à 99% en solution dans nos conditions expérimentales et présenté Figure 5. 11, cette diminution est d'environ 80%. Elle s'explique par une diminution de la quantité d'état T_1 formé à partir de S_1 , du fait de la voie de désexcitation supplémentaire k_t (transfert entre la porphyrine et le POM) de cet état singulet qui intervient au sein des complexes. Par ailleurs, une diminution de la durée de vie de l'état triplet est observée, puisque pour les quatre complexes étudiés, les déclinés enregistrés peuvent être modélisés par une exponentielle de constante de temps $\tau_{T_{complexe}}$ de l'ordre de $180 \pm 20 \mu s$ (Figure 5. 11. B et C), montrant un piégeage de l'état triplet de la porphyrine par le POM.

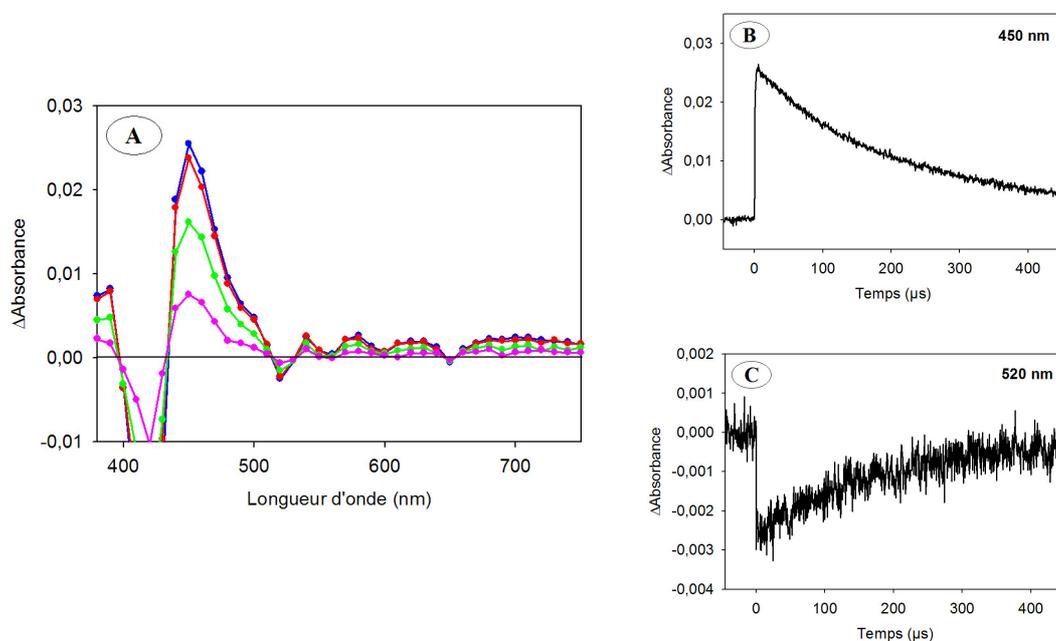


Figure 5. 11. A) Spectres d'absorption transitoire de la $H_2T_3(4-Py)P$ ($8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de 5 équivalents de $\{NiSiW_{11}\}$ en milieu $1,2-C_2H_4Cl_2$ (enregistrés à (—) 6 μs , (—) 20 μs , (—) 100 μs et (—) 300 μs après l'impulsion laser excitatrice à 532 nm). B) Signal enregistré à 450 nm et C) Signal enregistré à 520 nm.

Afin de vérifier que ce piégeage est bien dû au fait d'une coordination des porphyrines avec les POM, et non à un simple effet d'atomes lourds induit par la présence de POM dans la solution, les spectres d'absorption transitoire de la $H_2T_3(2-Py)P$ en présence de $\{CoSiW_{11}\}$ ou de $\{NiSiW_{11}\}$ ont également été effectués. Dans ce cas, les déclins enregistrés mettent à nouveau en évidence la présence d'un état de durée de vie égale à $700 \mu s$, correspondant à la durée de vie τ_T de l'état triplet de la porphyrine non complexée.

La diminution de la durée de vie de l'état triplet des porphyrines au sein des complexes est donc bien le résultat de la coordination des POM aux porphyrines $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$. Néanmoins, là encore, il est difficile de donner la nature du piégeage qui se produit au sein de ces complexes de coordination.

V. Caractérisation des complexes par RMN du 1H

Afin de caractériser un peu plus ces complexes de coordination, nous avons mené des expériences de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN du 1H). En effet, les déplacements chimiques des protons des porphyrines doivent être fortement modifiés suite à la coordination de composés paramagnétiques comme les POM, comme cela a déjà été observé par H. So *et al.* pour des complexes de coordination entre les POM $\{CoSiW_{11}\}$ ou $\{NiSiW_{11}\}$ et des ligands azotés.¹⁹⁻²² Mais afin de comprendre l'influence du POM sur les signaux RMN des porphyrines, il est nécessaire dans un premier temps de présenter les spectres RMN du 1H des deux porphyrines seules, $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$.

1) Spectres RMN du 1H des porphyrines $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$

Les deux porphyrines $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$ présentent des spectres similaires comme en témoignent les déplacements chimiques des protons donnés dans le Tableau 5. 5.

Dans le cas de la $H_2T_3(4-Py)P$, les protons du groupe pyridyle (Figure 5. 2) résonnent sous la forme de deux multiplets à 8,92 ppm (H_2') et 8,10 ppm (H_3'). Les trois groupes toyles sont quasi équivalents, ce qui se traduit par des résonances identiques. Ainsi, leur noyau aromatique apparaît sous la forme de deux doublets à 8,01 et 7,54 ppm, et les méthyles sous la forme d'un singulet à 2,62 ppm. Quant aux protons situés en position β du cycle porphyrinique, les quatre β -H les plus éloignés du groupe pyridyle résonnent sous la forme

d'un singulet à 8,79 ppm, tandis que les quatre autres β -H résonnent sous la forme de deux doublets à 8,80 et 8,76 ppm constituant un système de type AB du fait de leurs déplacements chimiques proches. Les protons portés par les atomes d'azote internes sont, quant à eux, fortement blindés du fait d'un courant de cycle important au sein de la porphyrine, et apparaissent par conséquent à -2,95 ppm, sous la forme d'un singulet. Le fait que ces deux protons résonnent à la même fréquence suggère un équilibre tautomérique rapide à l'échelle de temps de la RMN.²³ Les attributions de tous ces déplacements chimiques pour la $H_2T_3(4-Py)P$ sont en accord avec les données publiées dans la littérature.^{24,25}

Porphyrine	Type de protons	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Couplage (Hz)	Intégration
$H_2T_3(4-Py)P$	Groupe pyridyle	8,92	m		2 H
		8,10	m		2 H
	Protons β -H du cycle porphyrinique	8,80	d	4,8 (3J)	2 H
		8,79	s		4 H
		8,76	d	4,8 (3J)	2 H
	Noyaux aryles	8,01	d	7,8 (3J)	6 H
		7,54	d	7,8 (3J)	6 H
	Méthyles	2,62	s		9 H
	Protons N-H internes	-2,95	s		2 H
	$H_2T_3(3-Py)P$	Groupe pyridyle	9,32	m	
8,96			m		1 H
8,49			m		1 H
7,72			m		1 H
Protons β -H du cycle porphyrinique		8,85	d	4,8 (3J)	2 H
		8,82	s		4 H
		8,75	d	4,8 (3J)	2 H
Noyaux aryles		8,03	d	7,8 (3J)	6 H
		7,54	d	7,8 (3J)	6 H
Méthyles		2,64	s		9 H
Protons N-H internes	-2,91	s		2 H	

Tableau 5. 5. Déplacements chimiques des protons des $H_2T_3(4-Py)P$ et $H_2T_3(3-Py)P$. Solvant : CD_2Cl_2/CD_3CN (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; T = 300 K.

En ce qui concerne la $H_2T_3(3-Py)P$, les protons du groupe pyridyle (Figure 5. 2) résonnent cette fois sous la forme de quatre multiplets à 9,32 ppm ($H2'$), 8,96 ppm ($H4'$), 8,49 ppm ($H6'$) et 7,72 ppm ($H5'$). Les trois groupes tolyles apparaissent toujours sous la forme de deux doublets à 8,03 et 7,54 ppm pour les protons des noyaux aromatiques et d'un singulet à 2,64 ppm pour les méthyles. Les quatre protons β -H les plus éloignés du groupe pyridyle résonnent sous la forme d'un singulet à 8,82 ppm et les quatre autres forment un système AB constitué de deux doublets à 8,85 et 8,75 ppm. Les deux protons internes sont toujours fortement blindés et apparaissent sous la forme d'un singulet à -2,91 ppm.

2) Spectres RMN des complexes de coordination à base de cobalt

a) Complexe $H_2T_3(4-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$

Les spectres RMN du 1H de la $H_2T_3(4-Py)P$ libre ainsi que ceux obtenus après ajouts progressifs du POM $\{CoSiW_{11}\}$ sont représentés Figure 5. 12.

L'addition de POM à la solution de porphyrine entraîne une forte perturbation paramagnétique dans le milieu qui se traduit par un élargissement de l'ensemble des signaux de la porphyrine. Par ailleurs, l'équilibre entre la porphyrine libre et la porphyrine complexée semble être lent à l'échelle de temps de la RMN, puisque les spectres enregistrés en présence d'un défaut de POM font apparaître bien séparément des signaux propres à la porphyrine seule et d'autres à la porphyrine complexée. En effet, une diminution progressive des signaux attribués à la porphyrine libre est observée lors de l'ajout du POM, tandis que de nouveaux signaux apparaissent à plus basse fréquence, ainsi que deux nouveaux signaux plus fortement déblindés à 98 et 23 ppm. Par analogie avec les travaux de H. So *et al.* sur le complexe de coordination 4-méthylpyridine- $\{CoSiW_{11}\}$, ces deux signaux sont attribués respectivement aux protons en position *ortho* ($H3'$) et *mé*ta ($H2'$) du groupe pyridyle,¹⁹ le POM entraînant une plus forte perturbation pour les protons qui lui sont les plus proches. Les deux protons internes du macrocycle (initialement à -2,95 ppm) sont également légèrement blindés, et semblent être plus localisés puisqu'ils apparaissent sous la forme de deux signaux distincts (à -4,2 et -6,8 ppm). Après ajout de 1 équivalent de POM à la solution de porphyrine, les signaux relatifs à la porphyrine libre ont quasi disparu, indiquant une complexation quasi totale. Cette complexation totale s'explique par le fait qu'en RMN, nous travaillons avec des concentrations plus élevées (de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). L'ajout du POM entraîne

également l'apparition d'un certain nombre de nouveaux signaux entre 0 et 6 ppm (zone non représentée sur la figure) correspondant aux TBA, contre-ions du POM.

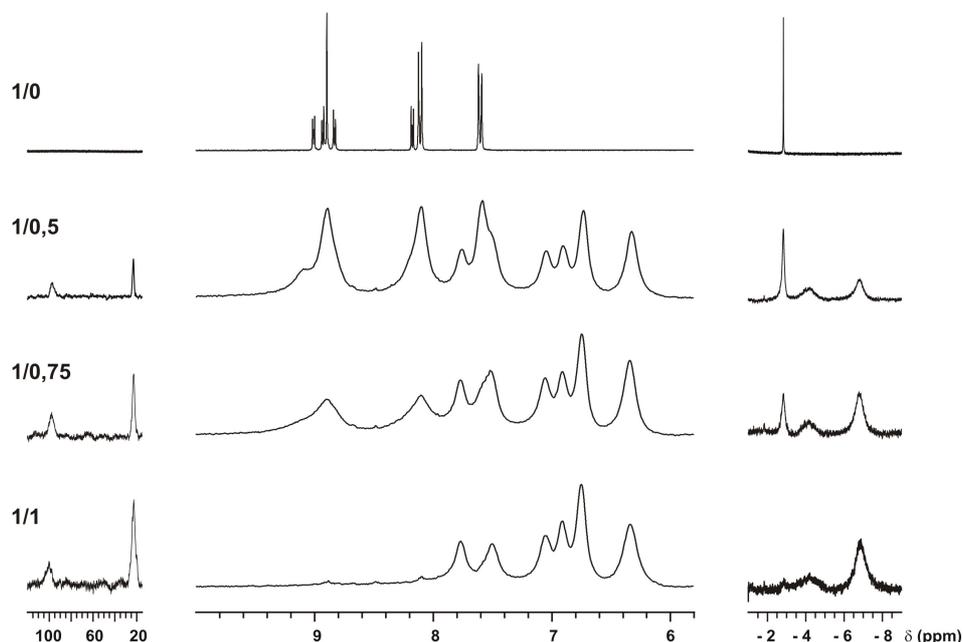


Figure 5. 12. Spectres RMN du ^1H de mélanges de $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ et de $\{\text{CoSiW}_{11}\}$ en stœchiométries 1/0 ; 1/0,5 ; 1/0,75 et 1/1. Solvant : $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; T = 300 K.

b) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}-\{\text{CoSiW}_{11}\}$

La Figure 5. 13 montre les spectres RMN du ^1H de la $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ libre ainsi que ceux obtenus après ajouts progressifs du POM $\{\text{CoSiW}_{11}\}$.

Comme précédemment, l'ajout du POM paramagnétique entraîne un élargissement de tous les signaux. Là encore, une disparition progressive des signaux propres à la porphyrine libre est observée lors de l'addition de POM, avec l'apparition concomitante de nouveaux signaux plus blindés. Trois nouveaux signaux apparaissent également dans la zone à champ fort, à 111, 84 et 24 ppm. D'après les travaux de H. So *et al.* sur le complexe de coordination 3-méthylpyridine- $\{\text{CoSiW}_{11}\}$, ces signaux peuvent être attribués aux protons H2', H4' et H5' du groupe pyridyle.¹⁹ Comme dans le cas du complexe 3-méthylpyridine- $\{\text{CoSiW}_{11}\}$, le proton H6' n'apparaît pas dans cette zone, mais semble être au contraire plus blindé, et sans doute par conséquent masqué par les signaux des protons portés par les atomes d'azote interne du macrocycle et/ou des TBA. En effet, dans le cas du complexe 3-méthylpyridine- $\{\text{CoSiW}_{11}\}$, le proton H6' résonne à -5,2 ppm. Par contre, contrairement au complexe $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}-\{\text{CoSiW}_{11}\}$ précédent, la différenciation entre les deux protons

internes du macrocycle (initialement à -2,91 ppm) est moindre, puisqu'ils apparaissent sous la forme d'un seul signal, plus blindé par rapport à la porphyrine libre, à -5,8 ppm, mais présentant un léger épaulement vers -5,5 ppm. Il est à noter également qu'un ajout de 4,5 équivalents de POM a été nécessaire pour voir la disparition complète des signaux dus à la porphyrine libre. Ceci montre que le complexe $H_2T_3(3-Py)P-\{CoSiW_{11}\}$ se forme plus difficilement, conformément à la constante β déterminée précédemment avec la méthode de Job qui est d'un ordre de grandeur inférieure à celles obtenues pour les autres complexes.

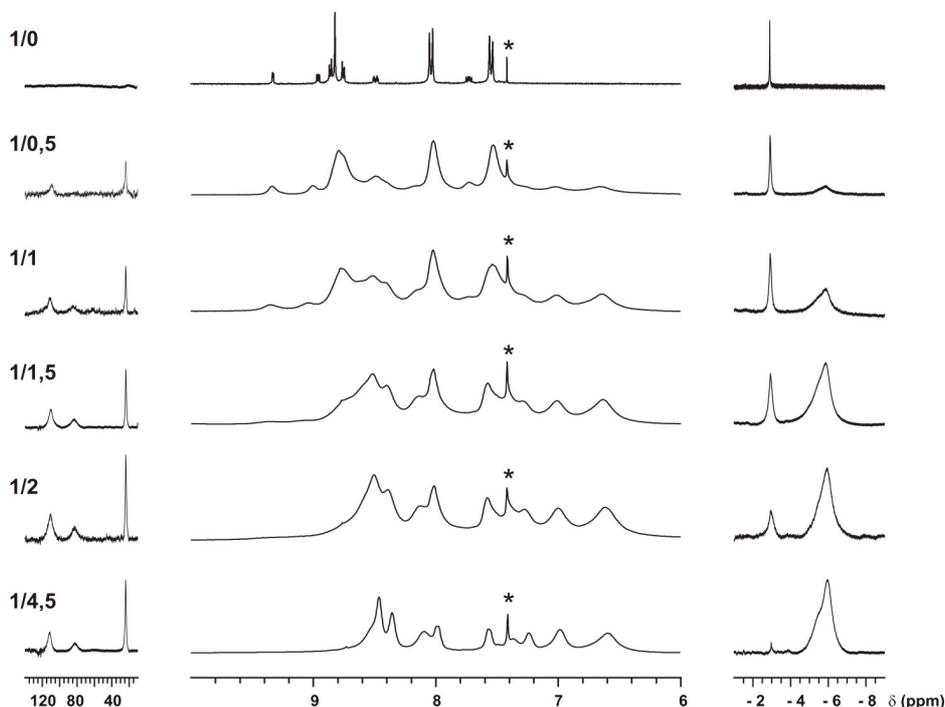


Figure 5. 13. Spectres RMN du 1H de mélanges de $H_2T_3(3-Py)P$ et de $\{CoSiW_{11}\}$ en stœchiométries 1/0 ; 1/0,5 ; 1/1 ; 1/1,5 ; 1/2 et 1/4,5. Solvant : CD_2Cl_2/CD_3CN (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; T = 300 K ; (*) Signal provenant du CH_3Cl résiduel utilisé pour la purification de la porphyrine.

3) Spectres RMN des complexes de coordination à base de nickel

a) Complexe $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$

Les spectres RMN du 1H de la $H_2T_3(4-Py)P$ libre ainsi que ceux obtenus après ajouts progressifs du POM $\{NiSiW_{11}\}$ sont représentés Figure 5. 14.

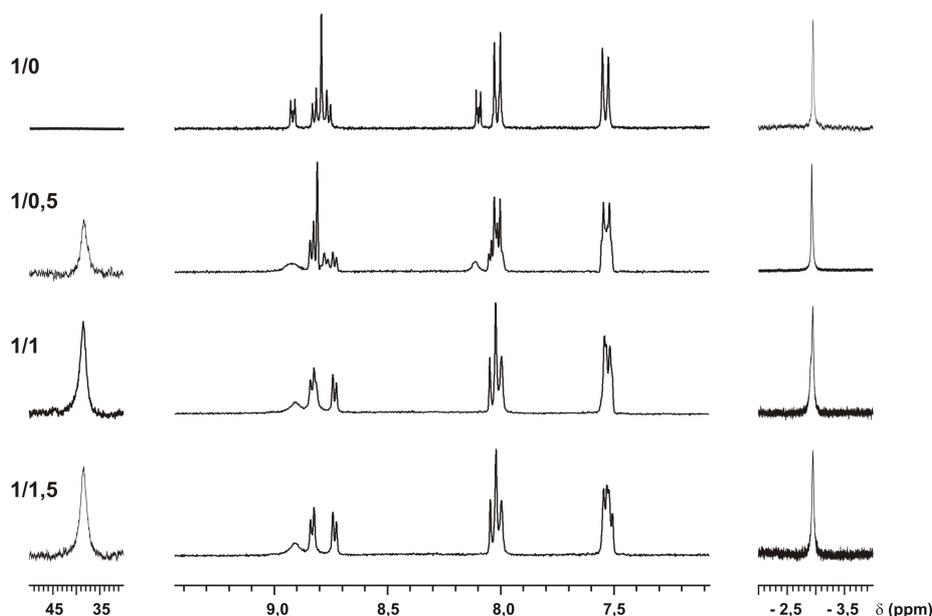


Figure 5. 14. Spectres RMN du ^1H de mélanges de $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ et de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ en stœchiométries 1/0 ; 1/0,5 ; 1/1 et 1/1,5. Solvant : $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; T = 300 K.

Globalement, les signaux semblent moins élargis et moins déplacés que dans le cas des complexes à base de cobalt. Concernant les protons du groupe pyridyle, seul le signal attribué aux protons H3' (initialement à 8,10 ppm) disparaît progressivement alors qu'un nouveau signal apparaît simultanément à 8,92 ppm. Par contre, le signal des protons H2' (à 8,92 ppm) s'élargit légèrement mais ne subit aucun déplacement. Ceci est en accord avec les travaux de H. So *et al.* sur le complexe de coordination 4-méthylpyridine- $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ pour lequel un seul signal est observé dans la zone à champ fort.¹⁹ Quant aux deux doublets attribués aux protons des noyaux aromatiques des groupes tolyles (à 8,01 et 7,54 ppm), ils ne subissent également aucun décalage mais ils apparaissent désormais sous forme de multiplets. En effet, la complexation du POM à la porphyrine rend ces trois groupes tolyles moins équivalents que lorsque la porphyrine est libre. Le singulet attribué aux deux protons internes du macrocycle (à -2,95 ppm) n'est également ni déplacé ni dédoublé.

Enfin, le comportement des protons situés en position β du macrocycle mérite plus d'attention. En effet, sur le spectre RMN enregistré en présence d'un léger excès de POM (pour s'assurer d'une complexation totale de la porphyrine), l'analyse des deux signaux à 8,83 et 8,73 ppm conduit à une intégration de 2 pour chacun de ces deux signaux. Ainsi, il apparaît que sur les huit protons $\beta\text{-H}$ que possède la porphyrine, seuls quatre d'entre eux donnent un signal en RMN lorsque la porphyrine est coordonnée au POM, alors que les quatre autres disparaissent. En effet, le singulet à 8,79 ppm, attribué aux quatre protons $\beta\text{-H}$ les plus

éloignés du groupe pyridyle, diminue progressivement. Par contre, lorsque 0,5 équivalent de POM est introduit dans la solution de porphyrine, le doublet à 8,80 ppm augmente légèrement tandis que celui à 8,76 ppm diminue, et un nouveau doublet à 8,73 ppm apparaît. Cela suggère que ce sont les deux doublets attribués aux quatre protons β -H les plus proches du groupe pyridyle qui disparaissent (signaux à 8,80 et 8,76 ppm), alors que le singulet des quatre protons les plus éloignés de ce groupe pyridyle (initialement à 8,79 ppm) se scinde en deux doublets (à 8,83 et 8,73 ppm), la coordination du POM induisant là encore une non-équivalence plus marquée de ces quatre protons par rapport à ceux de la porphyrine libre. A. Giraudeau *et al.* avaient déjà observé une telle disparition de protons β -H situés proches d'un viologène (bpy^{2+}) reliant une β -octaéthylporphyrine (OEP) à une *méso*-tétraphénylporphyrine (TPP) dans un composé dimère de type OEP- bpy^{2+} -TPP, et avaient interprété ceci par une coalescence résultant d'une rotation entre les deux porphyrines.⁵ V. N. Nemykin *et al.* ont, quant à eux, observé une coalescence des protons β -H résultant d'une rotation de ferrocènes substitués en position *méso* de porphyrines.²⁶ Dans le cas du complexe de coordination étudié, nous pouvons donc également expliquer la disparition des signaux relatifs aux quatre protons β -H les plus proches du groupe pyridyle par une rotation au niveau de la liaison dative entre le POM et la porphyrine, ce qui provoque un étalement du signal et par conséquent le rend non observable.

Afin de vérifier cette hypothèse, une étude en température variable a été effectuée (Figure 5. 15). À basse température, de nouveaux signaux apparaissent dans la zone des protons aromatiques. Cependant, une diminution de la température d'étude entraîne un élargissement de tous les signaux, et par conséquent, il devient difficile de les attribuer précisément. Outre un déplacement des signaux dans la région des protons fortement déblindés ainsi que dans la région des protons internes du macrocycle, de nouveaux signaux apparaissent également dans ces deux zones. Tous ces nouveaux signaux suggèrent bien l'existence d'une rotation entre la porphyrine et le POM qui est ralentie à basse température et qui conduit alors à l'existence de plusieurs conformations préférentielles.

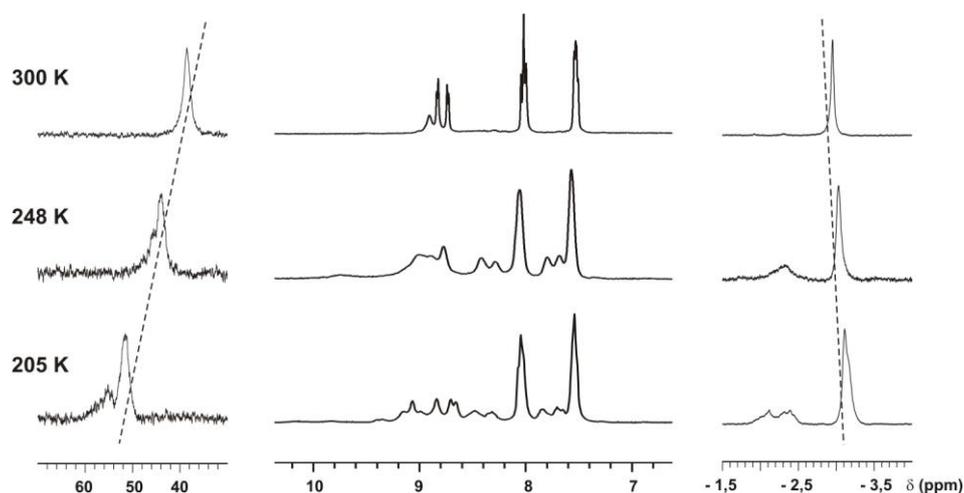


Figure 5. 15. Spectres RMN du ^1H d'un mélange de $\text{H}_2\text{T}_3(4\text{-Py})\text{P}$ et de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ en stœchiométrie 1/1,5 à $T = 300$; 248 et 205 K. Solvant : $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (1/1) ; Fréquence : 300 MHz.

b) Complexe $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}-\{\text{NiSiW}_{11}\}$

La Figure 5. 16 montre les spectres RMN du ^1H de la $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ libre ainsi que ceux obtenus après ajouts progressifs du POM $\{\text{NiSiW}_{11}\}$.

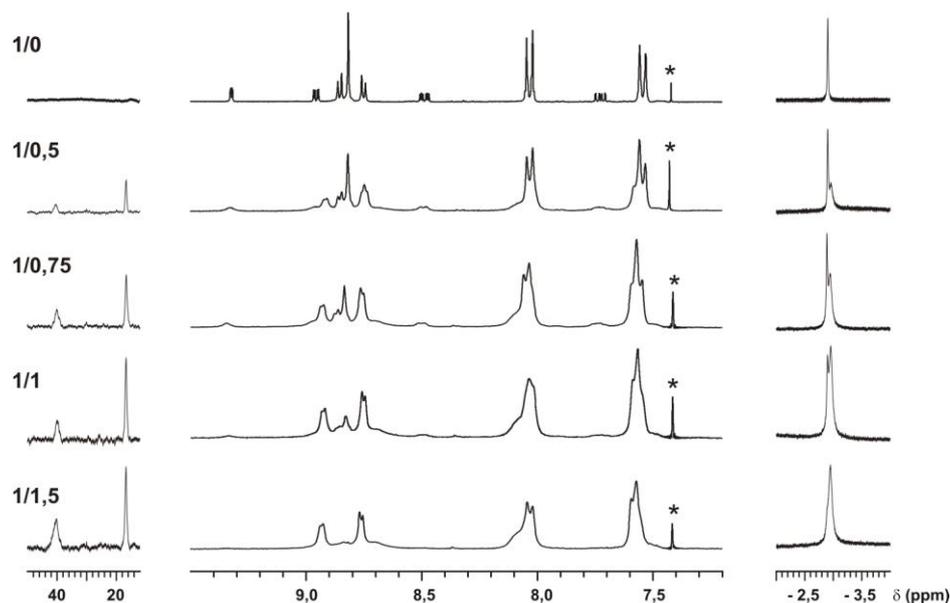


Figure 5. 16. Spectres RMN du ^1H de mélanges de $\text{H}_2\text{T}_3(3\text{-Py})\text{P}$ et de $\{\text{NiSiW}_{11}\}$ en stœchiométries 1/0 ; 1/0,5 ; 1/0,75 ; 1/1 et 1/1,5 . Solvant : $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; $T = 300$ K ; (*) Signal provenant du CH_3Cl résiduel utilisé pour la purification de la porphyrine.

Comme dans le cas des travaux de H. So *et al.* sur le complexe de coordination 3-méthylpyridine- $\{\text{NiSiW}_{11}\}$,¹⁹ seuls deux signaux sont observés à champ fort, à 40 et 17 ppm, et attribués aux protons H2' et H4' du groupe pyridyle. Cependant, l'ajout du POM à

la solution de porphyrine entraîne une disparition des quatre protons de ce groupe pyridyle. Concernant les protons situés en position β du macrocycle, le comportement est identique au cas du complexe $H_2T_3(4-Py)P-\{NiSiW_{11}\}$, à savoir dédoublement du singlet des quatre β -H les plus éloignés du groupe pyridyle (initialement à 8,82 ppm) en deux signaux à 8,93 et 8,76 ppm et disparition des deux doublets à 8,85 et 8,75 ppm des quatre β -H les plus proches du groupe pyridyle. Quant aux protons des noyaux aromatiques des groupes toyles, ils apparaissent à nouveau sans décalage, mais sous forme de multiplets moins bien résolus. Enfin, le singlet attribué aux deux protons internes du macrocycle (à -2,91 ppm) ne se déplace que très légèrement, à -2,95 ppm.

Là encore, nous pouvons expliquer la disparition de certains des signaux des positions β du macrocycle ou du groupe pyridyle par une coalescence due à une rotation entre le POM et la porphyrine. Nous avons donc, comme pour le complexe précédent, effectué une étude en température variable (Figure 5. 17). La diminution de la température d'étude entraîne un élargissement ainsi qu'un décalage d'un certain nombre de signaux. Cependant, cette fois, peu de nouveaux signaux apparaissent.

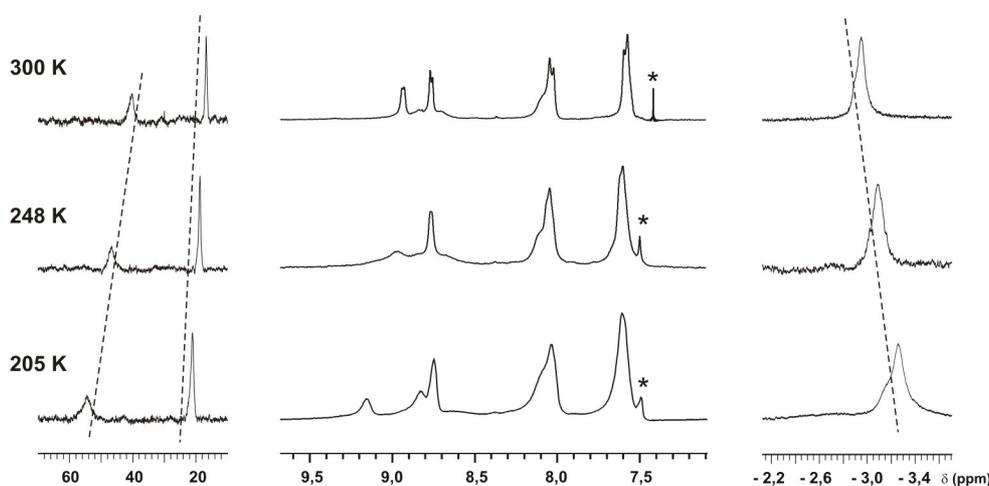


Figure 5. 17. Spectres RMN du 1H d'un mélange de $H_2T_3(3-Py)P$ et de $\{NiSiW_{11}\}$ en stœchiométrie 1/1,5 à $T = 300$; 248 et 205 K. Solvant : CD_2Cl_2/CD_3CN (1/1) ; Fréquence : 300 MHz ; (*) Signal provenant du CH_3Cl résiduel utilisé pour la purification de la porphyrine.

Conclusion

Toutes ces études physico-chimiques indiquent clairement la formation de complexes de coordination de stœchiométrie 1/1 entre les POM de type Keggin {CoSiW₁₁} et {NiSiW₁₁} et les 5,10,15-tritolyl-20-pyridylporphyrines, avec le groupe pyridyle possédant l'azote en position *para* ou *méta*. Seuls les complexes entre ces mêmes POM et la porphyrine liée en position *ortho* du groupe pyridyle ne se forment pas du fait d'une trop forte gêne stérique. Pour les quatre complexes H₂T₃(4-Py)P-{NiSiW₁₁}, H₂T₃(3-Py)P-{NiSiW₁₁}, H₂T₃(4-Py)P-{CoSiW₁₁} et H₂T₃(3-Py)P-{CoSiW₁₁}, seules de faibles interactions sont mises en jeu entre les POM et les porphyrines dans leur état fondamental, comme en témoignent les spectres d'absorption UV-visible et l'étude électrochimique présentés dans ce chapitre. Par contre, un piégeage important de la fluorescence de la porphyrine a été mis en évidence dans ces complexes, caractérisant la présence d'une nouvelle voie non radiative de désexcitation de l'état singulet S₁ de la porphyrine lorsque celle-ci est coordonnée au POM. Cependant, les études photochimiques réalisées ne nous ont pas permis de conclure avec certitude si cela était dû plutôt à un transfert d'électron ou au contraire à un transfert d'énergie entre la porphyrine et le POM. Une étude en RMN du ¹H nous a également permis de mettre en évidence la coordination des POM avec l'azote porté par le groupe pyridyle des porphyrines pour ces quatre complexes. Pour les deux complexes formés à partir du POM à base de nickel, seuls sont perturbés les protons les plus proches du POM, c'est-à-dire uniquement ceux portés par le groupe pyridyle. Par contre, pour les deux complexes formés à partir du POM à base de cobalt, tous les protons du macrocycle sont affectés par la coordination du POM. Par ailleurs, aucune des études menées sur ces complexes ne nous a permis de mettre en évidence un effet notable de la position, *para* ou *méta*, de l'azote porté par le groupe pyridyle.

L'étude de ces complexes a été menée initialement dans le but d'effectuer par la suite des tests de photoréduction de cations métalliques, tout comme pour les complexes par interactions de charges étudiés dans le chapitre précédent. Cependant, du fait de leur faible constante de formation (de l'ordre de 10⁶ L.mol⁻¹), nous serions toujours en présence en solution d'un mélange des espèces libres et des espèces complexées, ce qui est peu favorable pour une optimisation des conditions expérimentales de photoréduction. Par ailleurs, ces complexes ne sont pas solubles en milieu aqueux, ce qui nous oblige à travailler en milieu organique, peu commode pour des applications futures. Ainsi, nous n'avons pas jugé utile de poursuivre plus longuement l'étude de ces complexes, mais avons au contraire préféré mettre

aux points d'autres systèmes permettant notamment de s'affranchir de ce phénomène d'équilibre, en particulier en utilisant des composés POM-porphyrine(s) covalents, présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques relatives au chapitre 5

- Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433-3441.
- Gurban, L.; Tézé, A.; Hervé, G., Coordination of the tetrakis-pyridyl-porphyrin to the ferri-11-tungstophosphate. Electrochemical activity of the complex immobilized on a glassy carbon electrode. *C. R. Acad. Sci. Paris, série II c* **1998**, 1, 397-404.
- Costa-Coquelard, C. Formation de nouveaux complexes porphyrine(s)-polyoxoméallate(s) : étude physico-chimique et photocatalytique. Thèse à l'Université Paris-Sud, Orsay, 2007.
- Rachlewicz, K.; Latos-Grazynski, L., Novel reactions of iron(III) tetraphenylporphyrin *p*-cation radicals with pyridine. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, (3), 718-727.
- Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El-Kahef, L.; Gross, M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (12), 2969-2979.
- Ruhlmann, L. Couplage anodique de porphyrines : nouvelle méthodologie pour l'obtention de multiporphyrines. Thèse à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1997.
- Inisan, C.; Saillard, J.-Y.; Guilard, R.; Tabard, A.; Mest, Y. L., Electrooxidation of porphyrin free bases: fate of the π -cation radical. *New J. Chem.* **1998**, 823-830.
- Kadish, K. M.; Franzen, M. M.; Han, B. C.; Araullo-McAdams, C.; Sazou, D., The effect of the porphyrin macrocycle on the spectroscopic properties and catalytic activity of electroreduced nickel(II) porphyrins. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, (21), 4399-4403.
- Hill, R. L.; Gouterman, M.; Ulman, A., Tetraphenylporphyrin molecules containing heteroatoms other than nitrogen. 7. Emission and electronic structure of rings containing sulfur and selenium. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, (4), 1450-1455.
- Kubàt, P.; Mosinger, J., Photophysical properties of metal complexes of meso-tetrakis(4-sulphonatophenyl)porphyrin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 96, 93-97.
- Khairutdinov, R. F.; Serpone, N., Photoluminescence and transient spectroscopy of free base porphyrin aggregates. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (5), 761-769.
- Chirvony, V. S.; van Hoek, A.; Galievsky, V. A.; Sazanovich, I. V.; Schaafsma, T. J.; Holten, D., Comparative study of the photophysical properties of nonplanar tetraphenylporphyrin and octaethylporphyrin diacids. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (42), 9909-9917.
- Ha, J.-H.; Yoo, S. I.; Jung, G. Y.; Paeng, I. R.; Kim, Y.-R., Substitution effect of hydroxyl group on photophysical properties of tetraphenylporphyrin (H₂TPP) and germanium(IV) tetraphenylporphyrin dichloride (Ge(IV)TPPCL₂). *J. Mol. Struct.* **2002**, 606, 189-195.
- Sun, X.; Zhang, J.; He, B., The synthesis and photochemical characterization of meso-tetra-thienyl porphyrins. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, 172, 283-288.
- Valeur, B., *Molecular fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH ed.; 2002.
- D'Souza, F.; El-Khouly, M. E.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Karr, P. A.; Zandler, M. E.; Araki, Y.; Ito, O., Self-assembled via axial coordination magnesium porphyrin-imidazole appended fullerene dyad: spectroscopic, electrochemical, computational, and photochemical studies. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (20), 10107-10114.
- El-Khouly, M. E.; Araki, Y.; Ito, O.; Gadde, S.; McCarty, A. L.; Karr, P. A.; Zandler, M. E.; D'Souza, F., Spectral, electrochemical, and photochemical studies of a magnesium porphyrin-fullerene dyad. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3163-3171.
- Nakamura, T.; Ikemoto, J.-y.; Fujisuka, M.; Araki, Y.; Ito, O.; Takimiya, K.; Aso, Y.; Otsubo, T., Control of photoinduced energy- and electron-transfer steps in zinc porphyrin-oligothiophene-fullerene linked triads with solvent polarity. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (30), 14365-14374.
- Ko, M.; Rhyu, G. I.; So, H., Isotropic NMR shifts in some pyridine-type ligands complexed with paramagnetic undecatungstocobalto(II)silicate and undecatungstonickelo(II)silicate anions. Identification of dumbbell-shaped 4,4'-bipyridyl complexes. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1993**, 14, (4), 500-506.
- Ko, M.; Rhyu, G. I.; So, H., ¹H NMR study of imidazole, L-histidine, and their derivatives coordinated to the paramagnetic undecatungstocobalto(II)silicate and -nickelo(II)silicate anions. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, 15, (8), 673-679.
- Kim, J. Y.; Park, S. M.; So, H., Effects of axial ligand basicity on the isotropic NMR shifts in pyridine-type ligands coordinated to the paramagnetic polyoxometalate, [SiW₁₁Co^{II}O₃₉]⁶⁻. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1997**, 18, (4), 369-373.
- Park, J.; Kim, J. Y.; So, H.; Liu, J., ¹H NMR study of pyridine-type ligands coordinated to the paramagnetic polyoxometalates, [Co^{II}W₁₁MO₃₉]ⁿ⁻ (M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, or Fe^{III}). *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 319, 8-14.

23. García-Ortega, H.; Crusats, J.; Feliz, M.; Ribò, J. M., Modulation of the porphyrin inner proton exchange rates by the steric effects of bridges substitution. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, (12), 4170-4176.
24. Yuan, H.; Thomas, L.; Woo, L. K., Synthesis and characterization of mono-, bis-, and tetrakis-pyridyltriarylporphyrin Pd(II) and Pt(II) supramolecular assemblies. Molecular structure of a Pd-linked bisporphyrin complex. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, (10), 2808-2817.
25. Funatsu, K.; Imamura, T.; Ichimura, A.; Sasaki, Y., Synthesis and properties of cyclic ruthenium(II) porphyrin tetramers. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (8), 1798-1804.
26. Nemykin, V. N.; Barrett, C. D.; Hadt, R. G.; Subbotin, R. I.; Maximov, A. Y.; Polshin, E. V.; Kuposov, A. Y., Mixed-valence states formation in conformationally flexible metal-free 5,10,15,20-tetraferrocenylporphyrin and 5,10-bisferrocenyl-15,20-bisphenylporphyrin. *Dalton Trans.* **2007**, 3378-3389.

CHAPITRE 6

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DE COMPOSÉS COVALENTS POM-PORPHYRINE(S)

Chapitre 6

Étude physico-chimique

de composés covalents

POM-porphyrine(s)

Introduction	175
I. Caractérisation spectrale	176
II. Étude électrochimique	177
III. Étude spectroélectrochimique	180
IV. Étude photophysique	182
1) Fluorescence stationnaire	182
2) Fluorescence résolue en temps	183
3) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde	185
4) Interprétation des résultats	187
V. Tests photocatalytiques pour la réduction d'ions Ag^I	188
Conclusion	190
Références bibliographiques relatives au chapitre 6	191

Introduction

Afin de remédier aux problèmes d'équilibres rencontrés dans les chapitres précédents avec les complexes électrostatiques mais surtout de coordination, nous avons envisagé un troisième type d'interactions entre les entités POM et porphyrines. Ainsi, ce chapitre porte sur l'étude de plusieurs composés covalents POM-porphyrine(s).

Jusqu'à présent, peu de composés covalents formés avec des POM et des porphyrines sont décrits dans la littérature. En effet, seuls les travaux de F. Odobel *et al.* peuvent être cités.^{1,2} Ils concernent le greffage de porphyrines sur des POM de type Dawson, *via* certains de leurs atomes d'oxygène, par des liaisons du type Si-O ou P-O.

Récemment, deux nouveaux composés covalents ont pu être synthétisés par C. Allain au cours de son stage post-doctoral, dans le cadre d'un projet ANR en collaboration avec l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). En effet, l'équipe de B. Hasenknopf de ce laboratoire s'intéresse particulièrement à la fonctionnalisation de POM par des substituants organiques. Leurs travaux portent notamment sur l'incorporation de dérivés du trishydroxyméthylaminométhane (noté TRIS) connectés directement aux POM *via* leurs atomes d'oxygène permettant ainsi la formation de liaisons C-O avec le POM.³⁻⁵ Ainsi, la substitution d'un groupe TRIS sur une porphyrine permet l'obtention de composés covalents POM-porphyrine(s). Deux composés covalents ont pu être obtenus de cette façon à partir de la 5-(4'-trishydroxyméthylaminométhancarboxyphényl)-10,15,20-triphénylporphyrine de zinc (notée ZnTPP-TRIS) et deux POM différents, l'un à structure Anderson ($[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$) et l'autre à structure Dawson ($[\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$) (Figure 6. 1). Ce chapitre sera donc consacré à leur étude physico-chimique que j'ai menée au cours de ma thèse.

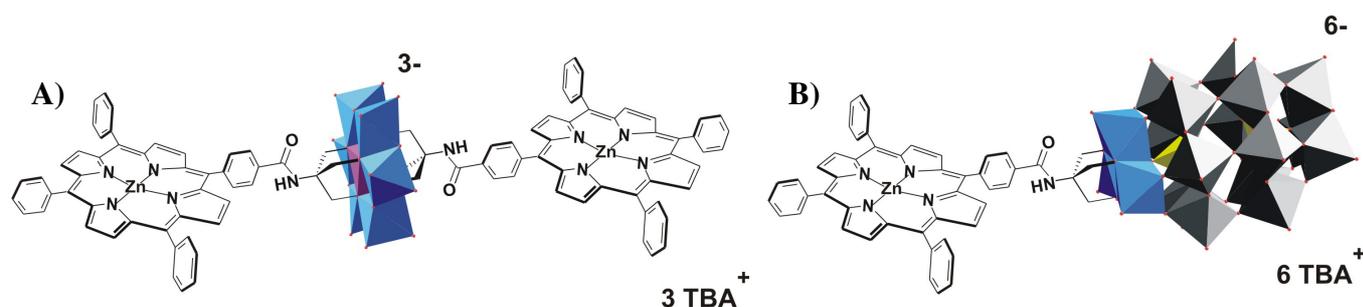


Figure 6. 1. Composés covalents résultant de la condensation de la ZnTPP-TRIS avec deux POM différents : **A)** un POM à structure Anderson et **B)** un POM à structure Dawson.

I. Caractérisation spectrale

La Figure 6. 2 représente les spectres d'absorption UV-visible de la porphyrine ZnTPP-TRIS ainsi que des deux composés covalents étudiés dans cette partie, $\text{TBA}_3[\text{ZnTPP-CONH-C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-MnMo}_6\text{O}_{18}\text{-(OCH}_2\text{)}_3\text{C-NHCO-ZnTPP}]$ (noté ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP) et $\text{TBA}_6[\text{ZnTPP-CONH-C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{-V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}]$ (noté ZnTPP-{V₃P₂W₁₅}), tous trois à $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF).

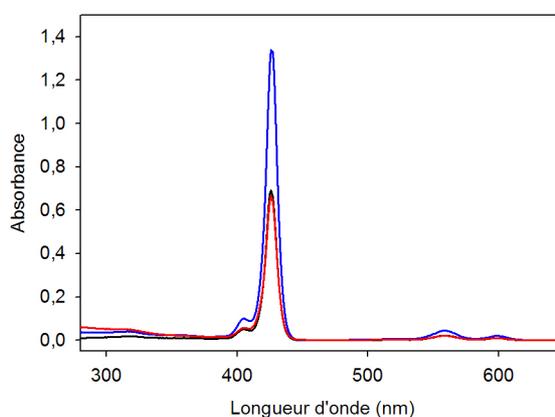


Figure 6. 2. Spectres d'absorption UV-visible (à $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) (—) de la ZnTPP-TRIS, (—) de ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP et (—) de ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} en milieu DMF. Parcours optique : 1 cm.

Le spectre d'absorption de la ZnTPP-TRIS est caractéristique de celui d'une porphyrine métallée, avec une intense bande de Soret à 426 nm et deux bandes Q à 559 et 600 nm.

Les spectres d'absorption des deux composés covalents sont semblables au niveau de la position de la bande de Soret et des bandes Q par rapport à celui de la ZnTPP-TRIS. L'intensité de l'absorbance n'est également pas modifiée pour les deux composés par rapport à celle de la porphyrine seule, puisque celle du composé ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ est quasi identique à celle de la ZnTPP-TRIS, tandis que celle du composé ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP est double, ce qui se justifie par la présence de deux unités porphyriniques dans ce composé. Dans le domaine spectral de l'UV, l'absorbance augmente également légèrement pour les deux composés covalents, du fait de l'absorption du POM.

Dans la mesure où les spectres d'absorption des deux composés covalents ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP et ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ ne subissent quasiment aucun changement par rapport à celui de la porphyrine ZnTPP-TRIS, nous pouvons en conclure qu'il y a peu d'interactions entre les POM et les porphyrines à l'état fondamental au sein de ces composés covalents, comme nous l'avons déjà observé précédemment dans le cas des complexes de coordination.

II. Étude électrochimique

Le comportement électrochimique des deux composés covalents a été étudié par voltampérométrie cyclique en milieu DMF ou CH_3CN et en présence de $TBAPF_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, et a été comparé à celui de la ZnTPP-TRIS (Figure 6. 3).

Le voltampérogramme de la ZnTPP-TRIS est caractéristique de celui d'une porphyrine. En effet, dans le domaine cathodique, les deux vagues quasi réversibles à $-1,30$ et $-1,65 \text{ V/ECS}$ correspondent respectivement à la formation du radical monoanion et du dianion. Et dans le domaine anodique, les deux vagues quasi réversibles à $0,77$ et $1,08 \text{ V/ECS}$ correspondent respectivement à la formation du radical monocation et du dication. La vague supplémentaire qui apparaît dans le domaine anodique à $0,34 \text{ V/ECS}$ lors du balayage retour peut être attribuée à la réduction de l'isoporphyrine⁶ issue de la substitution nucléophile intermoléculaire, en position *méso* du radical cation ou du dication porphyrinique, d'une fonction alcool du groupe TRIS d'une seconde porphyrine. La vague qui apparaît dans le domaine cathodique à $-0,50 \text{ V/ECS}$ lors du balayage retour est plus difficilement explicable. Cependant, il est également connu que les dianions peuvent se protoner (du fait de la présence

éventuelle de traces d'eau dans le solvant) pour conduire à la formation de chlorines ou de phlorines (dihydroporphyrines),⁷ et par conséquent cette vague pourrait correspondre à l'oxydation de celles-ci.

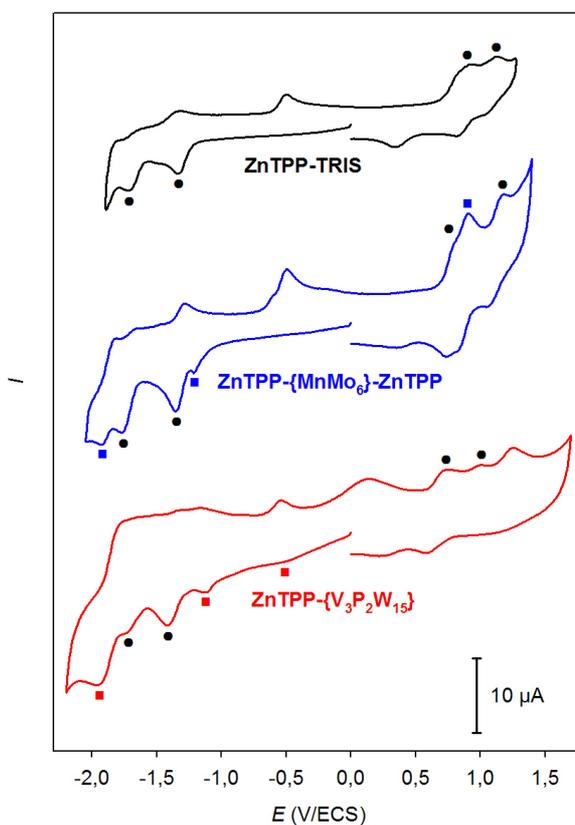


Figure 6. 3. Voltampérogrammes cycliques de la ZnTPP-TRIS en milieu DMF et des deux composés covalents, ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP en milieu DMF et ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ en milieu CH_3CN , à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de $TBAPF_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (● : processus redox associés à la porphyrine ; ■ et ■ : processus redox associés aux POM). $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux.

Sur le voltampérogramme du composé ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP sont également présentes toutes les vagues attribuées aux processus redox de la ZnTPP-TRIS avec peu de décalages au niveau des potentiels redox. Par contre, une vague supplémentaire quasi réversible est présente dans le domaine anodique à $0,87 \text{ V/ECS}$. Celle-ci peut être attribuée à l'oxydation du manganèse ($Mn^{III} \rightarrow Mn^{IV}$) présent dans le POM. Concernant le domaine cathodique, deux vagues supplémentaires sont présentes. La première, à $-1,22 \text{ V/ECS}$ et avec une vague retour observée à $-0,13 \text{ V/ECS}$, caractérise un couple lent et peut être attribuée à la réduction du manganèse ($Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$). La seconde vague supplémentaire quasi réversible à $-1,87 \text{ V/ECS}$, peut, quant à elle, être attribuée à la réduction d'atomes de molybdène ($Mo^{VI} \rightarrow Mo^V$). Les attributions de ces différents processus redox du composé

ZnTPP–{MnMo₆}–ZnTPP ont pu être déduites de celles effectuées pour le composé [py-CONH-C(CH₂O)₃-MnMo₆O₁₈-(OCH₂)₃C-NHCO-py]³⁻ (noté py-{MnMo₆}-py) synthétisé par C. Allain (Tableau 6. 1). Ce composé est constitué du même POM Anderson mais substitué de part et d'autre par des pyridines *via* des groupes TRIS.⁸ Pour ce composé py-{MnMo₆}-py, le couple Mn^{III}/Mn^{II} apparaît cependant comme un couple rapide et réversible, alors que pour le composé ZnTPP–{MnMo₆}–ZnTPP, ce couple devient beaucoup plus lent. Il est à noter néanmoins que ce composé py-{MnMo₆}-py avait déjà été utilisé précédemment au laboratoire pour former un complexe de coordination *via* le ruthénium central de deux *méso*-tétraphénylporphyrines (Ru(CO)TPP).⁸ Dans ce cas également, le comportement électrochimique du couple Mn^{III}/Mn^{II} au sein de ce complexe correspondait à celui d'un couple lent. Ainsi, ce processus redox apparaît très sensible aux ligands greffés sur le POM.

Concernant le composé ZnTPP–{V₃P₂W₁₅} , le voltampérogramme fait également apparaître toutes les vagues attribuées aux processus redox de la ZnTPP-TRIS, avec peu de changements au niveau des valeurs des potentiels redox. Néanmoins, une vague supplémentaire apparaît dans le domaine anodique, et a été attribuée à l'oxydation de l'isoporphyrine issue de la réaction de l'eau, présente à l'état de trace dans le solvant, avec le radical cation ou le dication porphyrinique. De plus, trois vagues supplémentaires quasi réversibles apparaissent dans le domaine cathodique. Elles ont été attribuées à des processus redox impliquant le POM. La première, à -0,12 V/ECS, qui apparaît relativement large et mal définie, peut être attribuée à la réduction d'un ou plusieurs vanadium (V^V → V^{IV}). Ceci est en accord avec les observations faites par C. L. Hill pour le composé [H₃C-C(CH₂O)₃-V₃P₂W₁₅O₅₉]⁶⁻ (noté R-{V₃P₂W₁₅}) (Tableau 6. 1).⁹ Les deux autres vagues apparaissant à -1,10 et -1,86 V/ECS peuvent, quant à elle, être attribuées à la réduction d'atomes de tungstène (W^{VI} → W^V).

Composé	Oxydation de la porphyrine	Oxydation Mn ^{III} /Mn ^{IV} du POM Anderson	Réduction V ^V /V ^{IV} du POM Dawson	Réduction Mn ^{III} /Mn ^{II} du POM Anderson	Réduction de la porphyrine	Réduction W ^{VI} /W ^V ou Mo ^{VI} /Mo ^V des POM
ZnTPP-TRIS	0,77 1,08				-1,30 -1,65	
py-{MnMo ₆ }-py (*)		0,82		-0,65		-1,98
R-{V ₃ P ₂ W ₁₅ } (**)			0,11 -0,32			
ZnTPP-{MnMo ₆ }-ZnTPP	0,76 1,13	0,87		-1,22	-1,32 -1,70	-1,87
ZnTPP-{V ₃ P ₂ W ₁₅ }	0,72 1,03		-0,12		-1,38 -1,68	-1,10 -1,86

Tableau 6. 1. Potentiels redox en V/ECS obtenus en voltampérométrie cyclique pour la ZnTPP-TRIS et ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP en milieu DMF, et pour py-{MnMo₆}-py, R-{V₃P₂W₁₅} et ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} en milieu CH₃CN, en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. Électrode : carbone vitreux. (*) d'après réf. ⁸ et (**) d'après réf. ⁹.

III. Étude spectroélectrochimique

Dans le but de vérifier l'attribution des processus redox observés par voltampérométrie cyclique, une étude spectroélectrochimique de ces composés covalents a été menée. La Figure 6. 4 représente les spectres obtenus pour le composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} après électrolyse à différentes valeurs de potentiels dans le domaine cathodique.

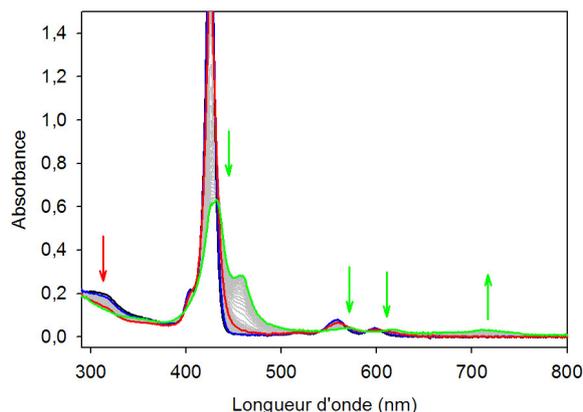


Figure 6. 4. Spectres d'absorption UV-visible du composé ZnTPP–{V₃P₂W₁₅} en milieu DMF en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹ après électrolyse (—) à -0,70 V, (—) à -1,20 V et (—) à -1,45 V/Ag/AgCl_{sat} ((—) Spectre initial du composé).

Lors de l'application d'un potentiel permettant d'affecter uniquement la première vague de réduction (-0,70 V/Ag/AgCl_{sat}), aucun changement ne se produit au niveau du spectre d'absorption. Lors de l'électrolyse à un potentiel inférieur, qui permet cette fois la réduction au niveau de la deuxième vague (-1,20 V/Ag/AgCl_{sat}), nous observons uniquement une diminution de la bande d'absorption située dans l'UV, c'est-à-dire correspondant à la bande LMCT du POM. Ainsi, dans aucun de ces deux cas, ni la bande de Soret ni les bandes Q de la porphyrine ne sont affectées, indiquant que les processus redox observés à -0,12 et -1,10 V/ECS ne concernent pas la porphyrine mais plutôt le POM. Par ailleurs, le fait que les électrolyses à chacune de ces deux premières vagues attribuées au POM conduisent à des observations différentes suggère que ce ne sont pas les mêmes atomes qui subissent les échanges électroniques. Cela est donc bien concordant avec les attributions faites, puisque nous avons attribué la première vague à la réduction d'atomes de vanadium et la deuxième à la réduction d'atomes de tungstène.

Enfin, lorsque dans une troisième étape un potentiel de -1,45 V/Ag/AgCl_{sat} est appliqué, la bande de Soret et les bandes Q diminuent en intensité. La vague observée à -1,38 V/ECS peut donc être effectivement attribuée à la réduction du cycle porphyrinique qui conduit à la formation du radical monoanion. Celui-ci est à l'origine de la bande d'absorption qui apparaît à 712 nm.¹⁰ Le déplacement bathochrome de la bande d'absorption de Soret résiduelle est également caractéristique du radical monoanion.¹⁰

Dans le cas du composé ZnTPP–{MnMo₆}–ZnTPP, nous n'avons pas pu obtenir de résultats satisfaisants, dans la mesure où la vague attribuée à la réduction du manganèse se

situé dans le pied de celle attribuée à la réduction du macrocycle. Ainsi, il ne nous a pas été possible d'effectuer une électrolyse en se plaçant spécifiquement à la première vague observée dans le domaine cathodique. Il en est de même pour le domaine anodique dans lequel les deux premières vagues sont également trop proches pour pouvoir être étudiées séparément par spectroélectrochimie.

IV. Étude photophysique

Une étude photophysique de ces composés covalents a également été menée dans le but de mettre en évidence un éventuel transfert d'électrons entre les entités porphyrines et POM. Dans un premier temps, une étude par fluorescence stationnaire et résolue en temps a donc été effectuée. Celle-ci a ensuite été complétée par une étude par absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde.

1) Fluorescence stationnaire

La fluorescence stationnaire des deux composés covalents ainsi que celle de la porphyrine seule a tout d'abord été étudiée. Après obtention des spectres d'émission stationnaire, ils ont ensuite été normés par rapport à l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation (425 nm) (Figure 6. 5).

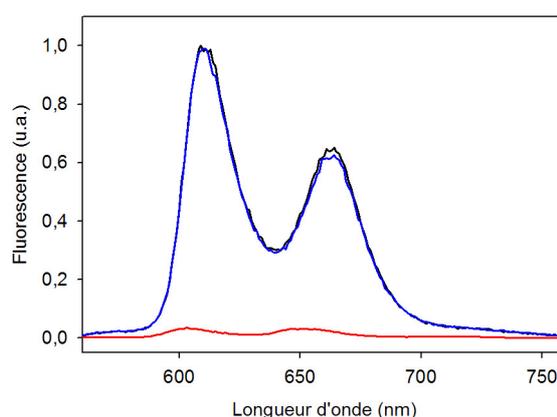


Figure 6. 5. Spectres de fluorescence ($\lambda_{exc} = 425$ nm) normalisés par l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation (—) de la ZnTPP-TRIS, (—) de ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP et (—) de ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ en milieu DMF.

Le spectre de la ZnTPP-TRIS est constitué de deux bandes d'émission à 610 et 665 nm. Le spectre du composé ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP est identique à celui de la ZnTPP-TRIS, que ce soit au niveau de la position des bandes ou de leur intensité. Par contre, l'émission du composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} est quasi nulle, montrant un important piégeage de la fluorescence de la porphyrine par le POM Dawson au sein de ce composé.

2) Fluorescence résolue en temps

Les déclin de fluorescence enregistrés à 610 nm, après excitation à 420 nm, pour les deux composés covalents ainsi que pour la porphyrine ZnTPP-TRIS en milieu DMF, sont représentés Figure 6. 6.

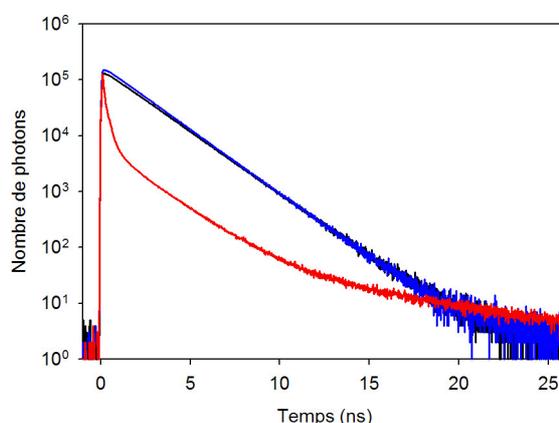


Figure 6. 6. Déclin de fluorescence (—) de la ZnTPP-TRIS, (—) de ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP et (—) de ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} en milieu DMF (à $6,25 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ en unités porphyriniques). $\lambda_{exc} = 420$ nm ; $\lambda_{em} = 610$ nm.

Le déclin enregistré pour la ZnTPP-TRIS est mono-exponentiel, avec une constante de temps τ_s de 1,9 ns. Comme pour les autres porphyrines déjà étudiées, cette constante de temps correspond à la durée de vie de l'état singulet S₁. Cette valeur est en accord avec celles figurant dans la littérature pour la ZnTPP dans divers solvants organiques.¹¹⁻¹⁴ Il n'y a donc pas d'influence du groupe TRIS sur la durée de vie de l'état S₁ de la porphyrine.

Pour le composé ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP, les résultats obtenus en fluorescence stationnaire sont confirmés. En effet, alors qu'aucun changement n'avait été observé pour les spectres d'émission stationnaire de ce composé par rapport à celui de la ZnTPP-TRIS, il en est de même pour les déclin de fluorescence : le déclin du composé ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP peut être modélisé par une mono-exponentielle de constante de

temps τ_{Anderson} qui est égale à la durée de vie τ_S (1,9 ns) de l'état S_1 de la ZnTPP-TRIS lorsqu'elle n'est pas liée au POM.

En revanche, pour le composé ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$, le déclin obtenu montre l'existence de quatre composantes temporelles : 60 ps (76%), 300 ps (22%), 1,9 ns (2%) et 8,4 ns (0,0003%). La composante de 1,9 ns correspond sans doute à de la porphyrine ZnTPP-TRIS qui n'aurait pas réagi avec le POM au cours de la synthèse. La présence de ZnTPP-TRIS libre serait alors responsable de l'émission de fluorescence détectée en stationnaire (pourcentage comparable). La seconde composante longue, de l'ordre de 8,4 ns pourrait, quant à elle, correspondre à de la porphyrine libre mais démétallée, H_2 TPP-TRIS. En effet, la durée de vie de l'état S_1 de la H_2 TPP a été déterminée égale à 8,2 dans le DMF.

Ces attributions sont en accord avec une étude de la fluorescence (stationnaire et résolue en temps) de ce composé effectuée avant purification du produit, dans les mêmes conditions expérimentales. Dans ce cas, le résidu de luminescence apparaissant sur le spectre d'émission stationnaire était bien plus important (Figure 6. 7. A). Concernant le déclin de fluorescence, les proportions de temps longs étaient également plus importantes (Figure 6. 7. B), montrant bien que les deux composantes longues peuvent être attribuées à des impuretés. Enfin, un spectre d'excitation de fluorescence, mesuré en imposant l'émission à 720 nm (c'est-à-dire au maximum de la bande Q(0,1) du spectre d'émission de la H_2 TPP) a conforté la présence de H_2 TPP-TRIS libre dans la mesure où il fait apparaître quatre bandes Q (ce qui est caractéristique d'une porphyrine base libre) (Figure 6. 7. C).

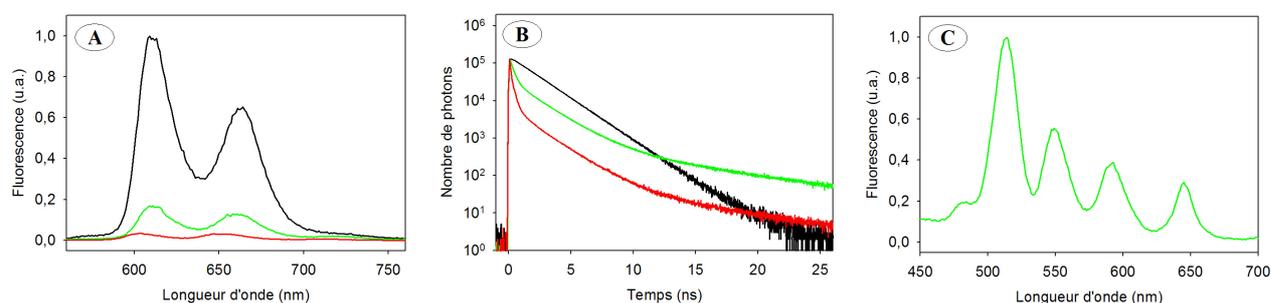


Figure 6. 7. A) Spectres d'émission de fluorescence ($\lambda_{exc} = 425$ nm) normalisés par l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation et B) Déclins de fluorescence ($\lambda_{exc} = 420$ nm et $\lambda_{em} = 610$ nm) (—) de la ZnTPP-TRIS, (—) de ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ avant purification et (—) de ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ après purification en milieu DMF. C) Spectre d'excitation de fluorescence ($\lambda_{em} = 720$ nm) de ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ avant purification.

Ainsi, il semblerait que durant le processus de synthèse, une partie de la ZnTPP-TRIS se soit démétallée pour conduire à de la H₂TPP-TRIS, et il est alors également envisageable de ce fait qu'une partie du composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} se soit aussi démétallé pour conduire au composé H₂TPP-{V₃P₂W₁₅}. Ainsi, les deux temps courts (60 et 300 ps) pourraient être attribués aux deux composés covalents ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} et H₂TPP-{V₃P₂W₁₅}. Néanmoins, le spectre RMN ne montre pas la présence de H₂TPP complexée (absence de signaux dans la zone des déblindages négatifs). Les deux temps courts peuvent donc bien être attribués au composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅}. Ils pourraient alors s'expliquer par l'existence d'un équilibre entre deux conformations, comme cela a déjà été proposé par F. Odobel *et al.* pour leurs composés covalents entre des POM et des porphyrines.¹

La constante de temps $\tau_{S_{Dawson}}$ estimée à 60 ps pour le composé covalent ZnTPP-{V₃P₂W₁₅} traduit donc un important piégeage de l'état S₁ de la porphyrine, et ce conformément au spectre d'émission stationnaire obtenu pour ce composé.

3) Absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde

Le spectre d'absorption transitoire à l'échelle nanoseconde de la ZnTPP-TRIS en milieu DMF désoxygéné a été obtenu après excitation à 532 nm (Figure 6. 8). Les déclinés montrent la formation d'un état triplet T₁ de durée de vie τ_T de l'ordre de $1,1 \pm 0,1$ ms. Cette valeur est en accord avec celles trouvées dans la littérature pour la ZnTPP.¹² Il semblerait donc que, là encore, il n'y ait pas d'influence de la présence du groupe TRIS sur la porphyrine. Le spectre d'absorption transitoire obtenu ensuite à partir des déclinés est caractéristique de celui d'une porphyrine avec trois blanchiments à 430, 560 et 600 nm, correspondant respectivement à la bande de Soret et aux deux bandes Q. Trois bandes d'absorption transitoires sont également présentes, la première vers 390 nm, la deuxième vers 470 nm et la troisième s'étendant au-dessus de 600 nm. Par ailleurs, six points isobestiques sont observés à 405, 435, 550, 580, 590 et 610 nm.

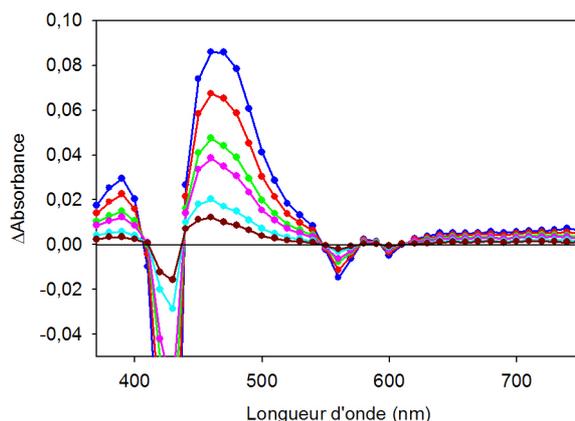


Figure 6. 8. Spectres d'absorption transitoire de la ZnTPP-TRIS (5×10^{-6} mol.L $^{-1}$) en milieu DMF (enregistrés à (—) 50 μ s, (—) 150 μ s, (—) 350 μ s, (—) 500 μ s, (—) 1,2 ms et (—) 2 ms après l'impulsion laser excitatrice à 532 nm).

Les déclins enregistrés dans les mêmes conditions pour le composé ZnTPP–{MnMo $_6$ }–ZnTPP sont mono-exponentiels, avec une constante de temps beaucoup plus faible que celle mesurée pour la ZnTPP-TRIS, puisque $\tau_{T_{\text{Anderson}}}$ est évaluée à $7,5 \pm 0,3$ μ s (Figure 6. 9). Ainsi, l'état triplet T $_1$ des porphyrines est fortement piégé au sein de ce composé.

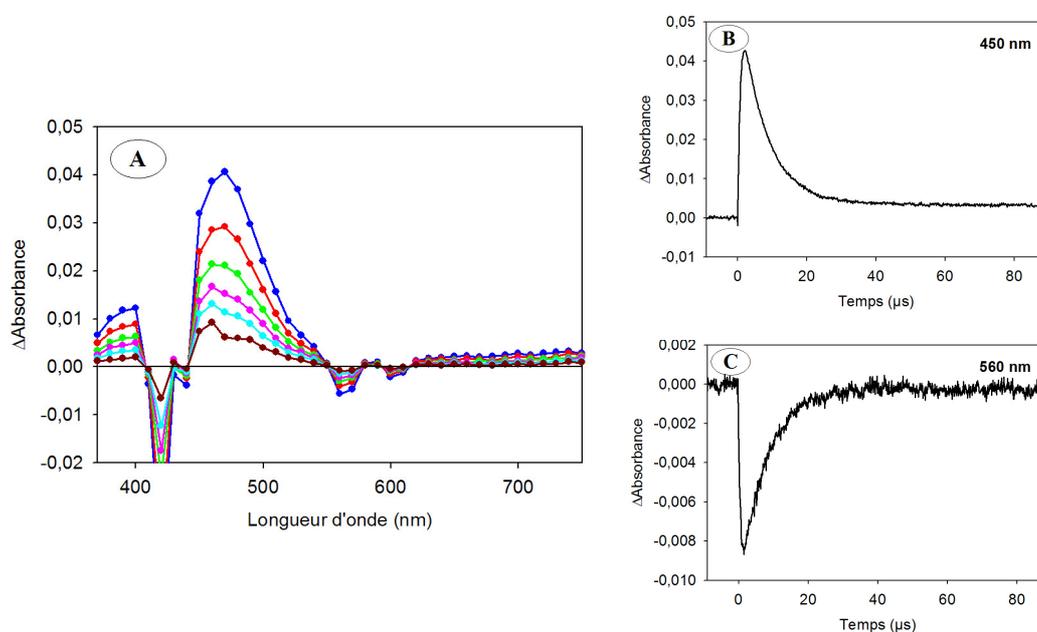


Figure 6. 9. A) Spectres d'absorption transitoire du composé ZnTPP–{MnMo $_6$ }–ZnTPP ($2,5 \times 10^{-6}$ mol.L $^{-1}$) en milieu DMF (enregistrés à (—) 5 μ s, (—) 7,5 μ s, (—) 10 μ s, (—) 12,5 μ s, (—) 15 μ s et (—) 20 μ s après l'impulsion laser excitatrice à 532 nm). B) Signal enregistré à 450 nm et C) Signal enregistré à 560 nm.

Dans le cas du composé ZnTPP–{V₃P₂W₁₅}, un piégeage de l'état triplet T₁ est également observé, mais moindre que celui observé pour le composé ZnTPP–{MnMo₆}-ZnTPP, dans la mesure où les déclin peuvent être modélisés par des mono-exponentielles de constante de temps $\tau_{\text{T}_{\text{Dawson}}}$ de l'ordre de $0,6 \pm 0,1$ ms (Figure 6. 10).

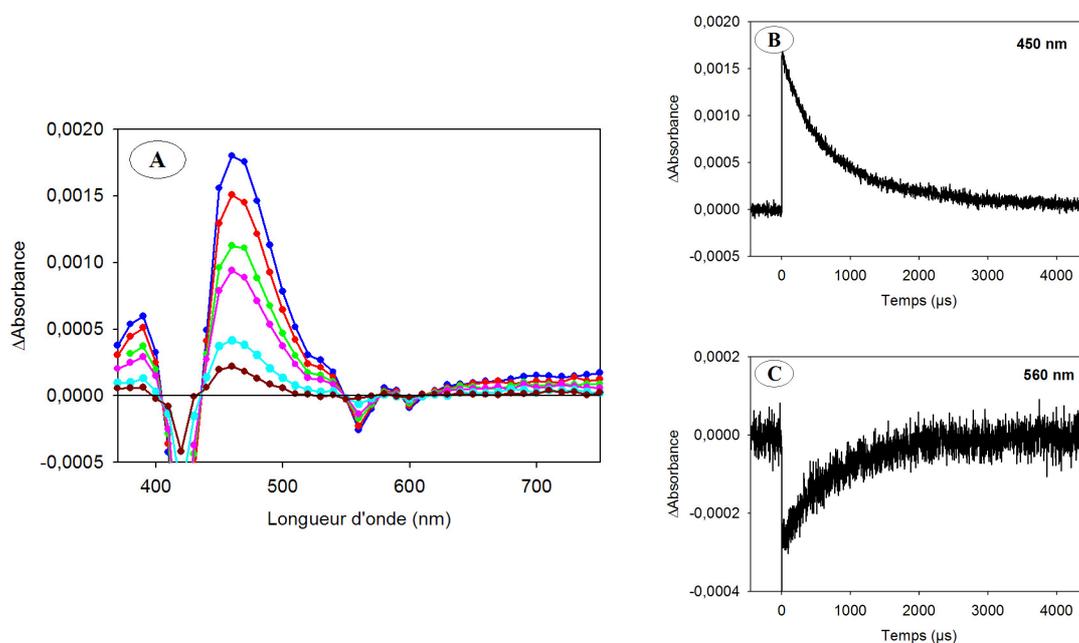


Figure 6. 10. A) Spectres d'absorption transitoire du composé ZnTPP–{V₃P₂W₁₅} (5×10^{-6} mol.L⁻¹) en milieu DMF (enregistrés à (—) 50 μs, (—) 150 μs, (—) 350 μs, (—) 500 μs, (—) 1,2 ms et (—) 2 ms, après l'impulsion laser excitatrice à 532 nm). B) Signal enregistré à 450 nm et C) Signal enregistré à 560 nm.

4) Interprétation des résultats

L'important piégeage de l'état singulet S₁ de la porphyrine au sein du composé ZnTPP–{V₃P₂W₁₅} peut s'expliquer soit par un transfert d'énergie, soit par un transfert d'électron entre la porphyrine et le POM. Cependant, comme dans le cas des complexes de coordination, un transfert d'énergie entre l'état S₁ de la porphyrine et l'état LMCT du POM paraît peu probable, dans la mesure où il n'y a pas recouvrement entre le spectre de fluorescence de la porphyrine (dans le visible) et le spectre d'absorption du POM (dans l'UV). Le calcul de la variation d'enthalpie libre ΔG dans le cas d'un éventuel transfert d'électron permet en outre de voir si un tel transfert est plus favorable :

$$\Delta G = E_{\text{porph}^{*+}/\text{porph}} - E_{\text{POM}/\text{POM}_{\text{réd}}} - \Delta E_{S_0-S_1(\text{porph})} \quad (\text{en eV})$$

où $E_{\text{porph}^{*+}/\text{porph}}$ correspond au potentiel redox de la première vague d'oxydation de la porphyrine et $E_{\text{POM}/\text{POM}_{\text{réd}}}$ correspond au potentiel redox de la première vague de réduction du

POM, c'est-à-dire en l'occurrence à la réduction des vanadium, tous deux déterminés grâce aux voltampérogrammes cycliques présentés au paragraphe II ; et où $\Delta E_{S_0-S_1(\text{porph})}$ représente la différence d'énergie, exprimée en eV, entre l'état fondamental S_0 et le premier état singulet excité S_1 de la porphyrine, déterminée à partir de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la bande Q(0,0). Ainsi, dans le cas du composé ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$, ΔG_{Dawson} est estimée de l'ordre de -118 kJ.mol^{-1} , montrant que le transfert électronique entre la porphyrine excitée et le POM est favorable thermodynamiquement. Nous pouvons donc en conclure que le piégeage de l'état S_1 de la porphyrine au sein du composé ZnTPP- $\{V_3P_2W_{15}\}$ est dû à un transfert d'électron entre la porphyrine et le POM.

À l'inverse, pour le composé ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP, le premier potentiel de réduction du POM $E_{\text{POM}/\text{POM}_{\text{réd}}}$ est plus faible (réduction du manganèse), entraînant une variation d'enthalpie libre $\Delta G_{\text{Anderson}}$ proche de 0, et par conséquent rendant un transfert électronique peu probable. Par ailleurs, un transfert d'énergie est également défavorisé, du fait du non-recouvrement du spectre de fluorescence de la porphyrine et du spectre d'absorption du POM. Ainsi, le piégeage de l'état singulet S_1 des porphyrines par le POM au sein de ce composé ne semble pas favorable. Ceci est confirmé par les résultats obtenus en fluorescence résolue en temps et en fluorescence stationnaire, puisque ce composé covalent se comporte comme la porphyrine ZnTPP-TRIS seule. Il en résulte que les porphyrines se dés excitent alors naturellement vers l'état triplet T_1 par croisement inter-système. Néanmoins, cet état T_1 semble fortement piégé par le POM pour ce composé ZnTPP- $\{MnMo_6\}$ -ZnTPP, puisqu'une importante diminution de sa durée de vie est observée.

V. Tests photocatalytiques pour la réduction d'ions Ag^I

L'étude de ces deux composés covalents s'est terminée par des tests de photoréduction de cations Ag^+ . Cependant, ces composés n'étant pas solubles dans l'eau, les tests photocatalytiques ont été menés en milieu acétonitrile. Par conséquent, nous n'avons pas pu utiliser du sulfate d'argent comme pour les études précédentes du fait de sa très faible solubilité en milieu organique. Le choix s'est alors porté sur un sel de trifluoroacétate (CF_3CO_2Ag).

La Figure 6. 11 représente les spectres obtenus suite à l'irradiation par de la lumière visible de solutions désoxygénées contenant $2,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ du composé covalent étudié, $1,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de CF₃CO₂Ag (soit 80 équivalents d'ions Ag⁺ par rapport au catalyseur) et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol, pour chacun des deux composés covalents présentés dans ce chapitre.

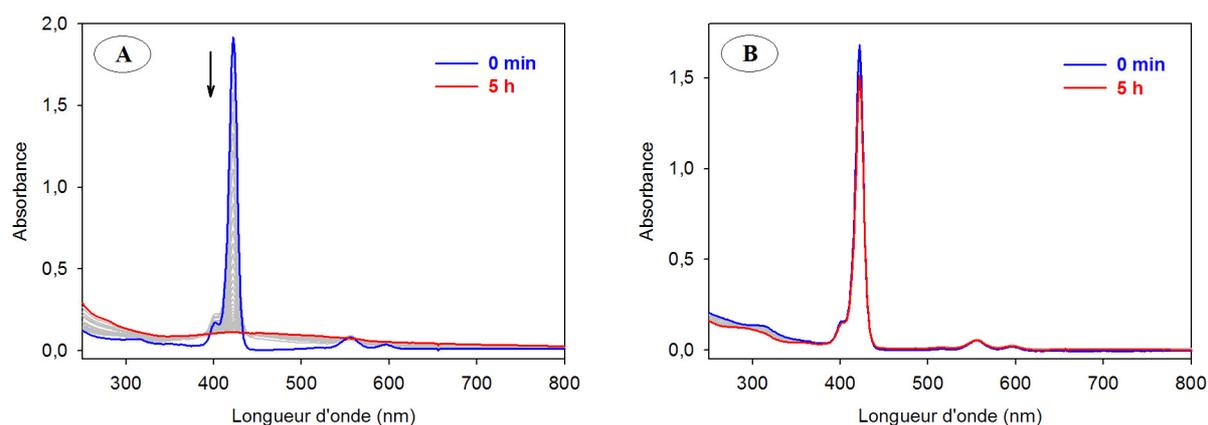


Figure 6. 11. Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution désoxygénée contenant $2,0 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ A) de ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP et B) de ZnTPP-{V₃P₂W₁₅}, $1,6 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de CF₃CO₂Ag et 0,13 mol.L⁻¹ de propan-2-ol, en milieu CH₃CN.

Pour le composé ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP, une dégradation totale de la porphyrine est observée en 5 h. La légère augmentation de l'absorbance sur tout le domaine spectral, avec néanmoins un maximum autour de 420 nm, peut être attribuée soit à des produits de dégradation de la porphyrine, soit à une légère formation de nanoparticules d'argent. En ce qui concerne le composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅}, une absence totale de réactivité est observée durant les 5 premières heures d'irradiation.

Ainsi, ces deux composés covalents se sont montrés inefficaces pour la réduction des ions Ag⁺. Cependant, d'après les études photochimiques, un transfert électronique entre les porphyrines excitées et les POM est possible au sein de ces composés. Mais il est à noter que les transferts électroniques en retour, c'est-à-dire entre les POM réduits et les porphyrines oxydées, sont également thermodynamiquement favorables dans les deux cas. Ainsi, il est possible d'envisager dans le cas du composé ZnTPP-{V₃P₂W₁₅}, pour lequel aucune réactivité n'est visible sur le spectre d'absorption, un transfert en retour trop rapide pour que la porphyrine oxydée ait le temps de réagir avec le propan-2-ol. Par contre, dans le cas du composé ZnTPP-{MnMo₆}-ZnTPP, la dégradation des porphyrines peut en fait se produire

lorsque celles-ci sont oxydées, c'est-à-dire juste après le transfert électronique entre les porphyrines excitées et le POM.

Une autre hypothèse pour expliquer la non-réduction des ions Ag^+ pourrait être fondée sur la nature du solvant. En effet, ces composés n'étant pas solubles dans l'eau, nous avons dû utiliser un solvant organique pour les tests catalytiques. Il est alors possible d'envisager des modifications des potentiels redox des couples de l'argent et/ou du propan-2-ol, empêchant la réaction de se faire.

Conclusion

L'étude des deux composés covalents, issus de réactions de condensation d'une porphyrine substituée par un groupe TRIS avec deux POM différents, a surtout conduit à l'observation de différences majeures dans leur comportement photochimique. En effet, pour le composé covalent possédant le POM à structure Dawson ($\text{ZnTPP}-\{\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\}$), un important piégeage de la fluorescence a été observé, nous conduisant à envisager l'existence d'un transfert électronique entre la porphyrine dans son état singulet S_1 et le POM. Par contre, pour le composé possédant le POM à structure Anderson ($\text{ZnTPP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{ZnTPP}$), l'état S_1 des porphyrines ne semble pas être affecté par la présence du POM, puisque les propriétés de fluorescence de ce composé sont similaires à celles de la porphyrine ZnTPP-TRIS seule. Néanmoins, un important piégeage de l'état T_1 est observé dans ce cas, suggérant que le transfert électronique entre les porphyrines et le POM se fait plutôt lorsque les porphyrines sont dans leur état triplet T_1 . Ces résultats peuvent être confortés par les potentiels redox de ces deux composés covalents déterminés par voltampérométrie cyclique.

Ces composés covalents ont également été testés pour leurs éventuelles propriétés photocatalytiques pour la réduction d'ions Ag^+ . Cependant, ils se sont avérés inefficaces, du fait sans doute de la non-stabilité des porphyrines lorsque celles-ci sont oxydées, mais également du fait d'un transfert électronique en retour trop rapide entre les POM réduits et les porphyrines oxydées.

Références bibliographiques relatives au chapitre 6

1. Harriman, A.; Elliott, K. J.; Alamiry, M. A. H.; Pleux, L. L.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C. R.; Odobel, F., Intramolecular electron transfer reactions observed for Dawson-type polyoxometalates covalently linked to porphyrin residues. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, (14), 5834-5842.
2. Elliott, K. J.; Harriman, A.; Pleux, L. L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Mayer, C. R.; Odobel, F., A porphyrin-polyoxometallate bio-inspired mimic for artificial photosynthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8767-8773.
3. Hasenknopf, B.; Delmont, R.; Herson, P.; Gouzerh, P., Anderson-type heteropolymolybdates containing tris(alkoxo) ligands: synthesis and structural characterization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1081-1087.
4. Marcoux, P. R.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P., Developing remote metal binding sites in heteropolymolybdates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2406-2412.
5. Li, J.; Huth, I.; Chamoreau, L.-M.; Hasenknopf, B.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M., Insertion of amides into a polyoxometalate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2035-2038.
6. Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El-Kahef, L.; Gross, M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (12), 2969-2979.
7. Neri, B. P.; Wilson, G. S., Electrochemical studies of meso-tetra(4-*N*-methylpyridyl)porphin in acid solution. *Anal. Chem.* **1972**, 44, (6), 1002-1009.
8. Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433-3441.
9. Hou, Y.; Hill, C. L., Hydrolytically stable organic triester capped polyoxometalates with catalytic oxygenation activity of formula $[\text{RC}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59}]^{6-}$ (R = CH₃, NO₂, CH₂OH). *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, (25), 11823-11830.
10. Kadish, K. M.; Franzen, M. M.; Han, B. C.; Araullo-McAdams, C.; Sazou, D., The effect of the porphyrin macrocycle on the spectroscopic properties and catalytic activity of electroreduced nickel(II) porphyrins. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, (21), 4399-4403.
11. Gentemann, S.; Nelson, N. Y.; Jaquinod, L.; Nurco, D. J.; Leung, S. H.; Medforth, C. J.; Smith, K. M.; Fajer, J.; Holten, D., Variations and temperature dependence of the excited state properties of conformationally and electronically perturbed zinc and free base porphyrins. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, (7), 1247-1254.
12. Yu, H.-Z.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H., Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase: II. Zinc tetraphenylporphyrin. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (42), 9845-9854.
13. Karolczak, J.; Kowalska, D.; Lukaszewicz, A.; Maciejewski, A.; Steer, R. P., Photophysical studies of porphyrins and metalloporphyrins: accurate measurements of fluorescence spectra and fluorescence quantum yields for Soret band excitation of zinc tetraphenylporphyrin. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, (21), 4570-4575.
14. Liu, X.; Yeow, E. K. L.; Velate, S.; Steer, R. P., Photophysics and spectroscopy of the higher electronic states of zinc metalloporphyrins: a theoretical and experimental study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1298-1309.

CHAPITRE 7

SYSTÈMES MULTICOUCHES DE TYPE POM-PORPHYRINES

Chapitre 7

Systèmes multicouches de type POM-porphyrines

Introduction	195
I. Formation et étude des systèmes multicouches	196
1) Suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible	196
2) Influence de la force ionique	198
3) Stabilité des systèmes	199
4) Étude de la morphologie par AFM	199
5) Étude des propriétés électrochimiques	202
6) Tests de perméabilité	203
II. Photoréduction de cations métalliques par les systèmes multicouches 205	
1) Photoréduction d'ions Ag^{I}	205
a) <i>Photoreduction en l'absence de dioxygène</i>	205
α) Utilisation des systèmes multicouches $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$	205
β) Utilisation des systèmes multicouches $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$	208
b) <i>Photoreduction en présence de dioxygène</i>	209
c) <i>Discussion</i>	211
α) Morphologie des nanoparticules d'argent	211
β) Stabilité des systèmes multicouches	212
2) Photoreduction d'ions Au^{III}	213
Conclusion	215
Références bibliographiques relatives au chapitre 7	216

Introduction

Trois types de systèmes hybrides POM-porphyrines en solution ont été envisagés successivement dans les trois chapitres précédents, basés chacun sur des interactions ou liaisons de nature différente entre les unités POM et porphyrines, à savoir des interactions électrostatiques, des liaisons datives ou encore des liaisons covalentes. Néanmoins, seuls les complexes électrostatiques ont donné des résultats positifs en photocatalyse, pour la réduction d'ions Ag^+ . Nous avons donc envisagé d'étendre ces systèmes à des systèmes supportés en vue d'applications en catalyse hétérogène, présentant l'avantage de pouvoir récupérer facilement le catalyseur en fin de réaction.

Quelques assemblages du type multicouche régis par des interactions électrostatiques entre des POM et des porphyrines sont déjà décrits dans la littérature. Par exemple, S. Dong *et al.* ont obtenu des électrodes de carbone vitreux modifiées par des systèmes multicouches formés entre la *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de cobalt (CoTMePyP^{5+}) et différents POM ($[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ou $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$), qu'ils ont ensuite utilisés pour l'électrocatalyse de la réduction du dioxygène.^{1,2} Néanmoins, afin d'initier la formation de ces systèmes multicouches, et de permettre notamment l'adhérence d'une première monocouche de porphyrines sur l'électrode, il leur a été nécessaire d'effectuer au préalable une modification de la surface de cette électrode par de l'acide 4-amino-benzoïque. Par la suite, C. M. Drain *et al.* ont également obtenu des systèmes multicouches, en utilisant les porphyrines ZnTMePyP^{4+} ou $\text{H}_2\text{TMePyP}^{4+}$, et les POM Keggin $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ou $[\text{EuPW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$.³ Dans ce cas, les systèmes multicouches ont été formés sur divers supports solides à base de silice ou de silicates (verre, quartz, mica...) évitant ainsi la préalable modification de surface du fait de la très bonne adhérence des porphyrines cationiques sur ces surfaces.

Ces différents systèmes multicouches sont tous formés par la méthode dite « *layer-by-layer* », et l'obtention de ces films repose sur des interactions électrostatiques entre des entités de charges opposées, c'est-à-dire ici des porphyrines cationiques et des POM anioniques.

Nous avons donc envisagé de former des systèmes multicouches similaires à partir des deux porphyrines tétracationiques ZnTMePyP⁴⁺ et ZnOEP(py)₄⁴⁺, et du POM sandwich de type Dawson, $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}, déjà utilisés pour l'obtention des complexes électrostatiques étudiés dans le chapitre 4.

Dans ce chapitre seront présentés successivement le suivi de la formation de ces films, une étude de leur morphologie et de leur comportement électrochimique, et enfin une étude de leur propriété photocatalytique.

I. Formation et étude des systèmes multicouches

1) Suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les systèmes multicouches ont été obtenus en réalisant des trempages successifs de plaques de quartz alternativement dans des solutions aqueuses à pH naturel de porphyrine et de POM à 5×10^{-4} mol.L⁻¹ chacune. Chaque trempage est effectué durant 1 min, et suivi d'un lavage dans l'eau et d'un séchage. Le premier trempage est réalisé dans la solution de porphyrine. Le choix de plaques de quartz comme support à ces systèmes multicouches se justifie par la volonté d'effectuer un suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible de la formation de ces films. La Figure 7. 1. A représente les spectres d'absorption d'une plaque de quartz après chaque trempage dans des solutions de ZnTMePyP⁴⁺ et de $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀}¹⁶⁻.

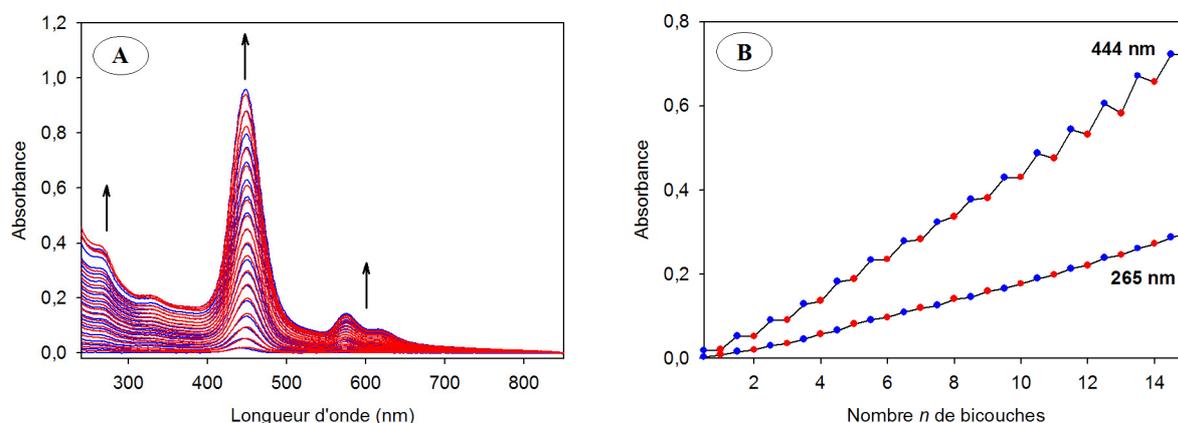


Figure 7. 1. A) Spectres d'absorption UV-visible obtenus suite aux trempages successifs d'une plaque de quartz alternativement (—) dans une solution aqueuse de ZnTMePyP⁴⁺ (5×10^{-4} mol.L⁻¹) et (—) dans une solution aqueuse de $\beta\beta$ -{Co₄P₄W₃₀} (5×10^{-4} mol.L⁻¹). B) Évolution de l'absorbance à 265 et 444 nm en fonction du nombre *n* de bicouches.

Au fur et à mesure des trempages, une augmentation de l'absorbance est observée à la fois au niveau de la bande de Soret et des bandes Q de la porphyrine, ainsi qu'au niveau de la bande d'absorption du POM située dans l'UV. Par rapport au complexe en solution étudié dans le chapitre 4, un faible déplacement bathochrome ainsi qu'un léger élargissement de la bande de Soret sont observés. Ces observations peuvent être attribuées à des interactions entre macrocycles au sein de ces systèmes multicouches. Le tracé de l'absorbance à 444 nm, c'est-à-dire au maximum de la bande de Soret, en fonction du nombre n de bicouches $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ (c'est-à-dire après chaque trempage dans la solution de POM) (Figure 7. 1. B), montre une augmentation quasi linéaire de l'absorbance. Ceci suggère que le film se forme de manière uniforme et homogène. Il est à noter qu'à chaque trempage dans la solution de porphyrine, l'absorbance augmente à cette longueur d'onde, tandis que lors du trempage suivant dans la solution de POM, l'absorbance diminue légèrement dans la plupart des cas, traduisant une forte interaction des POM avec les porphyrines (conformément aux résultats obtenus pour les complexes électrostatiques en solution, chapitre 4, paragraphe I).

Des observations similaires peuvent être faites pour le film formé en prenant comme porphyrine la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ (Figure 7. 2).

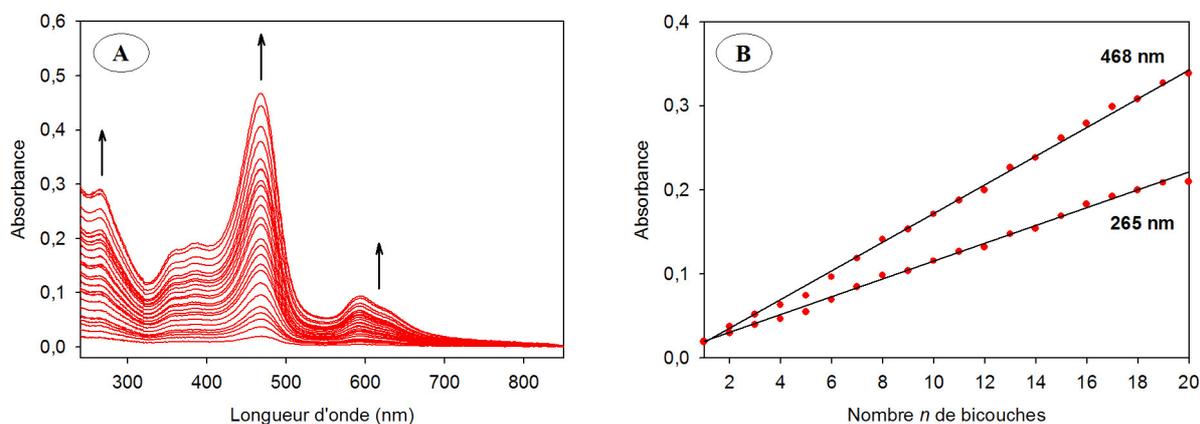


Figure 7. 2. A) Spectres d'absorption UV-visible mesurés après chaque bicouche d'un film obtenu par trempages successifs d'une plaque de quartz alternativement dans une solution aqueuse de $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et dans une solution aqueuse de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). B) Évolution de l'absorbance à 265 et 468 nm en fonction du nombre n de bicouches.

2) Influence de la force ionique

Ces films étant régis par des interactions électrostatiques, nous avons ensuite voulu voir si la force ionique des solutions de porphyrine et de POM avait une influence sur la formation de ces systèmes multicouches. Pour ce faire, des films ont été préparés de manière similaire, mais à partir de solutions de POM et de porphyrine contenant en plus $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. La Figure 7. 3 montre la comparaison de l'évolution de l'absorbance à 444 nm en fonction du nombre n de bicouches pour le système $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ formé à partir de solutions aqueuses sans sel et de solutions aqueuses en présence de NaCl.

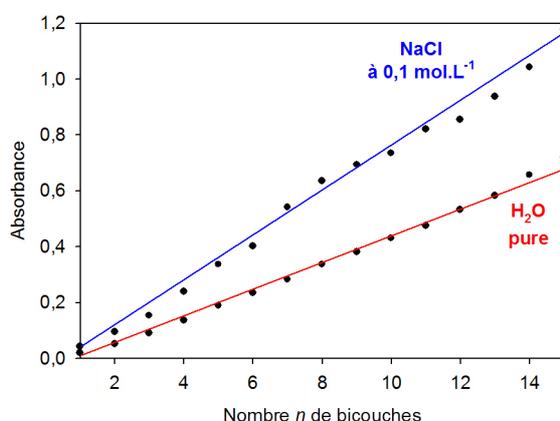


Figure 7. 3. Évolution de l'absorbance à 444 nm en fonction du nombre n de bicouches pour des systèmes multicouches du type $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ formés à partir de solutions aqueuses de ZnTMePyP^{4+} et de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ chacune, en absence et en présence de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Sur ce graphique, nous pouvons voir qu'en présence de NaCl, la formation du film se fait également de manière régulière. Cependant, pour un même nombre de bicouches, l'absorbance est plus importante dans ce cas que lorsque le film est formé en l'absence de NaCl. Ceci montre que lorsque la force ionique des solutions est plus élevée, une quantité plus importante de POM et de porphyrine est adsorbée au cours de chaque trempage. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons supposer que la présence de sel entraîne une diminution des répulsions électrostatiques mutuelles entre les porphyrines cationiques ou entre les POM anioniques. Cet écrantage des charges par la présence de NaCl a déjà été suggéré par D. Volkmer *et al.* pour expliquer une augmentation de la quantité de matière recouvrant la surface dans le cas de multicouches formées entre des POM et des polyélectrolytes en présence de NaCl.⁴

3) Stabilité des systèmes

Nous avons ensuite testé la stabilité de ces systèmes une fois plongés en solution aqueuse (H_2O pure, H_2O en présence de NaCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ou encore H_2O en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$). Les tests ont porté sur des films constitués de 5 bicouches plongés pendant 24 h dans les différentes solutions envisagées, et le contrôle de la stabilité effectué par spectroscopie d'absorption. Quels que soit la solution et le système multicouche envisagés, les spectres ne font pas apparaître de changements significatifs, juste une légère diminution de l'absorbance au niveau de la bande de Soret, mais toujours inférieure à 5%. Ceci montre que ces films sont robustes et présentent une très bonne stabilité dans l'eau.

4) Étude de la morphologie par AFM

La morphologie de ces films a pu être observée par AFM. La Figure 7. 4 montre quelques images AFM du système $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ pour différentes valeurs de n . Dès la première bicouche, le film se présente sous la forme d'une multitude de petites « boules » de diamètre de l'ordre de 60 à 80 nm. En augmentant le nombre de bicouches, peu d'évolutions apparaissent au niveau des images AFM, puisque les films présentent toujours l'aspect d'un amas de petites « boules », sans changement notable de taille. La taille de ces « boules » est relativement grande dans la mesure où elle est bien supérieure à la dimension d'un complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ en solution (chapitre 4), les POM sandwichs Dawson ayant une taille de l'ordre de 2 nm,⁵ et les porphyrines de même.

Cette morphologie peut paraître surprenante dans la mesure où elle ne correspond pas *a priori* à l'idée que nous pourrions nous faire d'un système construit selon le modèle d'une superposition de couches. Une image AFM d'une plaque de quartz « nue » a également été effectuée, dans le but de vérifier que la morphologie observée pour les systèmes multicouches n'était pas simplement induite par la surface de la plaque (*cf.* annexe A, paragraphe 9). Mais celle-ci apparaît bien « lisse », et donc ne semble pas influencer la morphologie des films multicouches déposés dessus. Il semble néanmoins qu'une telle morphologie de « boules » soit classique pour des systèmes multicouches puisque tous les systèmes ainsi formés entre des POM et des entités cationiques diverses (porphyrines, phthalocyanines, divers complexes de ruthénium...) trouvés dans la littérature et qui ont fait l'objet d'études AFM présentent ce même aspect granulaire.^{1,6-10} Cependant, aucun article ne donne une éventuelle interprétation de cette morphologie.

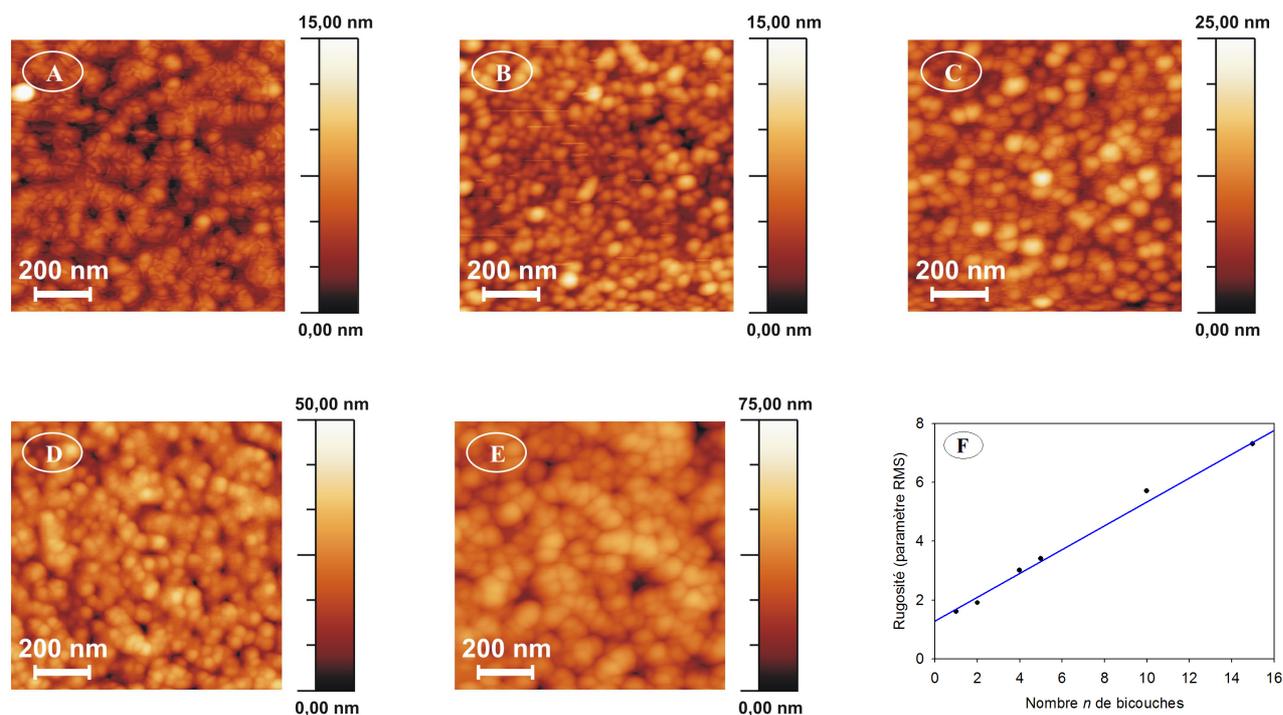


Figure 7. 4. Images AFM de systèmes multicouches du type $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ avec : **A)** $n = 1$, **B)** $n = 2$, **C)** $n = 5$, **D)** $n = 10$ et **E)** $n = 15$. **F)** Évolution du paramètre RMS en fonction du nombre n de bicouches.

La rugosité de ces systèmes multicouches a été évaluée par le paramètre RMS (*Root Mean Square*) sur des aires de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Une augmentation quasi linéaire de la rugosité est observée lorsque le nombre n de bicouches augmente (1,6 nm pour $n = 1$; 3,4 nm pour $n = 5$; 5,7 nm pour $n = 10$, Figure 7. 4. F). Une augmentation de la rugosité des films au fur et à mesure du nombre de bicouches déposées a déjà été observée par S. Dong *et al.* pour les systèmes multicouches formés à partir de CoTMePyP^{5+} et de $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$,¹ ou encore par D. Volkmer *et al.* pour des systèmes multicouches constitués de POM et de polyélectrolytes.⁴

Afin de voir si la nature de la dernière couche (POM ou porphyrine) a une influence sur la morphologie du film obtenu, nous avons également examiné par AFM un film constitué de 6 couches de ZnTMePyP^{4+} et de 5 couches de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$, c'est-à-dire un film dont la dernière couche est une couche de porphyrines (Figure 7. 5. A). L'image AFM obtenue ressemble aux précédentes, et aucune différence notable de morphologie n'est perceptible par rapport aux films constitués de bicouches $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ entières, c'est-à-dire pour lesquels la dernière couche est une couche de POM. Ce résultat diffère de celui de S. Dong *et al.* qui avaient observé des changements de morphologie selon la nature de la

dernière couche de leurs systèmes multicouches formés à partir de CoTMePyP^{5+} et de $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$.

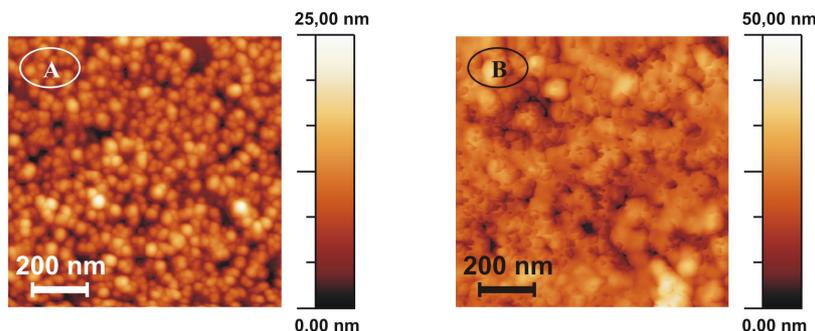


Figure 7. 5. Images AFM **A**) d'un film constitué de 6 couches de ZnTMePyP^{4+} et de 5 couches de $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}$ et **B**) d'un film du type $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$ mais formé à partir de solutions de porphyrine et de POM contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.

Un système multicouche constitué de 5 bicouches formé à partir de solutions de POM et de porphyrines en présence de NaCl a également fait l'objet d'une étude AFM (Figure 7. 5. B). Dans ce cas, le sel semble agir comme un liant entre les « boules ». Ce « compactage » des « boules » peut être corrélé aux études UV-visible qui avait montré une augmentation de la concentration surfacique par rapport aux systèmes construits en l'absence de sel.

Des observations similaires peuvent être faites pour le système multicouche $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$, puisque les films se présentent là encore sous la forme de petites « boules » (Figure 7. 6). Néanmoins, la rugosité de ces films est légèrement plus élevée (2,7 nm pour $n = 1$; 5,2 nm pour $n = 5$; 7,4 nm pour $n = 10$).

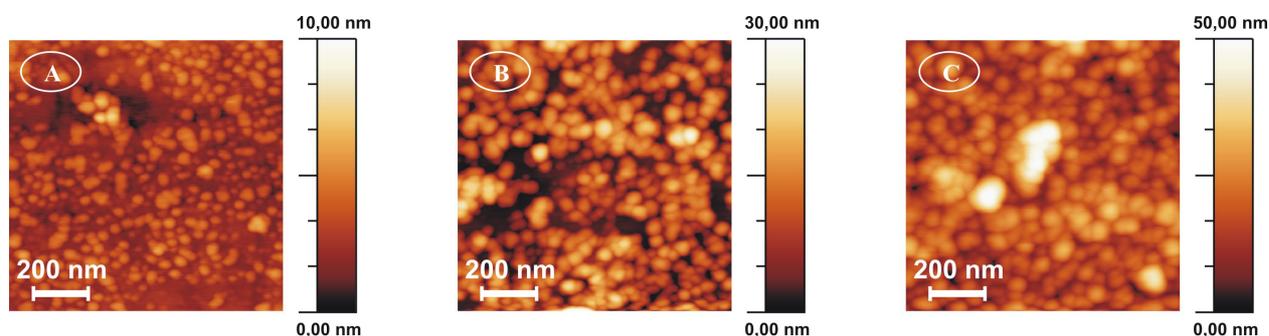


Figure 7. 6. Images AFM de systèmes multicouches du type $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ avec : **A**) $n = 1$, **B**) $n = 5$ et **C**) $n = 10$.

5) Étude des propriétés électrochimiques

Dans le but d'étudier les propriétés électrochimiques de ces systèmes multicouches, nous avons également procédé à leur formation sur électrodes ITO, permettant alors de les utiliser en tant qu'électrode de travail. La Figure 7. 7 illustre les voltampérogrammes cycliques, obtenus en milieu CH_3CN en présence de TBAPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, des systèmes $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ et $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ pour différents nombres n de bicouches.

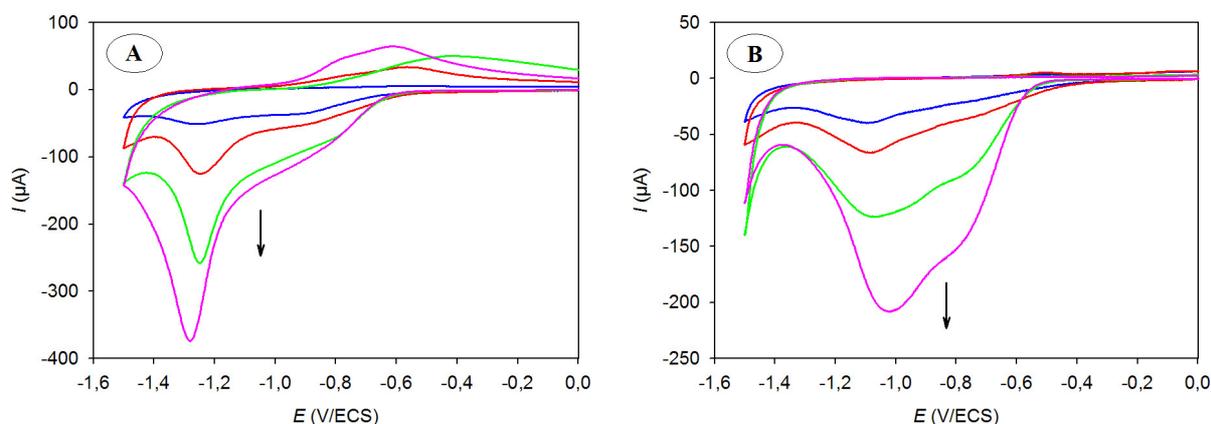


Figure 7. Voltampérogrammes cycliques de systèmes multicouches du type **A)** $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ et **B)** $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ formés sur électrodes ITO pour différents nombres de bicouches n : (—) $n = 2$, (—) $n = 5$, (—) $n = 10$ et (—) $n = 15$, en milieu CH_3CN en présence de TBAPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Les deux systèmes conduisent à des résultats identiques : une augmentation du courant est observée lorsque le nombre de bicouches augmente, confirmant ainsi que les quantités de porphyrine et de POM adsorbées à la surface de l'électrode augmentent au fur et à mesure des trempages successifs.

Pour chacun des deux systèmes, seules deux vagues sont observées, à $-0,85$ et $-1,28 \text{ V/ECS}$ pour le système $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ et à $-0,79$ et $-1,02 \text{ V/ECS}$ pour le système $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$. Dans la mesure où elles sont déjà observées lorsque les électrodes ITO ne sont recouvertes que d'une seule première monocouche de porphyrine (donc en l'absence de POM), nous pouvons attribuer ces vagues à des processus redox appartenant aux porphyrines (réduction des pyridinium et/ou du macrocycle) et non au POM. Pour expliquer l'absence de signaux relatifs aux processus redox du POM, nous pouvons envisager que, comme pour les complexes électrostatiques étudiés en

solution (chapitre 4), la formation d'un film électriquement neutre nécessite qu'il y ait quatre fois plus de porphyrines que de POM. Or les porphyrines possèdent chacune quatre pyridinium, ce qui fait un total de 16 électrons échangés pour un POM dont les vagues de réduction sont à 4 électrons. Le fait que la première couche sur l'électrode soit une couche de porphyrine peut également expliquer le fait que seuls les processus redox des porphyrines soient observés, et non ceux du POM, la première couche de POM étant alors trop éloignée de l'électrode pour que le transfert électronique puisse se faire.

6) Tests de perméabilité

Cette étude électrochimique des films a été complétée par une étude de leur perméabilité vis-à-vis de plusieurs molécules sondes. Dans un premier temps, le choix s'est porté sur deux composés utilisés classiquement en électrochimie pour de telles études, à savoir l'anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et le cation $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, dont les couples redox respectifs $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ont la particularité d'être des couples rapides et réversibles. L'étude a été menée en solution aqueuse à pH naturel en présence de Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et en utilisant la molécule sonde à une concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 7. 8).

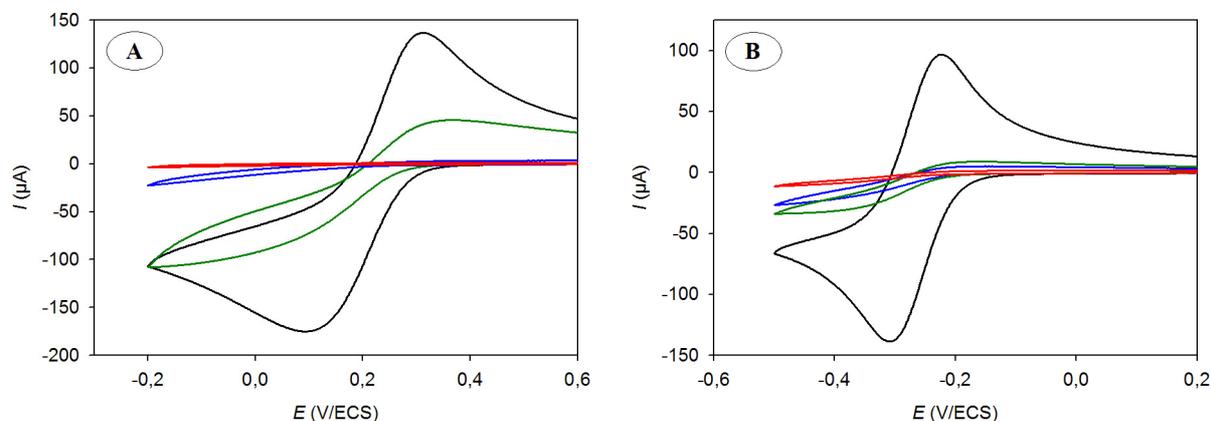


Figure 7. 8. Voltampérogrammes cycliques **A**) de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et **B**) de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu aqueux à pH naturel en présence de Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sur électrode ITO recouverte de systèmes multicouches du type $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ pour différents nombres de bicouches n : (—) $n = 1$, (—) $n = 2$ et (—) $n = 5$ ((—) électrode ITO non recouverte). $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Pour les deux systèmes étudiés, et avec les deux ions sondes envisagés, une diminution du courant est observée lorsque le nombre de bicouches augmente. En effet, alors qu'un signal réversible est observé lors de l'utilisation comme électrode de travail d'une électrode ITO « nue », montrant une diffusion libre des ions sondes vers l'électrode, ce signal

disparaît partiellement lorsque l'électrode ITO est recouverte d'une seule bicouche ($n = 1$). Cela montre que le film, même constitué d'une seule bicouche, est déjà rendu nettement moins perméable aux ions sondes, et ce qu'ils soient chargés négativement ou positivement. Lorsque l'électrode ITO est recouverte d'une deuxième bicouche ($n = 2$), le courant devient quasiment nul, montrant que le film est devenu totalement imperméable dans ce cas.

Dans la mesure où ces systèmes multicouches ont été formés dans le but d'étudier ultérieurement leurs propriétés catalytiques envers la photoréduction d'ions Ag^+ , nous avons également voulu savoir comme se comportaient ces films vis-à-vis de ces ions monovalents. Pour cela, des tests de perméabilité ont été effectués de la même manière, en utilisant Ag_2SO_4 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Figure 7. 9).

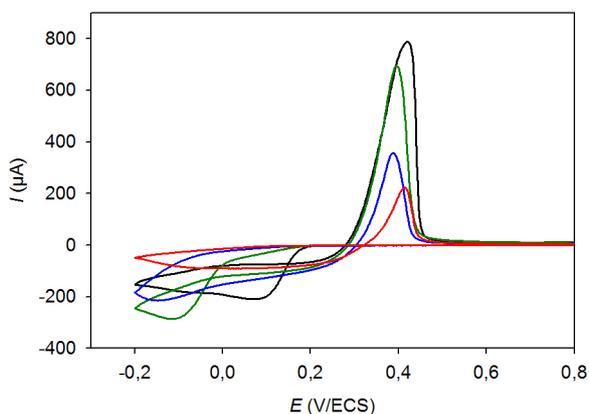


Figure 7. 9. Voltampérogrammes cycliques de Ag_2SO_4 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu aqueux à pH naturel en présence de Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sur électrode ITO recouverte de systèmes multicouches du type $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ pour différents nombres de bicouches n : (—) $n = 1$, (—) $n = 2$ et (—) $n = 5$ ((—) électrode ITO non recouverte). $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

Lorsqu'une électrode ITO « nue » est utilisée comme électrode de travail, les ions Ag^+ se réduisent vers 0,1 V/ECS. Par ailleurs, la réponse électrochimique obtenue est caractéristique de la formation d'un dépôt passivant se collant sur l'électrode, en l'occurrence ici une fine couche d'argent métallique. En effet, le croisement observé sur le voltampérogramme indique bien le dépôt d'un produit sur l'électrode. Le pic relativement symétrique observé au cours du balayage retour vers 0,4 V/ECS indique quant à lui un processus non diffusif, attribué alors à la réoxydation de l'argent déposé sur l'électrode (pic de redissolution anodique). Quand les électrodes ITO sont ensuite recouvertes d'une ou plusieurs bicouches, la réduction des ions Ag^+ se produit à des potentiels de plus en plus cathodiques jusqu'à disparaître totalement lorsque le nombre n de bicouches augmente,

montrant que les ions Ag^+ sont de plus en plus difficiles à réduire. De plus, le pic de réoxydation de l'argent situé vers 0,4 V/ECS diminue progressivement en intensité au fur et à mesure de l'augmentation de n , montrant que la quantité d'argent métallique formé sur l'électrode diminue, et confirmant de ce fait qu'il est de plus en plus difficile de réduire les ions Ag^+ . Ces observations montrent ainsi une diminution de la perméabilité des systèmes multicouches vis-à-vis également des ions Ag^+ lorsque le nombre de bicouches augmente. Les films multicouches sont donc un peu plus perméables aux ions Ag^+ qu'aux complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, ce qui est attendu au vu de la taille plus faible des ions Ag^+ par rapport à celle des deux autres ions utilisés. Néanmoins, la perméabilité vis-à-vis des ions Ag^+ reste faible, et nous pouvons donc supposer que, lors des tests catalytiques présentés dans la partie suivante, peu d'ions Ag^+ vont pénétrer dans les films multicouches.

II. Photoréduction de cations métalliques par les systèmes multicouches

1) **Photoréduction d'ions Ag^+**

Alors que les complexes électrostatiques en solution avaient montré leur potentialité pour la réduction photocatalytique d'ions Ag^+ , nous avons voulu voir ce qu'il en était de ces systèmes multicouches, construits à partir des mêmes entités POM et porphyrines.

Les diverses expériences ont consisté à utiliser une plaque de quartz recouverte d'un film de constitution donnée, et à la placer dans une cellule optique contenant 3 mL d'une solution aqueuse de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$. Si besoin, l'échantillon est alors désoxygéné. Il est ensuite placé devant la lampe d'irradiation permettant une illumination dans le visible ($\lambda \geq 385 \text{ nm}$).

a) *Photoréduction en l'absence de dioxygène*

α) Utilisation des systèmes multicouches $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$

Les premiers tests ont été effectués en milieu désoxygéné. Tout d'abord, l'étude a été menée sur les systèmes multicouches $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ en faisant varier le nombre n de bicouches (Figure 7. 10 et Figure 7. 11). Quel que soit le nombre de bicouches,

l'absorbance augmente au cours de l'illumination sur tout le domaine spectral, avec notamment l'apparition d'une large bande présentant un maximum vers 380 nm et s'étendant vers les plus grandes longueurs d'onde. Cette large bande de plasmon caractérise la formation dans le milieu de nanoparticules d'argent de grande taille.¹¹ La formation de ces nanoparticules d'argent dans la solution est confirmée par le fait que celle-ci devient légèrement jaune.

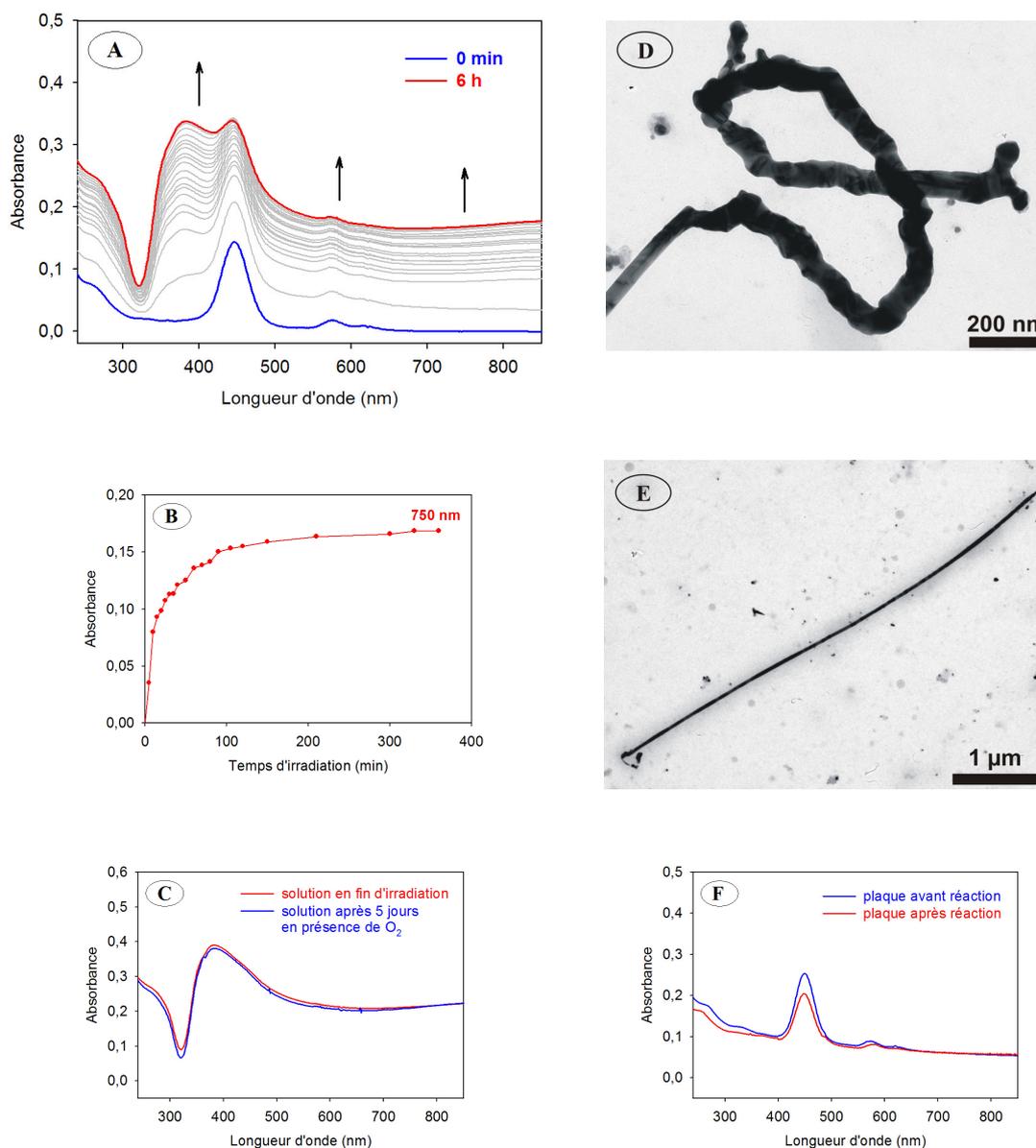


Figure 7. 10. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. B) Évolution temporelle de l'absorbance à 750 nm. C) Évolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution (après retrait de la plaque de quartz) après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm. D) et E) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent formés. F) Spectre d'absorption de la plaque recouverte du système multicouche avant et après catalyse.

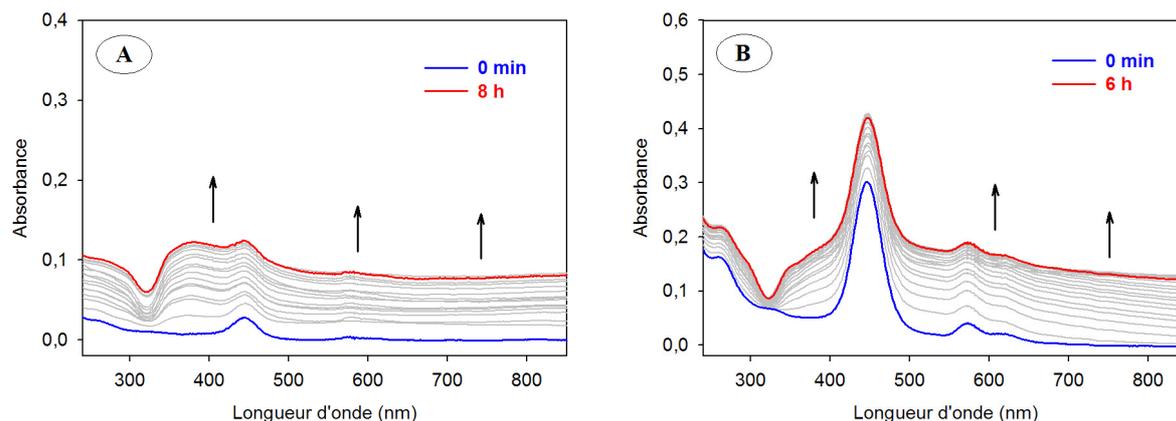


Figure 7. 11. Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte **A)** d'un film bicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_1$ et **B)** d'un film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_{10}$.

Les spectres d'absorption de la plaque de quartz sur laquelle a été déposé le film multicouche mesurés avant et après catalyse montrent cependant que la porphyrine se dégrade légèrement au cours de l'irradiation (Figure 7. 10. F).

À partir des profils temporels (Figure 7. 10. B) à une longueur d'onde donnée (en l'occurrence ici à 750 nm), il est possible d'estimer les vitesses initiales de réduction des ions Ag^+ . Pour des systèmes constitués de 1, 5 et 10 bicouches, ces vitesses initiales sont évaluées respectivement de $2,3 \times 10^{-7}$, $3,5 \times 10^{-6}$ et $2,3 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Ainsi, mis à part pour le film formé d'une seule bicouche avec lequel la vitesse de réduction des ions Ag^+ est plus faible, pour les autres systèmes, la vitesse est du même ordre de grandeur que celle calculée pour le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ en solution (chapitre 4, paragraphe II).

La formation de ces nanoparticules d'argent a également été mise en évidence par microscopie électronique en transmission (Figure 7. 10. D et E). Les clichés de microscopie montrent que la forme des nanoparticules diffère considérablement de celles obtenues en catalyse homogène. En effet, dans le cas présent (catalyse hétérogène), de longs fils d'argent sont observés. Ces fils sont de géométries variées, puisque certains sont bien linéaires tandis que d'autres sont plus tortueux. Leur épaisseur varie entre 30 et 80 nm, et leur longueur entre 0,5 et 6 μm . Seul dans le cas où le système était constitué de 10 bicouches quelques nanoparticules de formes diverses ont aussi été observées, même si l'échantillon contenait une grande majorité de nanofils.

Après arrêt de l'irradiation, les nanofils formés sont stables durant plusieurs jours, même en présence de dioxygène, puisque aucun changement n'apparaît sur les spectres d'absorption mesurés 5 jours après la fin de l'irradiation (Figure 7. 10. C).

Enfin, le film constitué de 5 bicouches mais formé à partir de solutions en présence de NaCl a aussi été utilisé pour un test photocatalytique (Figure 7. 12). Dans ce cas, les clichés de microscopie électronique montrent que les nanoparticules formées ne se présentent plus sous la forme de nanofils, mais présentent plutôt l'aspect d'agrégats comme ceux obtenus pour les complexes électrostatiques en solution (chapitre 4, paragraphe II).

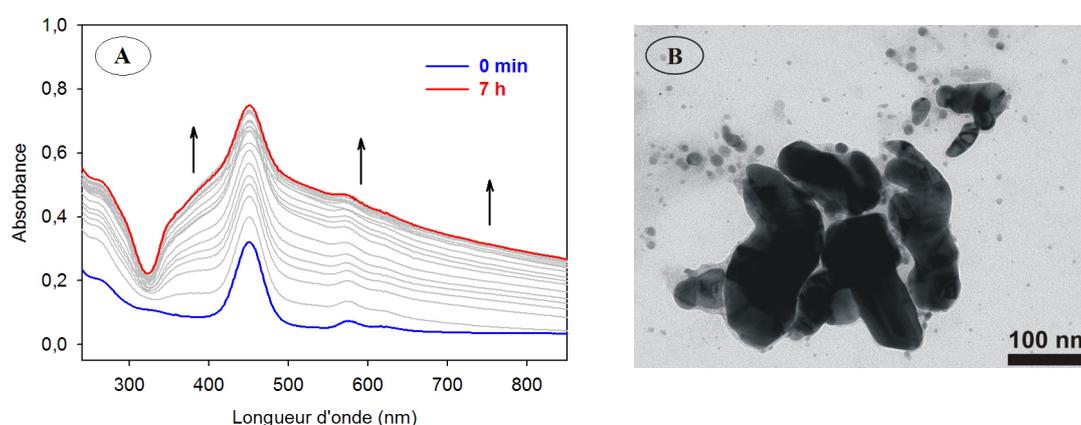


Figure 7. 12. **A)** Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte du film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$ formé à partir de solutions de porphyrine et de POM contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. **B)** Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées.

β) Utilisation des systèmes multicouches $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$

De manière similaire, les systèmes multicouches $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ ont également fait l'objet d'une étude photocatalytique. L'irradiation de ces films en présence d'ions Ag^+ permet la formation de nanoparticules présentant aussi la forme de longs nanofils (Figure 7. 13. C). Néanmoins, dans ce cas, il est à noter une dégradation quasi totale de la porphyrine, puisque la bande de Soret ainsi que les bandes Q disparaissent (Figure 7. 13. A). Les vitesses initiales de réduction des ions Ag^+ sont également plus faibles, puisqu'elles sont estimées égales à $7,6 \times 10^{-7}$ et $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ pour des systèmes constitués respectivement de 5 et 10 bicouches.

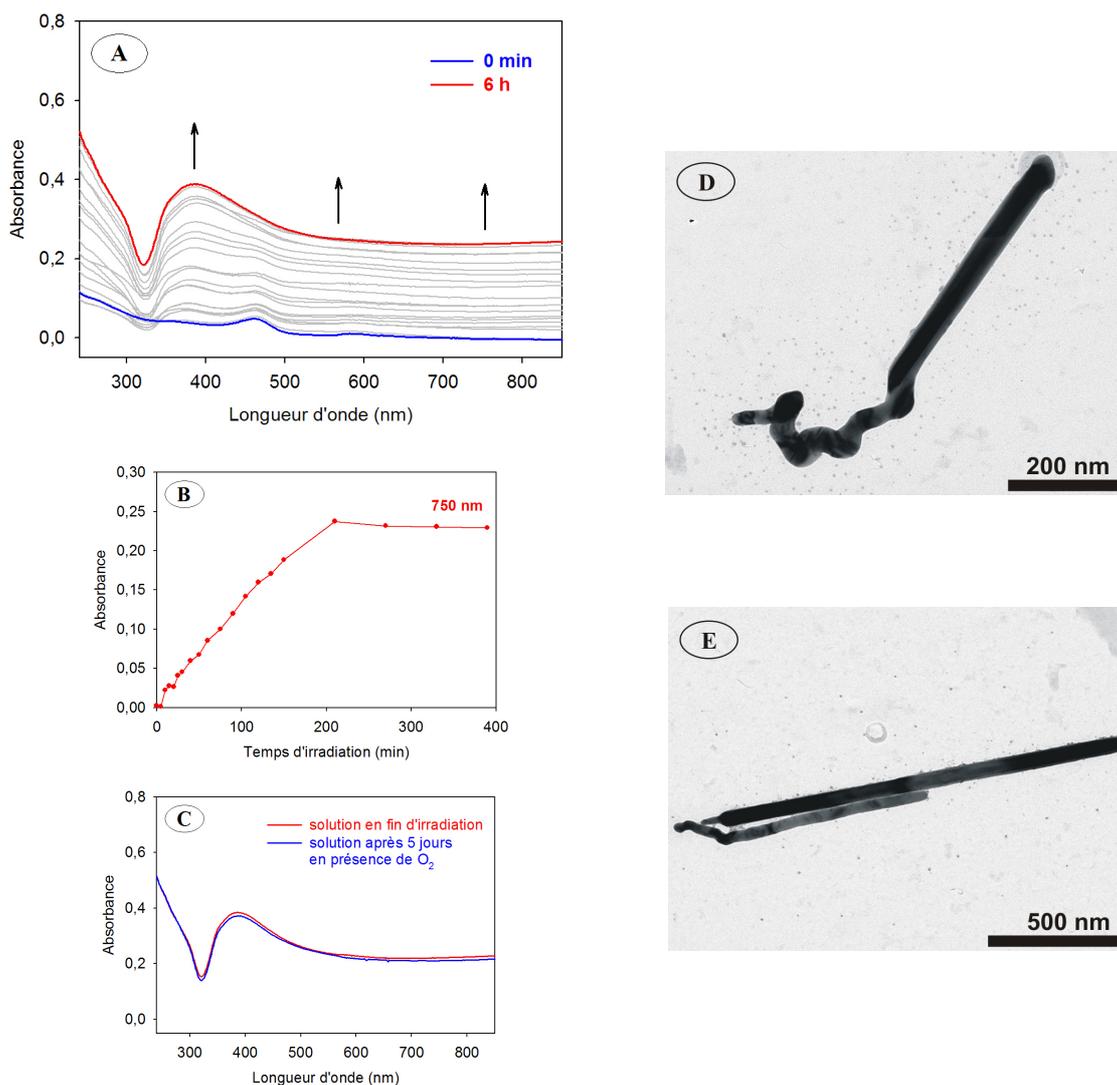


Figure 7. 13. **A)** Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. **B)** Évolution temporelle de l'absorbance à 750 nm . **C)** Évolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution (après retrait de la plaque de quartz) après arrêt de l'irradiation et en présence de dioxygène. Parcours optique : 1 cm . **D)** et **E)** Clichés de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent formés.

b) Photoréduction en présence de dioxygène

Comme pour les complexes électrostatiques en solution, les tests photocatalytiques ont également été effectués en présence de dioxygène, et ce en vue de limiter les contraintes expérimentales.

Les spectres d'absorption obtenus en milieu aéré à partir de systèmes $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ font toujours apparaître une augmentation de l'absorbance sur tout le domaine spectral (Figure 7. 14. A). Une étude par microscopie électronique

en transmission a permis de montrer également la formation de longs nanofils d'argent (Figure 7. 14. B).

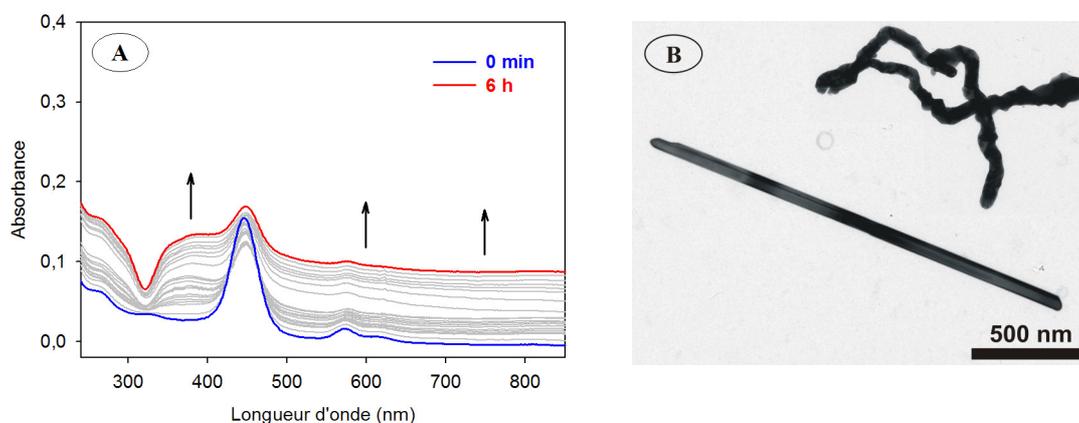


Figure 7. 14. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. B) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent formés.

Il est par ailleurs à noter que la ZnTMePyP^{4+} se dégrade partiellement en présence de dioxygène, comme pour le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ en solution (chapitre 4, paragraphe II).

Des résultats voisins sont obtenus lors de l'utilisation de systèmes $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ en milieu aéré. En effet, des nanofils d'argent se forment mais une dégradation quasi totale de la porphyrine est également observée (Figure 7. 15).

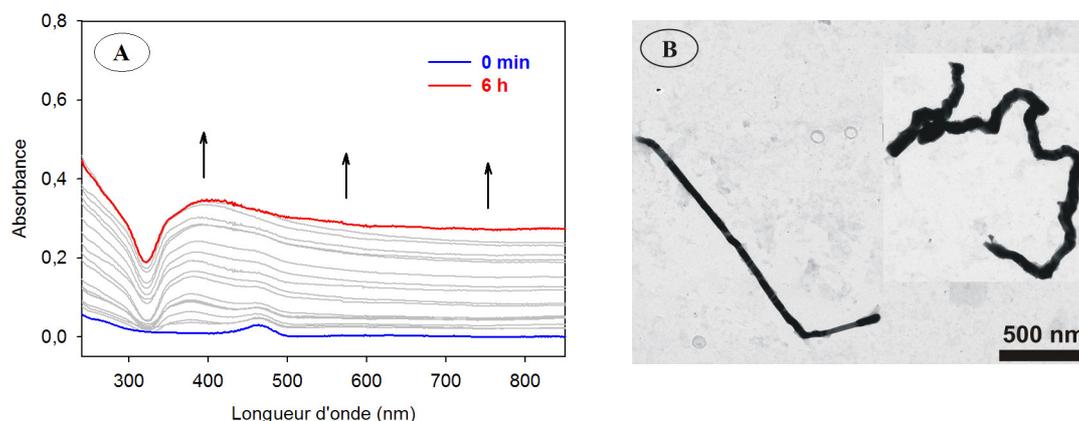


Figure 7. 15. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. B) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent formés.

Comme nous avons vu dans le chapitre 4 que le complexe $[\text{ZnTMePyP}^{4+}]_4[\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]$ était stable en solution lors des tests catalytiques en conditions aérobies, nous avons voulu voir ce qu'il en était en système supporté. La Figure 7. 16 montre les résultats pour un système constitué de 5 bicouches. Là encore, la porphyrine présente une bonne stabilité au cours de l'irradiation, comme en témoigne les spectres d'absorption. De longs nanofils d'argent sont également obtenus.

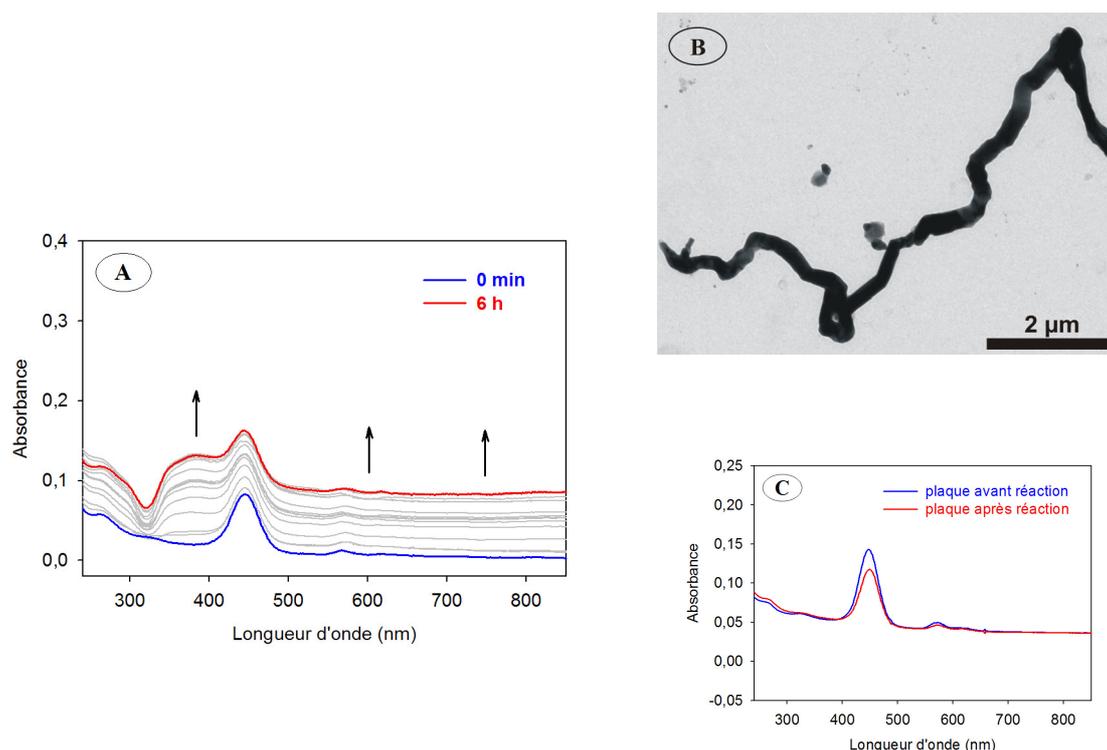


Figure 7. 16. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent formés. C) Spectre d'absorption de la plaque recouverte du système multicouche avant et après catalyse.

c) Discussion

Deux points peuvent être discutés, d'une part la forme des nanoparticules d'argent obtenues, et d'autre part, les différences de stabilité des deux porphyrines étudiées.

α) Morphologie des nanoparticules d'argent

Quel que soit le système utilisé (dans la mesure où le film est préparé en l'absence de NaCl), des nanofils d'argent sont obtenus. Ils ont été pour chaque expérience mis en évidence

par microscopie électronique en transmission. Mais nous pouvons noter que les spectres d'absorption obtenus sont également caractéristiques de nanofils, comme en témoignent de nombreux travaux publiés dans la littérature.^{12,13} Il nous semble cependant difficile d'expliquer avec certitude la forme de ces nanoparticules que nous obtenons. Nous pouvons néanmoins envisager que leur forme est induite par la morphologie de surface des films multicouches. En effet, alors que nous avons observé en AFM une morphologie différente pour les films formés à partir de solutions qui contenaient ou ne contenaient pas de NaCl, la forme des nanoparticules d'argent obtenues au cours de l'irradiation de ces deux types de films est également différente. Dans le cas des systèmes multicouches formés à partir de solutions en l'absence de sel, la surface des films se présente sous la forme d'une multitude de petites boules. Les nanofils d'argent peuvent alors se former dans les interstices entre les boules. Par contre, dans le cas du système multicouche obtenu à partir de solutions qui contiennent du NaCl, les images AFM ont montré la présence de zones homogènes plus grandes, pouvant permettre la formation de nanoparticules comme celles observées.

Bien qu'il soit possible d'envisager que le film multicouche joue le rôle de matrice pour la formation des fils tortueux, il semble plus difficile d'expliquer ainsi la formation des fils linéaires. Cependant, nous pouvons également supposer que les nanofils d'argent se forment non pas « collés » sur la surface, mais plutôt perpendiculairement, comme cela a déjà été observé par I.-G. Chen *et al.* dans le cas de nanofils d'argent formés sur des films de TiO₂.¹⁴ Pour expliquer ceci, il a été suggéré que les fils d'argent croissent selon la direction <110> afin de minimiser leur énergie d'interaction avec la surface du film. Cet aspect sera plus détaillé dans le chapitre suivant.

Il est à noter enfin qu'une étude AFM de la plaque de quartz en fin de catalyse n'a pas révélé la présence de nanoparticules d'argent restées « collées » dessus.

β) Stabilité des systèmes multicouches

Alors que les systèmes multicouches formés à partir de la ZnTMePyP⁴⁺ sont relativement stables lorsqu'ils sont utilisés en conditions anaérobies, il n'en est pas de même pour les systèmes multicouches formés à partir de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ qui, eux, se dégradent totalement sous irradiation. Cependant, lors des études photocatalytiques effectuées en solution avec les complexes électrostatiques [ZnTMePyP⁴⁺]₄[ββ-{Co₄P₄W₃₀}¹⁶⁻] et [ZnOEP(py)₄⁴⁺]₄[ββ-{Co₄P₄W₃₀}¹⁶⁻], les deux porphyrines étaient stables en conditions

anaérobies (chapitre 4, paragraphe II). Or nous pouvons envisager que le mécanisme mis en jeu pour expliquer la photoréduction des ions Ag^+ est le même lorsque nous travaillons en milieu homogène (complexes électrostatiques) ou en milieu hétérogène (systèmes multicouches). La différence de comportement observée entre la ZnTMePyP^{4+} et la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ ne peut donc pas s'expliquer par leurs potentiels redox différents. Il est possible par contre que la géométrie du macrocycle soit un facteur influençant la stabilité du film. En effet, la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ est une porphyrine déformée (chapitre 3), et sa conformation peut éventuellement être différente au sein des complexes électrostatiques et au sein des systèmes multicouches. Par conséquent, il peut être envisagé que selon sa conformation, la $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$ excitée ou oxydée (obtenue après transfert électronique entre la porphyrine excitée et le POM) soit plus ou moins stable. Par contre, dans le cas de la ZnTMePyP^{4+} , sa géométrie n'est pas ou très peu modifiée selon qu'elle soit utilisée complexée en solution ou en système supporté, dans la mesure où la conformation la plus favorable est la conformation plane.

S'il est possible d'envisager une dégradation du macrocycle au cours de l'illumination, il n'est néanmoins pas exclu de supposer que la porphyrine est stable mais qu'il s'agit plutôt d'un décollement du film qui se produit. Cependant, nous avons vu que les systèmes multicouches sont stables lorsqu'ils sont placés en solution aqueuse durant une journée entière (paragraphe I 3). Ainsi, le décollement des couches pourrait se produire là encore lorsque la porphyrine est à l'état excité ou oxydé. Le décollement des couches de $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ peut être corrélé au fait que la rugosité des films qui en résultent est plus élevée que celles mesurées pour les systèmes $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_n$ pour un même nombre n de bicouches donné (paragraphe I 4). Or une rugosité plus élevée induit une hétérogénéité locale plus élevée, et donc *a priori* une fragilité plus importante du système.

Pour les expériences menées en milieu aéré, les films se dégradent quelle que soit la porphyrine utilisée. Il n'y a donc pas d'amélioration par rapport aux complexes électrostatiques étudiés en solution.

2) Photoréduction d'ions Au^{III}

Alors que les tests de photoréduction d'ions Au^{III} par les complexes électrostatiques en solution (chapitre 4, paragraphe II) avaient conduit à une dégradation très

rapide des porphyrines ZnTMePyP^{4+} et $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$, nous avons voulu voir ce qu'il en était lors de l'utilisation des systèmes multicouches. Pour cela, le film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$ a été utilisé avec une solution aqueuse de HAuCl_4 à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$. Après désoxygénation, l'échantillon est irradié par de la lumière visible.

Au cours de l'irradiation de l'échantillon, l'absorbance augmente sur tout le domaine spectral, et la bande de plasmon caractéristique de nanoparticules d'or apparaît vers 550 nm (Figure 7. 17. A). Les clichés de microscopie électronique en transmission confirment la réduction des ions Au^{III} , et montrent que ceux-ci ont conduit à la formation de nanoplaques d'or de formes variées (Figure 7. 17. B). Cependant, nous pouvons voir sur les spectres d'absorption mesurés au cours de l'irradiation que la bande de Soret disparaît rapidement, caractérisant la dégradation de la porphyrine, comme cela avait déjà été observé en solution.

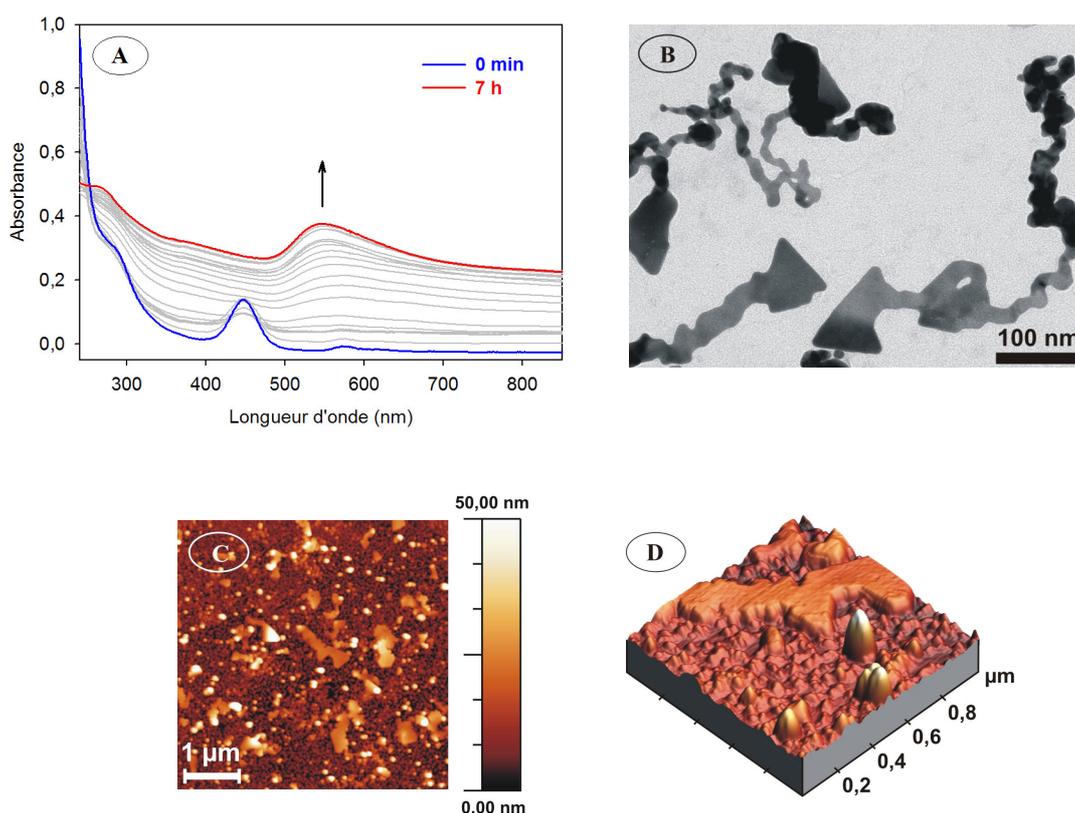


Figure 7. 17. A) Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désoxygénée de HAuCl_4 à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte d'un film multicouche $[\text{ZnTMePyP}^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoplaques d'or formées. C) et D) Images AFM (vues 2D et 3D) du système multicouche après catalyse : des plaques d'or empoisonnent la surface.

De plus, contrairement au cas de l'argent, quelques nanoplaques d'or restent « collées » sur la plaque de quartz, empoisonnant sa surface, comme en témoignent les images AFM de la plaque une fois la réduction terminée (Figure 7. 17. C et D).

Les résultats sont identiques lors de l'utilisation du film multicouche $[\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}/\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}]_5$. En effet, là encore, des nanoplaques d'or sont formées, accompagnés d'une dégradation rapide de la porphyrine.

Conclusion

Les systèmes multicouches formés entre le POM sandwich de type Dawson, $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}^{16-}$, et les porphyrines tétracationiques, ZnTMePyP^{4+} et $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$, ont montré une efficacité relative pour la formation de nanoparticules métalliques. En effet, seuls les films formés à partir de la ZnTMePyP^{4+} et utilisés en conditions aérobies sont stables durant l'irradiation.

Néanmoins, les nanoparticules d'argent obtenues dans cet exemple de catalyse hétérogène présentent des formes plus originales que celles obtenues en solution. En effet, des nanofils d'argent ont pu être formés. Or il est connu que les nanofils d'argent possèdent de très bonnes propriétés de conduction électrique ou thermique,¹²⁻¹⁶ les rendant particulièrement intéressants pour des applications dans le domaine des nanomatériaux ou en nanoélectronique. Il serait alors intéressant de chercher à modifier les conditions expérimentales afin de mieux contrôler la taille et la forme des nanofils d'argent que nous obtenons. L'utilisation de surfactants dans la solution peut être par exemple envisageable.^{17,18}

Concernant les tests effectués pour la photoréduction d'ions Au^{III} , une dégradation rapide des films a là encore été observée, et ce même en l'absence de dioxygène, quelle que soit la porphyrine utilisée.

Références bibliographiques relatives au chapitre 7

1. Shen, Y.; Liu, J.; Jiang, J.; Liu, B.; Dong, S., Fabrication of metalloporphyrin-polyoxometalate hybrid film by layer-by-layer method and its catalysis for dioxygen reduction. *Electroanal.* **2002**, 14, (22), 1557-1563.
2. Shen, Y.; Liu, J.; Jiang, J.; Liu, B.; Dong, S., Fabrication of a metalloporphyrin-polyoxometalate hybrid film by a layer-by-layer method and its catalysis for hydrogen evolution and dioxygen reduction. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (36), 9744-9748.
3. Bazzan, G.; Smith, W.; Francesconi, L. C.; Drain, C. M., Electrostatic self-organization of robust porphyrin-polyoxometalate films. *Langmuir* **2008**, 24, (7), 3244-3249.
4. Liu, S.; Kurth, D. G.; Breidenkötter, B.; Volkmer, D., The structure of self-assembled multilayers with polyoxometalate nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, (41), 12279-12287.
5. Ruhlmann, L.; Canny, J.; Vaissermann, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal sandwich complexes $[M^{II}(H_2O)_2Fe^{III}(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$ ($M^{II} = Co, Mn$): synthesis and stability. The molecular structure of $[M^{II}(H_2O)_2Fe^{III}(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$. *Dalton Trans.* **2004**, 794-800.
6. Cheng, L.; Cox, J. A., Nanocomposite multilayer film of a ruthenium metallodendrimer and a Dawson-type polyoxometalate as a bifunctional electrocatalyst. *Chem. Mater.* **2002**, 14, (1), 6-8.
7. Ma, H.; Peng, J.; Chen, Y.; Feng, Y.; Wang, E., Photoluminescent multilayer film based on polyoxometalate and tris(2,2-bipyridine)ruthenium. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3333-3338.
8. Ma, H.; Dong, T.; Wang, F.; Zhang, W.; Zhou, B., A multifunctional organic-inorganic multilayer film based on tris(1,10-phenanthroline)ruthenium and polyoxometalate. *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 4965-4970.
9. Dong, T.; Ma, H.; Zhang, W.; Gong, L.; Wang, F.; Li, C., Electrochemical behavior and luminescent properties of a multilayer film containing mixed-addenda polyoxometalates $K_{10}H_3[Eu(SiMo_9W_2O_{39})_2]$ and tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II). *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 311, 523-529.
10. Yang, Y.; Xu, L.; Xu, B.; Du, X.; Guo, W., Nonaqueous preparation of nanocomposite films containing both polyoxometalate and phthalocyanine with bifunctional electrocatalytic properties. *Mater. Lett.* **2009**, 63, 608-610.
11. Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M., Spectral properties and redox potentials of silver atoms complexed by chloride ions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (26), 6233-6239.
12. Wang, Z.; Liu, J.; Chen, X.; Wan, J.; Qian, Y., A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 160-163.
13. Xu, J.; Hu, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y., A simple approach to the synthesis of silver nanowires by hydrothermal process in the presence of gemini surfactant. *J. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 298, 689-693.
14. Tung, H.-T.; Chen, I.-G.; Song, J.-M.; Yen, C.-W., Thermally assisted photoreduction of vertical silver nanowires. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2386-2391.
15. Zhou, G.; Lü, M.; Yang, Z.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Wang, S.; Wang, S.; Zhang, A., Surfactant-assisted synthesis and characterization of silver nanorods and nanowires by an aqueous solution approach. *J. Cryst. Growth* **2006**, 289, 255-259.
16. Chen, J.; Wiley, B. J.; Xia, Y., One-dimensional nanostructures of metals: large-scale synthesis and some potential applications. *Langmuir* **2007**, 23, (8), 4120-4129.
17. Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y., Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone). *Chem. Mater.* **2002**, 14, (11), 4736-4745.
18. Hu, J.-Q.; Chen, Q.; Xie, Z.-X.; Han, G.-B.; Wang, R.-H.; Ren, B.; Zhang, Y.; Yang, Z.-L.; Tian, Z.-Q., A simple and effective route for the synthesis of crystalline silver nanorods and nanowires. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, (2), 183-189.

CHAPITRE 8

ÉLECTROPOLYMÉRISATION DE PORPHYRINES ET OBTENTION DE COPOLYMÈRES POM-PORPHYRINES

Chapitre 8

Électropolymérisation de porphyrines et obtention de copolymères POM-porphyrines

Introduction	219
I. Une nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines	222
1) Polymérisation de la ZnOEP en présence de 4,4'-bipyridine.....	222
a) <i>Mise en œuvre expérimentale de l'électropolymérisation</i>	222
b) <i>Aspect mécanistique</i>	224
c) <i>Caractérisations du polymère</i>	226
2) Polymérisation de la ZnOEP en présence d'autres ponts espaceurs.....	227
a) <i>Utilisation de ponts espaceurs dérivés de la 4,4'-bipyridine</i>	228
b) <i>Utilisation de ponts espaceurs possédant d'autres sites nucléophiles azotés</i>	229
II. Obtention de copolymères POM-porphyrines par voie électrochimique	230
1) Polymérisation de la ZnOEP en présence du POM py-{MnMo ₆ }-py	231
a) <i>Suivi électrochimique de la polymérisation</i>	231
b) <i>Caractérisation du copolymère</i>	233
2) Contrôle de la géométrie du copolymère par emploi de porphyrines substituées	234
3) Variation des conditions expérimentales de l'électropolymérisation	237
III. Utilisation des copolymères POM-porphyrines pour la photoréduction de cations métalliques	240
1) Photoréduction d'ions Ag ^I	240
a) <i>Observations expérimentales</i>	240
b) <i>Discussion</i>	243
2) Photoréduction d'ions Au ^{III}	244
Conclusion	245
Références bibliographiques relatives au chapitre 8	247

Introduction

Alors que les systèmes multicouches présentés dans le chapitre précédent ont permis une première application des assemblages POM-porphyrines en photocatalyse hétérogène pour la réduction de cations métalliques, l'idée était à présent de développer d'autres systèmes supportés. Le choix s'est porté sur l'étude de systèmes polymériques.

De précédents travaux menés par l'équipe de A. Giraudeau du Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de l'Institut de Chimie de Strasbourg ont concerné l'étude de la réactivité de radicaux monocations de porphyrines électrogénérés vis-à-vis de divers nucléophiles bases de Lewis. En effet, l'oxydation à potentiel contrôlé de porphyrines, en présence de nucléophiles, permet de réaliser des substitutions nucléophiles en position *méso* et β selon la réaction schématisée Figure 8. 1.¹⁻⁵

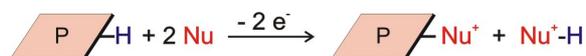


Figure 8. 1. Équation-bilan de la substitution nucléophile d'une base de Lewis sur un radical monocation porphyrinique électrogénéré.

Dans le cas d'une substitution nucléophile en position *méso*, le mécanisme proposé est un mécanisme de type EC_NEC_B : un radical monocation porphyrinique électrogénéré (E) subit une substitution nucléophile de la base de Lewis (C_N) en position *méso* conduisant à la formation d'une isoporphyrine, qui, une fois réoxydée (E), perd son proton (C_B) afin de réaromatiser la porphyrine.⁴

Ce procédé a permis par exemple l'obtention de la ZnOEP(py)₄⁴⁺ étudiée dans le chapitre 3, en effectuant une électrolyse à 1,30 V/ECS de la ZnOEP en présence d'un excès de pyridine. Puis ce type de réactivité a ensuite été mis à profit pour réaliser des dimères de porphyrines en utilisant des bases de Lewis possédant deux sites nucléophiles et en les faisant réagir successivement sur deux porphyrines. Par exemple, l'emploi de 4,4'-bipyridine (notée bpy) et de ZnOEP permet, dans un premier temps, l'obtention de la porphyrine

monosubstituée $\text{ZnOEP}(\text{bpy})^+$ après électrolyse à la première vague d'oxydation de la porphyrine (0,70 V/ECS) correspondant à la formation du radical monocation (Figure 8. 2. A). Puis, dans un second temps, ce précurseur monosubstitué peut agir à son tour en temps que nucléophile, et réagir avec le radical monocation d'une seconde porphyrine pour conduire à la formation du dimère $\text{ZnOEP-bpy}^{2+}\text{-ZnOEP}$ (Figure 8. 2. B).^{4,6}

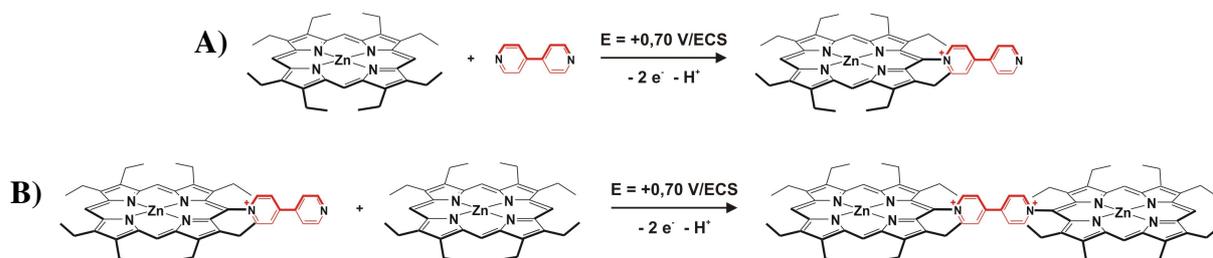


Figure 8. 2. A) Formation de la porphyrine monosubstituée $\text{ZnOEP}(\text{bpy})^+$. B) Formation du dimère $\text{ZnOEP-bpy}^{2+}\text{-ZnOEP}$.

Selon le même principe, des oligomères de porphyrines ont pu être synthétisés. En effet, un choix judicieux du potentiel d'électrolyse appliqué permet un contrôle total du degré de substitution et de la position des substituants. Ceci permet la synthèse de porphyrines de type ZnOEP bi-, tri- et tétrasubstituées par des ligands bipyridinium (Figure 8. 3). Ces dernières possèdent ainsi plusieurs sites nucléophiles qui peuvent réagir en qualité de bases de Lewis avec d'autres radicaux monocations de porphyrines, permettant alors l'obtention de tri-, tétra- et pentamères de ZnOEP (Figure 8. 3).^{6,7}

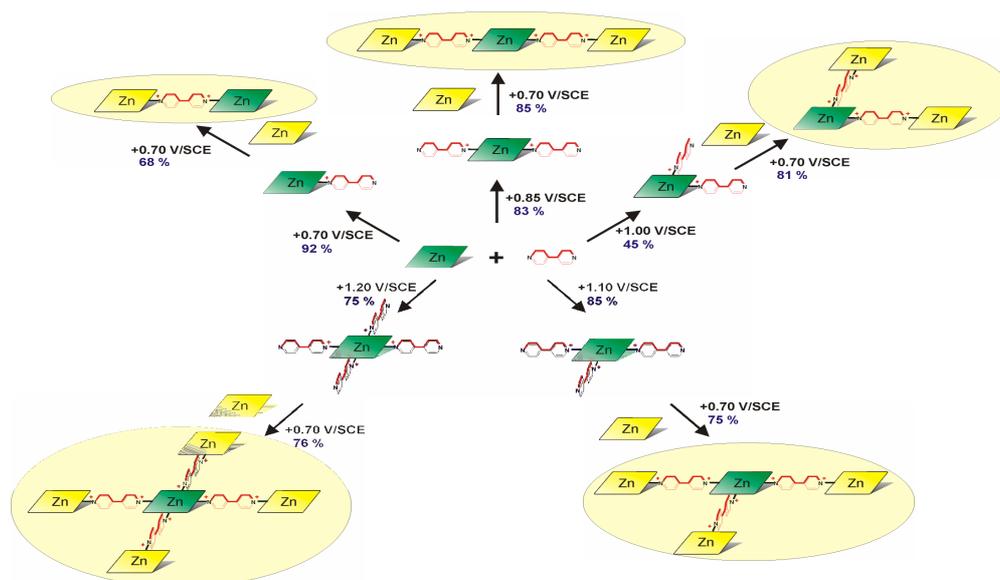


Figure 8. 3. Schéma réactionnel de la formation de différents oligomères de porphyrines obtenus à partir de la ZnOEP et de bpy.

Ces travaux ont ensuite été étendus à la préparation de polymères de porphyrines, obtenus par balayages itératifs en voltampérométrie cyclique à partir des porphyrines ZnOEP mono- ou bisubstituées (Figure 8. 4).⁸⁻¹⁰

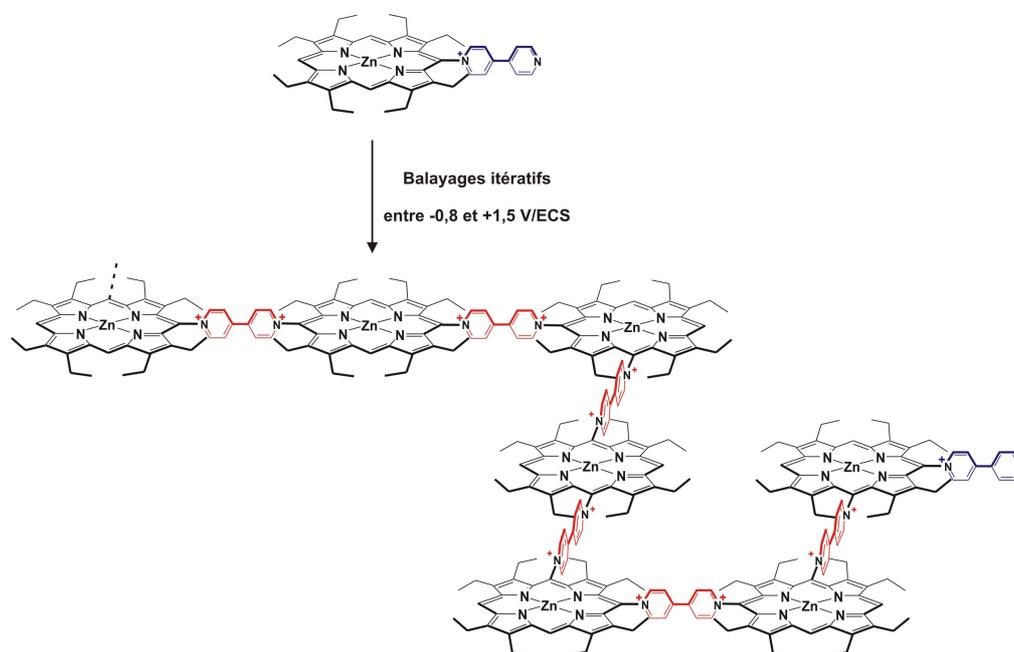


Figure 8. 4. Électropolymérisation de la porphyrine mono-substituée $\text{ZnOEP}(\text{bpy})^+$ (en rouge : espaceurs viologènes ; en bleu : substituants terminaux bipyridinium).

Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode d'électropolymérisation réside en la synthèse préalable des monomères porphyriniques substitués par des bipyridinium nécessitant une difficile étape de purification.

Durant ma thèse, j'ai donc travaillé sur une nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines permettant d'utiliser directement des porphyrines commerciales sans que l'étape préliminaire de greffage d'un substituant nucléophile soit nécessaire. Cette technique, présentée dans la première partie de ce chapitre, consiste à effectuer l'électropolymérisation *in situ*, en ajoutant directement à une solution de ZnOEP un réactif du type bipyridine (Figure 8. 5). Toute une série de polymères a alors pu être préparée, car il est à présent facile de varier la nature du « pont » espaceur entre les porphyrines puisque tout réactif possédant deux sites nucléophiles peut potentiellement servir de lien entre les porphyrines.

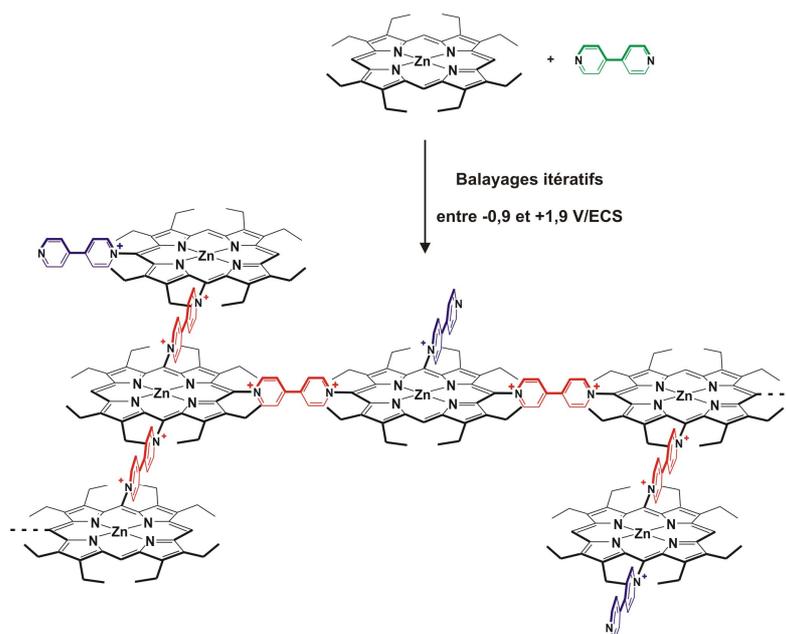


Figure 8. 5. Électropolymérisation *in situ* de la ZnOEP en présence de bpy (en rouge : espaceurs viologènes ; en bleu : substituants terminaux bipyridinium).

Cette étude préliminaire a finalement permis l'obtention de copolymères à base de porphyrines et de POM, en choisissant comme « pont » espaceur un POM substitué par deux groupes pyridyles.

Dans ce chapitre, après la présentation de cette nouvelle méthode d'électropolymérisation, l'activité photocatalytique des copolymères POM-porphyrines obtenus sera décrite.

I. Une nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines

1) Polymérisation de la ZnOEP en présence de 4,4'-bipyridine

a) Mise en œuvre expérimentale de l'électropolymérisation

La ZnOEP s'oxyde en deux étapes monoélectroniques réversibles à 0,68 et 0,96 V/ECS, conduisant respectivement au radical monocation et au dication (potentiels mesurés sur électrode de Pt, et en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂).

Après addition de 1 équivalent de 4,4'-bipyridine (bpy) à une solution de ZnOEP de concentration $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ en présence de TEAPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il apparaît à présent trois vagues monoélectroniques dans le domaine anodique, à 0,73, 1,38 et 1,77 V/ECS (potentiels mesurés sur électrode ITO, Figure 8. 6. A, respectivement vagues a, b et c). Les deux premières vagues correspondent comme précédemment à l'oxydation de la porphyrine conduisant à la formation du radical monocation puis du dication. La troisième vague correspond, quant à elle, à l'oxydation de l'isoporphyrine électrogénérée suite à la substitution nucléophile de la bipyridine en position *méso* du dication porphyrinique.⁸⁻¹⁰

L'électropolymérisation est alors menée en procédant à des balayages itératifs de 25 cycles sur électrode ITO entre -0,9 V et 1,9 V/ECS (Figure 8. 6. B), le potentiel d'arrêt final étant de 0 V/ECS afin de permettre l'obtention d'un polymère sous une forme ni oxydée, ni réduite.

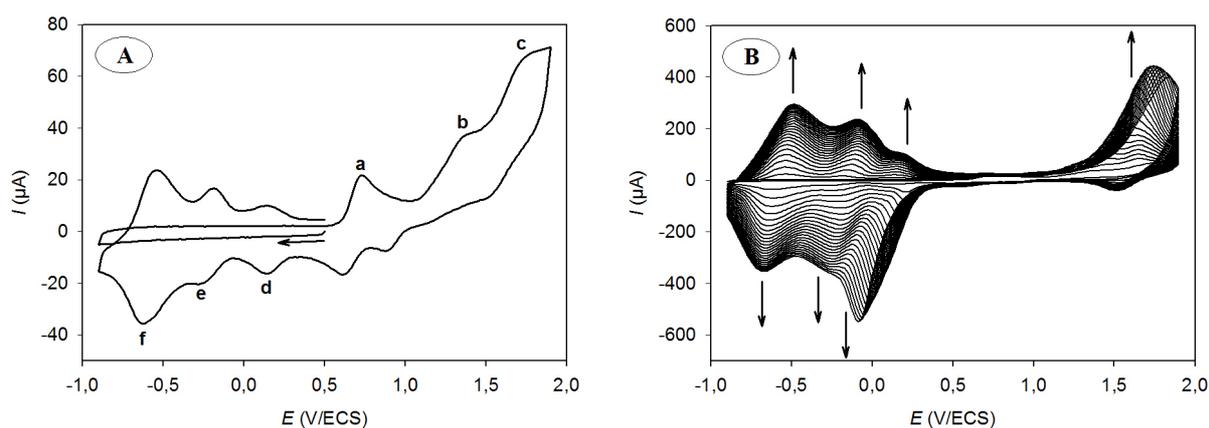


Figure 8. 6. Voltampérogrammes cycliques obtenus durant l'électropolymérisation de la ZnOEP ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de 1 équivalent de bpy en milieu 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ en présence de TEAPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 200 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : ITO. **A)** 1^{er} cycle et **B)** Balayage itératif de 25 cycles.

Au cours de ces balayages itératifs, le courant augmente régulièrement, caractérisant la formation d'un polymère conducteur qui croît progressivement à la surface de l'électrode.

Par ailleurs, les vagues correspondant aux oxydations successives du cycle porphyrinique et de l'isoporphyrine sont de plus en plus déplacées vers des potentiels plus élevés, montrant que l'oxydation de la porphyrine devient plus difficile au fur et à mesure de la polymérisation. Ceci est attribué à l'effet électroattracteur des charges positives des ponts espaceurs du type viologène qui sont créés dans le polymère formé.¹¹ De plus, la réactivité du

dication porphyrinique est confirmée par l'irréversibilité de ces vagues dans le domaine anodique.

En ce qui concerne le domaine cathodique, trois nouvelles vagues réversibles apparaissent à environ 0,12, -0,26 et -0,58 V/ECS (Figure 8. 6, respectivement vagues d, e et f). Celles-ci correspondent aux deux réductions successives des espaceurs viologènes et à la réduction des substituants bipyridinium n'ayant pas réagi avec une deuxième porphyrine.^{9,10} Il est à noter que dans le cas du polymère obtenu à partir du monomère monosubstitué ZnOEP(bpy)⁺ seules les deux vagues à 0,12 et -0,58 V/ECS étaient observées.⁸ Or dans ce cas, la polymérisation conduisait à la formation d'un polymère ne contenant qu'un seul substituant bipyridinium, situé en bout de chaîne (Figure 8. 4, groupe représenté en bleu), donc en quantité négligeable devant le nombre d'espaceurs viologènes présents (Figure 8. 4, groupes représentés en rouge). Cependant, dans le cas de la technique *in situ* d'électropolymérisation présentée ici, la géométrie du polymère est nettement moins contrôlée. Il peut en effet y avoir une quantité beaucoup plus importante de substituants bipyridinium n'ayant pas réagi avec d'autres porphyrines (Figure 8. 5, groupes représentés en bleu). Ainsi, il est possible d'attribuer les deux vagues à 0,12 et -0,58 V/ECS aux réductions successives des viologènes et la vague à -0,26 V/ECS à la réduction des bipyridinium.

b) Aspect mécanistique

Alors que A. Giraudeau *et al.* ont montré qu'une électrolyse à la première vague d'oxydation de la ZnOEP est suffisante pour effectuer de simples substitutions nucléophiles de pyridines ou de composés substitués par un groupe pyridyle en position *méso* de la porphyrine,⁴ des travaux ultérieurs ont permis de montrer qu'une oxydation jusqu'à la deuxième vague est nécessaire pour effectuer des électropolymérisations à partir de ZnOEP mono- et bisubstituées par des bipyridinium.⁸⁻¹⁰ En effet, il est nécessaire d'augmenter le potentiel afin de favoriser les multisubstitutions sur les macrocycles.⁶ Par ailleurs, comme le potentiel d'oxydation des porphyrines augmente au fur et à mesure que croît la chaîne de polymère (du fait d'un nombre croissant de charges positives portées par les espaceurs viologènes), celle-ci sera donc d'autant plus longue que le potentiel imposé est élevé.

Dans ce cas présent de polymérisation *in situ* de la ZnOEP en présence de bpy, une oxydation jusqu'à la deuxième vague de la porphyrine a par conséquent également été effectuée. Un mécanisme du type $E(EC_N EC_B)_{2n-1}E$ peut alors être proposé pour expliquer la formation d'un polymère possédant n motifs ZnOEP-bpy²⁺ (ou ZnOEP-bpy⁺ en bout de chaîne) (Figure 8. 7).

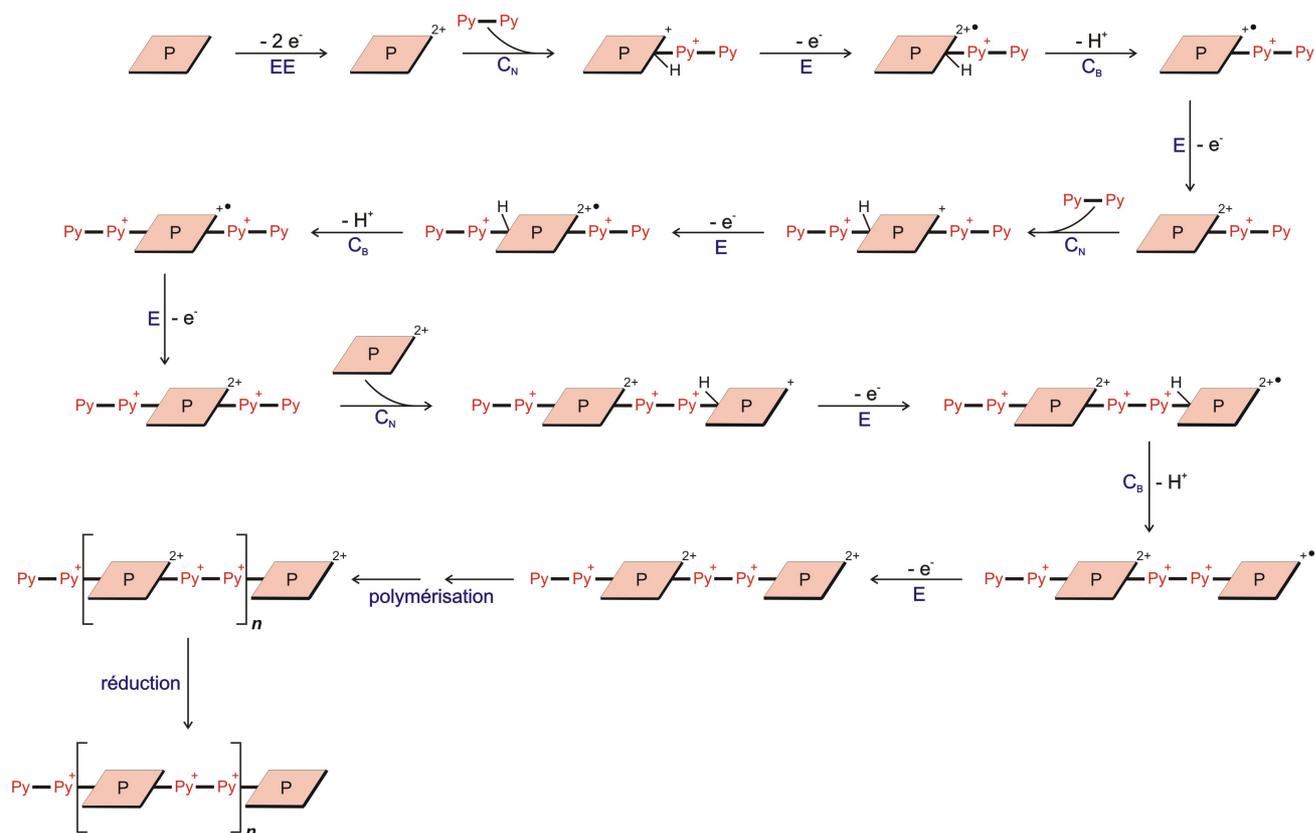


Figure 8. 7. Schéma mécanistique proposé pour l'électropolymérisation *in situ* de la ZnOEP (représentée par des losanges roses) en présence de bpy (notée Py-Py).

Ainsi, le mécanisme apparaît comme une succession d'étapes $EC_N EC_B$ qui permettent la substitution de nucléophiles en position *méso* de la ZnOEP. Comme au fur et à mesure du processus, ce sont à la fois les bipyridines et les porphyrines substituées par des groupes bipyridinium qui peuvent jouer le rôle de nucléophiles, des polymères peuvent ainsi se former.

Au cours de l'électropolymérisation, lors de toutes les étapes de type C_B , des protons sont donc libérés dans le milieu suite à la réaromatization de la porphyrine. Afin de ne pas trop augmenter la concentration en protons dans le milieu, ce qui entraînerait un risque de démétallation et de protonation des porphyrines (induisant l'arrêt de la polymérisation), les

balayages itératifs ont toujours été effectués à la fois en oxydation et en réduction. Ainsi, les protons libérés lors de la polymérisation, présents soit sous forme de H^+ « libre », soit sous forme de bipyridine protonée $bpy-H^+$ voire $^+H-bpy-H^+$, sont réduits en dihydrogène H_2 au cours des balayages dans le domaine cathodique. La vague correspondant à ces réductions se situe au même potentiel que celle correspondant à la première vague de réduction de l'espaceur viologène, vers 0 V/ECS. Cela est confirmé par le fait que cette vague est d'intensité nettement plus importante que celle correspondant à la seconde vague de réduction du viologène (à -0,58 V/ECS).

c) Caractérisations du polymère

Après 25 balayages successifs, l'électrode ITO est retirée de la solution. Le polymère formé à la surface de l'électrode apparaît sous la forme d'un dépôt brun. L'électrode est ensuite lavée dans de l'acétonitrile (CH_3CN) dans le but d'éliminer l'électrolyte support ($TEAPF_6$). La morphologie du polymère est alors analysée par microscopie à force atomique (AFM) (Figure 8. 8). Le polymère électrodéposé sur ITO apparaît « embobiné » sous la forme de petites pelotes de diamètre entre 80 et 100 nm, soit 400 à 500 fois plus large que le diamètre de la ZnOEP (19 Å).⁸

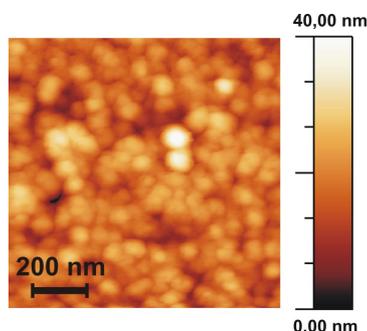


Figure 8. 8. Image AFM du polymère sur ITO.

Le polymère a ensuite été étudié par spectroscopie d'absorption UV-visible et de fluorescence. Le spectre d'absorption du polymère déposé sur ITO (Figure 8. 9. A, spectre bleu) fait apparaître un élargissement considérable de la bande de Soret et des bandes Q des porphyrines (largeur à mi-hauteur multipliée par 10 environ), ainsi qu'un déplacement bathochrome (d'environ 75 nm) de ces bandes, comparés au spectre de la porphyrine seule en solution. Ces deux observations peuvent être attribuées à des interactions entre les cycles porphyriniques au sein du polymère.⁹ Par ailleurs, les substitutions multiples effectuées sur

une porphyrine déjà multi-substituée par les éthyles peuvent entraîner une déformation du macrocycle qui peut également contribuer à l'élargissement des bandes ainsi qu'à leur déplacement bathochrome.⁵ Enfin, l'effet électroattracteur des substituants bipyridinium et des espaceurs viologènes sur les porphyrines peut aussi contribuer au déplacement bathochrome des bandes d'absorption.⁴

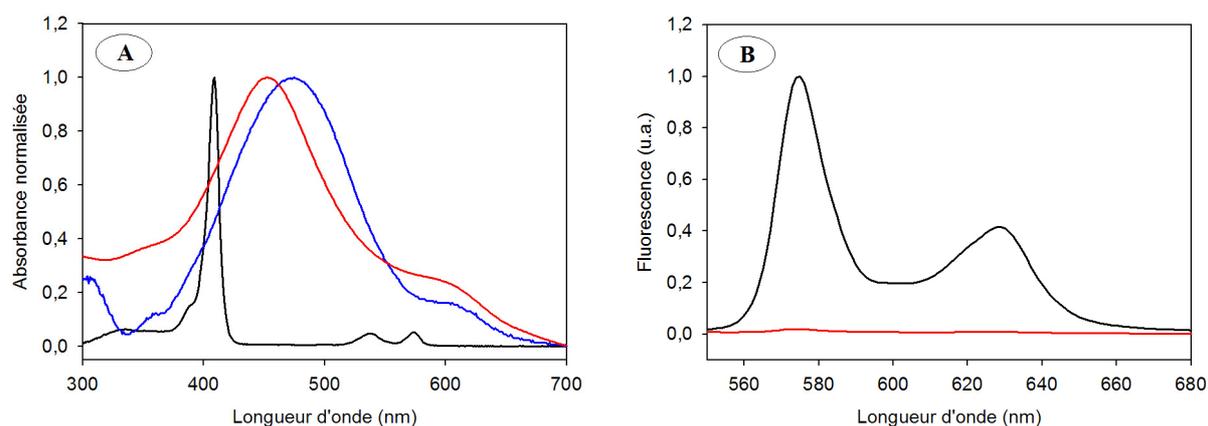


Figure 8. 9. A) Spectre d'absorption UV-visible normalisé du polymère (—) déposé sur électrode ITO et (—) en solution dans le DMF, comparés à (—) celui de la ZnOEP en solution dans le DMF. B) Spectre de fluorescence du polymère en solution dans le DMF comparé à (—) celui de la ZnOEP dans le DMF. $\lambda_{exc} = 420$ nm.

Le polymère peut ensuite être « décollé » de l'électrode par dissolution dans du *N,N*-diméthylformamide (DMF). Le spectre d'absorption du polymère en solution (Figure 8. 9. A, spectre rouge) présente un déplacement bathochrome moindre que celui du polymère déposé sur ITO. Ceci peut s'expliquer par une diminution des interactions entre cycles porphyriniques lorsque le polymère est en solution par rapport au cas où il est « supporté » sur l'électrode, du fait d'un « dépliage », au moins partiel, des chaînes de polymère.

Quant au spectre d'émission du polymère en solution (Figure 8. 9. B), celui-ci montre que la fluorescence des porphyrines y est fortement piégée.

2) Polymérisation de la ZnOEP en présence d'autres ponts espaceurs

Afin de tester la validité et les limites de cette nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines, d'autres ponts espaceurs du type Nu-Nu ont été utilisés. En effet, toute molécule possédant deux sites nucléophiles peut servir *a priori* de pont espaceur.

a) Utilisation de ponts espaceurs dérivés de la 4,4'-bipyridine

Le choix s'est porté tout d'abord sur trois autres composés de type bipyridine, mais dont la conjugaison entre les deux cycles est modulée par la nature de la chaîne les séparant. Ainsi, le 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (noté bpe), le *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (noté tbpe) et le 4,4'-azobispyridine (noté azpy) ont été utilisés à la place de l'espaceur bpy (Figure 8. 10).

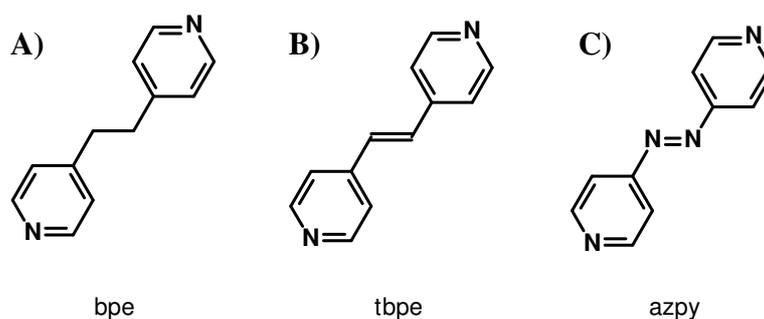


Figure 8. 10. Bases de Lewis utilisées dans cette partie pour effectuer l'électropolymérisation de la ZnOEP : **A)** le 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (bpe), **B)** le *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (tbpe) et **C)** le 4,4'-azobispyridine (azpy).

Dans le cas des espaceurs bpe et tbpe, les électropolymérisations ont été menées comme pour bpy, en effectuant 25 cycles en balayant à la fois dans le domaine anodique et le domaine cathodique (Figure 8. 11).

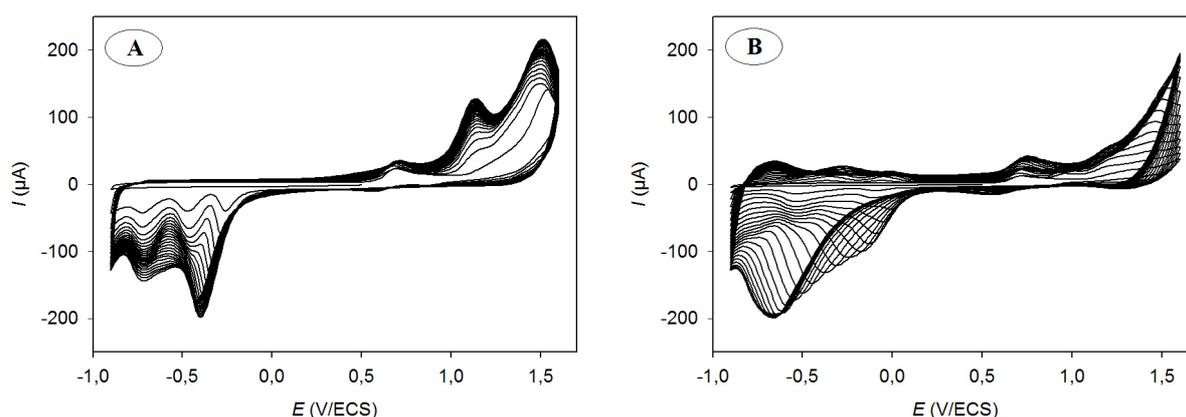


Figure 8. 11. Voltampérogrammes cycliques obtenus durant l'électropolymérisation de la ZnOEP ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹) en présence de 1 équivalent **A)** de bpe et **B)** de tbpe en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂ en présence de TEAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. $\nu = 200$ mV.s⁻¹ ; électrode : ITO.

Comme précédemment, les voltampérogrammes sont caractéristiques d'une électropolymérisation. Cependant, contrairement à ceux obtenus dans le cas de bpy, les

vagues dans le domaine cathodique pour les polymères à base de bpe et tbpe sont cette fois irréversibles. Cela peut s'expliquer par une rupture de la conjugaison entre les deux cycles pyridiniques entraînant une plus forte réactivité des radicaux pyridyles formés au cours des balayages en réduction.¹²⁻¹⁴

Alors que les trois espaceurs précédents bpy, bpe et tbpe sont non électroactifs dans le domaine cathodique, le quatrième espaceur envisagé, azpy, présente une vague quasi réversible à -0,89 V/ECS et une vague plutôt irréversible à -1,25 V/ECS (Figure 8. 12. A). Afin de ne pas être gênés par ces réductions successives de azpy libre, les balayages itératifs conduisant à l'électropolymérisation ont été effectués uniquement en oxydation (Figure 8. 12. B).

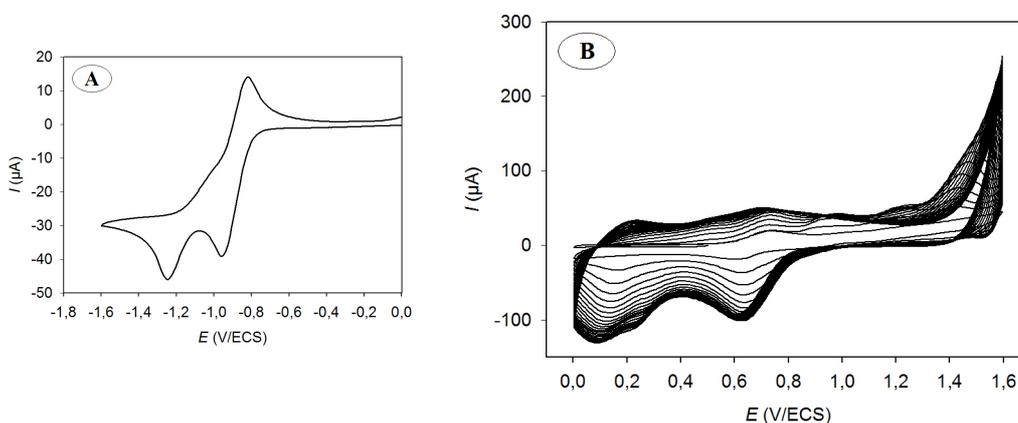


Figure 8. 12. Voltampérogrammes cycliques obtenus durant l'électropolymérisation de la ZnOEP ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹) en présence de 1 équivalent de azpy en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂ en présence de TEAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. $\nu = 200$ mV.s⁻¹ ; électrode : ITO.

Ces trois nouveaux polymères ont également été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible et AFM. Comme précédemment, les spectres d'absorption font apparaître un élargissement ainsi qu'un déplacement bathochrome de la bande de Soret et des bandes Q. Quant à l'étude des polymères par AFM, leur surface apparaît toujours sous la forme de petites pelotes.

b) Utilisation de ponts espaceurs possédant d'autres sites nucléophiles azotés

D'autres espaceurs possédant deux sites nucléophiles azotés mais autres que des pyridines ont ensuite été utilisés. Le choix s'est porté sur la pyrazine et le 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (noté DABCO) (Figure 8. 13).

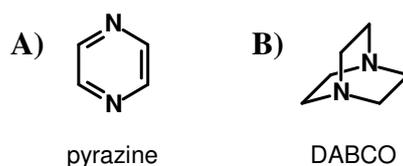


Figure 8. 13. Bases de Lewis testées dans cette partie pour effectuer l'électropolymérisation de la ZnOEP : **A)** la pyrazine et **B)** le 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

Cependant, quel que soit l'espaceur utilisé, aucune évolution du voltampérogramme n'est perceptible durant les balayages itératifs, montrant l'absence de polymérisation. Des tests ont également été effectués en modifiant les concentrations en porphyrine et en nucléophile, ou encore en diminuant la vitesse de balayage. Mais là encore, la polymérisation n'est pas possible.

Dans le cas de la pyrazine, cette absence de polymérisation pourrait s'expliquer par une diminution du caractère nucléophile du deuxième azote après que le premier ait réagi par substitution nucléophile en position *méso* de la porphyrine, et ce du fait d'une plus forte conjugaison entre les deux azotes. Concernant le cas du DABCO, il est à noter que celui-ci s'oxyde, en une vague quasi réversible à 0,82 V/ECS, ce qui peut également entraîner une diminution de son caractère nucléophile.

II. Obtention de copolymères POM-porphyrines par voie électrochimique

Les études préliminaires précédentes ont ainsi permis de voir que seuls les composés possédant deux groupes pyridyles pouvaient servir de lien entre les porphyrines au sein des polymères. Or l'équipe de B. Hasenknopf de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) a pu greffer sur un POM de type Anderson deux groupes pyridyles via des groupes TRIS, ce qui a conduit à l'obtention du composé $TBA_3[py-CONH-C(CH_2O)_3-MnMo_6O_{18}-(OCH_2)_3C-NHCO-py]$ (noté $py-\{MnMo_6\}-py$). Nous avons donc envisagé l'utilisation de ce POM pour essayer de former un copolymère de type POM-porphyrines (Figure 8. 14).

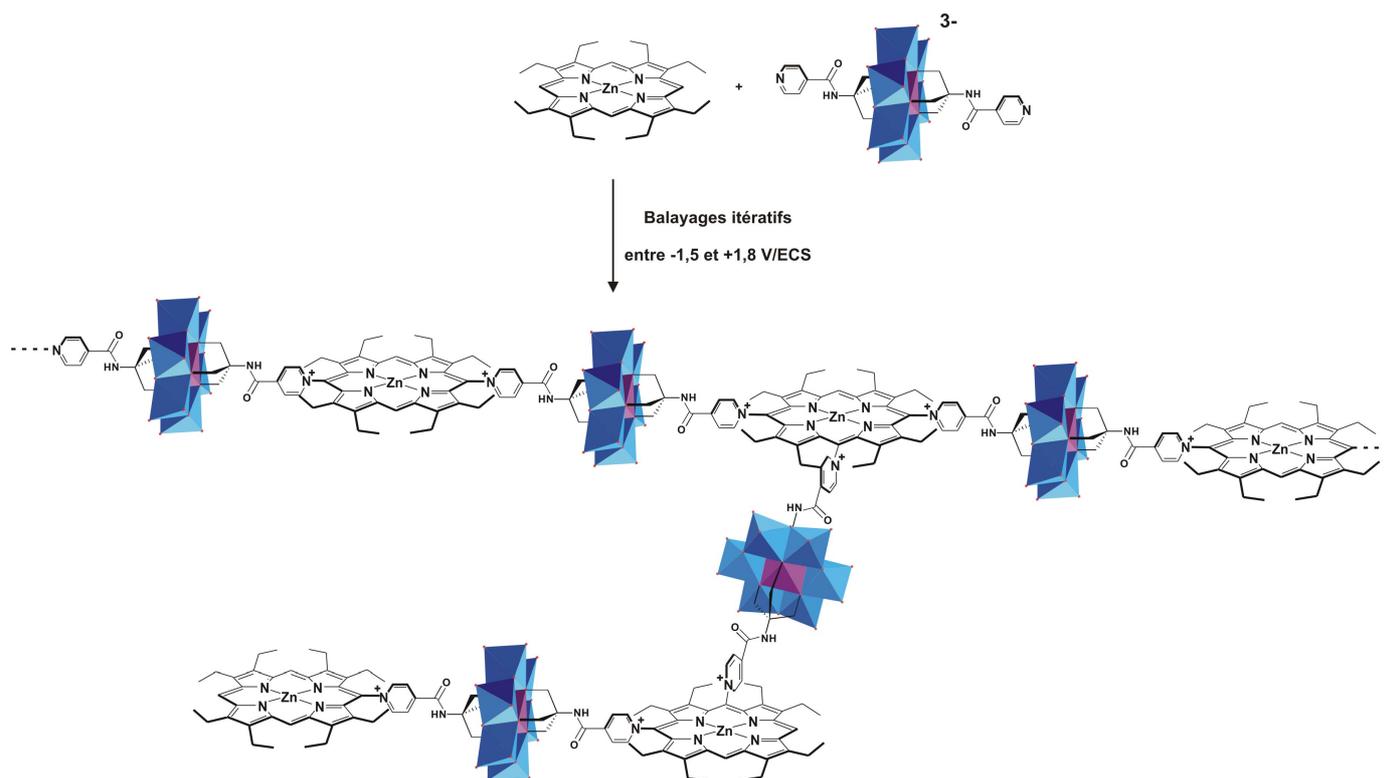


Figure 8. 14. Électropolymérisation de la ZnOEP en présence du composé py-{MnMo₆}-py.

1) Polymérisation de la ZnOEP en présence du POM py-{MnMo₆}-py

a) *Suivi électrochimique de la polymérisation*

L'électropolymérisation est menée en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₃CN (7/3) en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹ dans lequel sont ajoutés les deux monomères, ZnOEP et py-{MnMo₆}-py, en concentration égale (2,5 × 10⁻⁴ mol.L⁻¹). Des balayages itératifs par voltampérométrie cyclique entre -1,5 et 1,8 V/ECS sont ensuite effectués sur électrode ITO. Un voltampérogramme caractéristique est représenté Figure 8. 15. L'augmentation du courant au cours des cycles successifs caractérise comme auparavant la formation d'un polymère conducteur sur l'électrode.

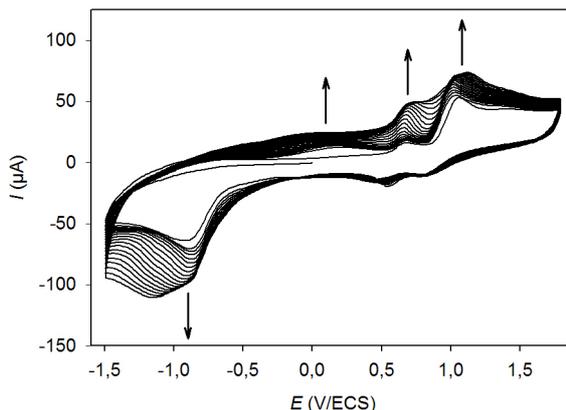


Figure 8. 15. Voltampérogrammes cycliques obtenus durant l'électropolymérisation de la ZnOEP ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de 1 équivalent de py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py en milieu 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (7/3) en présence de TBAPF₆ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\nu = 200 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : ITO.

Durant le premier cycle, aucune vague n'est visible dans le domaine cathodique, ce qui est surprenant dans la mesure où il a été montré que l'ion Mn^{III} du composé py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py se réduisait de manière réversible et rapide à $-0,59 \text{ V/ECS}$ (sur électrode de carbone).¹⁵ Cependant, de précédents travaux effectués au laboratoire et portant sur l'étude du complexe de coordination entre le composé py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py et la *méso*-tétraphénylporphyrine de ruthénium (Ru(CO)TPP) avaient permis de montrer que dans ce cas, le processus de réduction attribué au couple $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ du POM devenait très lent, avec une disparition quasi totale du signal.¹⁵ Ainsi, il est possible d'envisager dans notre cas un effet identique lié à une complexation axiale des pyridyles du py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py sur le zinc des porphyrines, d'où une disparition du signal attribué au processus redox du POM. Par ailleurs, l'adsorption des porphyrines sur l'électrode peut également être envisagée, ce qui limiterait l'approche du POM lors du transfert électronique.

En ce qui concerne le domaine anodique, deux vagues sont présentes dès le premier cycle. La première, à environ $0,79 \text{ V/ECS}$, est attribuée à la première oxydation de la porphyrine, tandis que la seconde, à environ $1,22 \text{ V/ECS}$, peut être attribuée à la fois à la seconde oxydation de la porphyrine ainsi qu'à l'oxydation de l'ion Mn^{III} en Mn^{IV} du POM.

À partir du deuxième cycle, une vague irréversible apparaît dans le domaine cathodique à environ $-0,95 \text{ V/ECS}$. Celle-ci est attribuée à la réduction des espaceurs, c'est-à-dire des pyridinium qui se situent entre chaque unité POM et porphyrine. De plus, au cours des balayages retours, une vague d'oxydation apparaît à environ $0,25 \text{ V/ECS}$. Ce signal peut être attribué à la réoxydation du dihydrogène adsorbé sur l'électrode qui se forme suite à la

réduction des protons (soit sous forme « libre » H^+ , soit sous forme de pyridinium protonés $-py-H^+$, soit encore sous forme de POM protoné $POM-H^+$) libérés lors de la polymérisation.⁴

b) Caractérisation du copolymère

Dans un premier temps, le polymère a été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible. En comparaison avec le spectre d'absorption de la ZnOEP en solution, celui du polymère déposé sur l'électrode ITO fait apparaître comme attendu un élargissement ainsi qu'un déplacement bathochrome de la bande de Soret et des bandes Q de la porphyrine (Figure 8. 16. A, spectre bleu). Comme précédemment, ces observations peuvent être attribuées aux interactions entre les cycles porphyriniques, à l'effet électroattracteur des pyridinium sur les porphyrines, ainsi qu'à une déformation des macrocycles au sein du polymère. Néanmoins, le spectre obtenu est différent de celui obtenu précédemment pour le polymère formé à partir de la ZnOEP en présence de bpy, dans la mesure où le déplacement bathochrome et l'élargissement sont nettement moindre (Figure 8. 9. A). De plus, pour le copolymère à base de POM, le spectre d'absorption apparaît plus « structuré », puisque les deux bandes Q restent bien discernables. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas de ce polymère, la présence du POM entre chaque macrocycle diminue les interactions entre cycles porphyriniques adjacents.

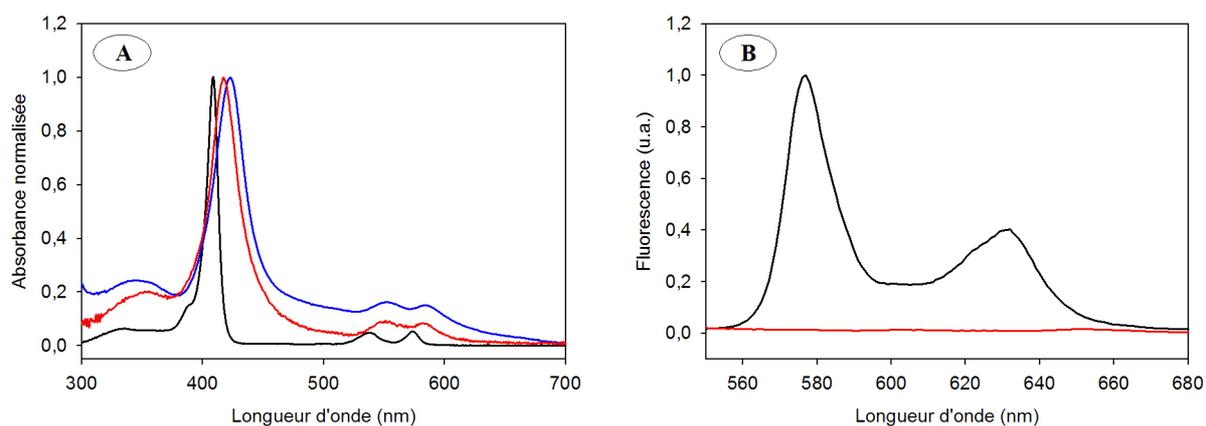


Figure 8. 16. A) Spectre d'absorption UV-visible normalisé du copolymère (—) déposé sur électrode ITO et (—) en solution dans le DMF, comparés à (—) celui de la ZnOEP en solution dans CH_2Cl_2 . B) Spectre de fluorescence du polymère en solution dans le DMF comparé à (—) celui de la ZnOEP dans le DMF. $\lambda_{exc} = 420$ nm.

Après avoir enlevé le polymère de l'électrode par dissolution dans du DMF, le spectre d'absorption de la solution ainsi obtenue (Figure 8. 16. A, spectre rouge) fait à nouveau

apparaître un déplacement bathochrome moindre que celui observé lorsque le polymère était déposé sur ITO. Comme précédemment, cela peut s'expliquer par une diminution des interactions entre cycles porphyriniques lorsque le polymère est en solution.

Concernant le spectre d'émission du polymère, celui-ci fait apparaître un piégeage total de la fluorescence des porphyrines par les POM au sein du polymère (Figure 8. 16. B).

Enfin, la morphologie du polymère déposé sur ITO a été étudiée par AFM (Figure 8. 17). Comme pour les polymères constitués uniquement de porphyrines, le copolymère POM-porphyrines se présente sous la forme de petites pelotes, de diamètre de l'ordre de 40 à 50 nm. La rugosité est estimée, quant à elle, de l'ordre de 9,2 nm (paramètre RMS calculé sur une aire de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

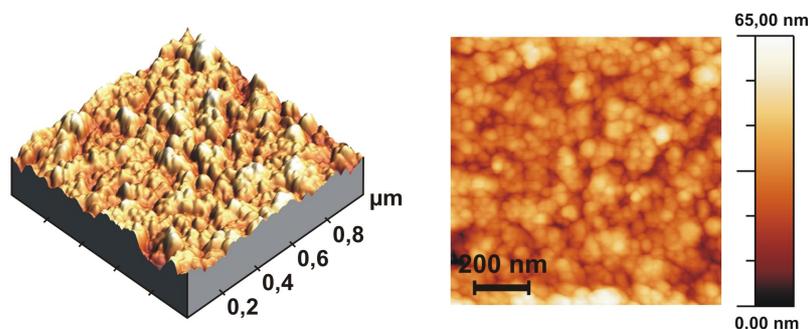


Figure 8. 17. Images AFM (vues 3D et 2D) du copolymère sur ITO.

2) Contrôle de la géométrie du copolymère par emploi de porphyrines substituées

La ZnOEP utilisée précédemment possède quatre positions *méso* substituables, ce qui peut conduire à l'obtention de polymères branchés. Dans le but de mieux contrôler la géométrie des polymères, et notamment obtenir des polymères linéaires, trois porphyrines dérivées de la ZnOEP ont été employées, mais pour lesquelles deux des quatre positions *méso* ont été préalablement protégées par greffage de substituants pyridinium ou chlorure. Ainsi, des électropolymérisations ont été menées avec la 5,15-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc (notée 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺), la 5,10-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc (notée 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺) et enfin la 5,15-dichloro- β -octaéthylporphyrine de zinc (notée 5,15-ZnOEP(Cl)₂) (Figure 8. 18), et toujours avec le même pont espaceur à base de POM.

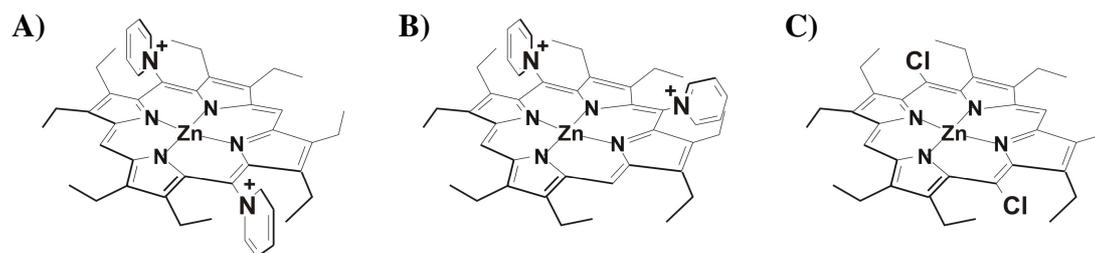


Figure 8. 18. Représentation de **A)** la 5,15-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc ($5,15\text{-ZnOEP}(\text{py})_2^{2+}$), **B)** la 5,10-dipyridinium- β -octaéthylporphyrine de zinc ($5,10\text{-ZnOEP}(\text{py})_2^{2+}$) et **C)** la 5,15-dichloro- β -octaéthylporphyrine de zinc ($5,15\text{-ZnOEP}(\text{Cl})_2$).

Les voltampérogrammes enregistrés au cours des différentes électropolymérisations sont tous similaires : l'augmentation du courant au cours des cycles témoigne de la formation d'un polymère conducteur sur l'électrode.

Les spectres d'absorption des différents polymères ainsi obtenus sont également tous semblables : un élargissement est observé, ainsi qu'un déplacement bathochrome, par rapport aux spectres d'absorption des porphyrines seules en solution.

Concernant l'étude de la morphologie par AFM, les polymères formés à partir des porphyrines $5,10\text{-ZnOEP}(\text{py})_2^{2+}$ et $5,15\text{-ZnOEP}(\text{Cl})_2$ donnent des résultats semblables à celui obtenu avec la ZnOEP (Figure 8. 19. B et C). En effet, les polymères apparaissent également dans ces deux cas sous la forme de petites boules, de diamètre de l'ordre de 40 à 60 nm. La rugosité est estimée de 16,4 et 15,0 respectivement pour les polymères obtenus à partir de la $5,10\text{-ZnOEP}(\text{py})_2^{2+}$ et de la $5,15\text{-ZnOEP}(\text{Cl})_2$. Par contre, la morphologie est très différente pour le polymère obtenu à partir de la $5,15\text{-ZnOEP}(\text{py})_2^{2+}$, puisque cette fois les pelotes semblent être agglomérées entre elles (Figure 8. 19. A). Ainsi, ce polymère se présente sous la forme de gros amas de taille de l'ordre 400 à 600 nm qui sont formés d'une multitude de petites pelotes. La rugosité du film est cette fois plus importante puisqu'elle est estimée à environ 27,2 nm.

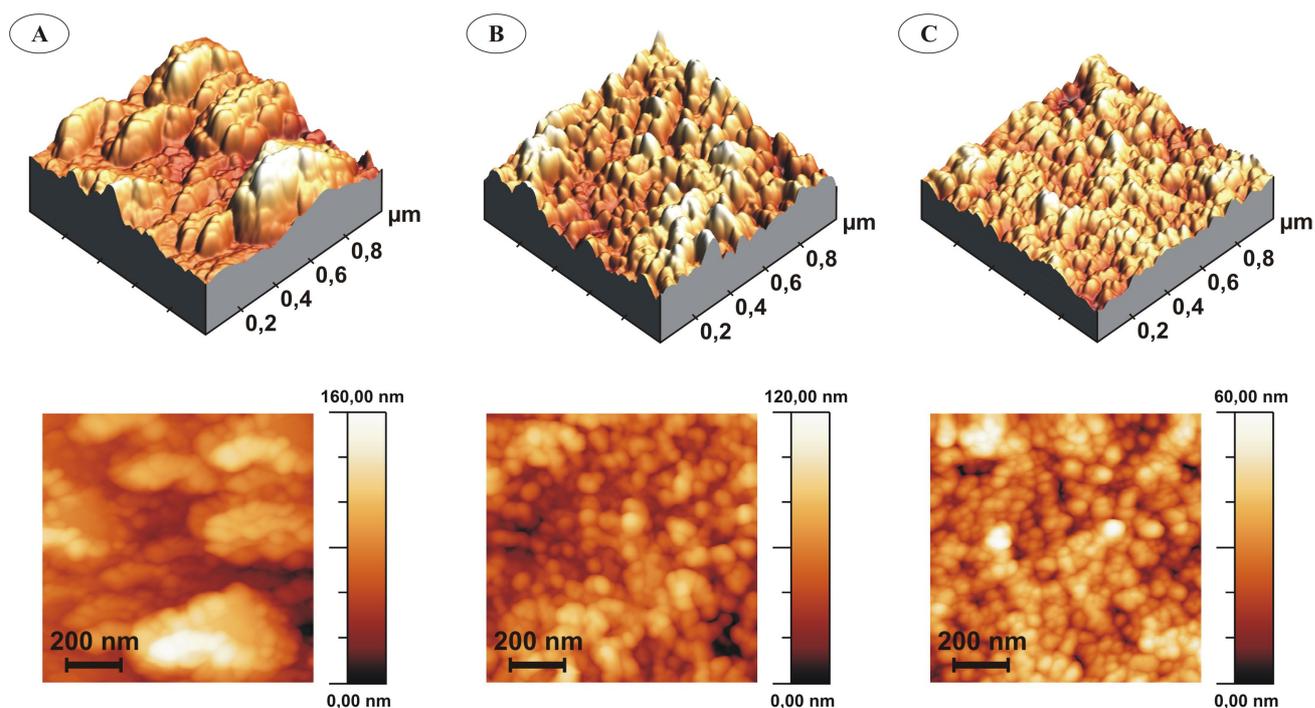


Figure 8. 19. Images AFM (vues 3D et 2D) des copolymères obtenus par électropolymérisation à partir de **A)** la 5,15-ZnOEP(py) $_2^{2+}$, **B)** la 5,10-ZnOEP(py) $_2^{2+}$ et **C)** la 5,15-ZnOEP(Cl) $_2$ en présence du composé py-{MnMo $_6$ }-py.

Cette morphologie différente observée pour le polymère formé à partir de la 5,15-ZnOEP(py) $_2^{2+}$ peut s'expliquer par un couplage entre les pyridinium servant de groupes protecteurs sur la porphyrine et entraînant un regroupement des boules de polymère. En effet, au cours des balayages itératifs dans le domaine cathodique, il se produit la réduction de ces pyridinium conduisant à la formation de radicaux pyridyles, qui peuvent ensuite se coupler entre eux en position *ortho* ou *para* (Figure 8. 20).^{13,14,16}

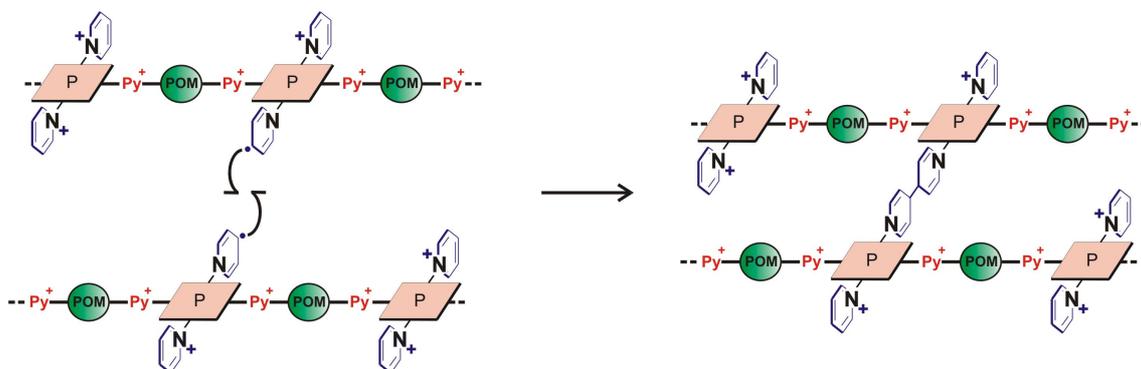


Figure 8. 20. Schéma mécanistique du couplage en position *para* des radicaux pyridyles au sein du copolymère formé entre la 5,15-ZnOEP(py) $_2^{2+}$ et le py-{MnMo $_6$ }-py.

Cependant, dans ce cas, il est difficile de comprendre pourquoi ces agglomérats ne sont observés que pour le polymère formé à partir de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ et non pour celui formé à partir de la 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺. Pour tenter une explication à cela, une étude des propriétés électrochimiques des deux porphyrines a été menée par voltampérométrie cyclique (Tableau 8. 1).

Porphyrine	Potentiels de réduction des pyridinium (V/ECS), et, entre parenthèses, nombre d'électrons échangés
5,15-ZnOEP(py) ₂ ²⁺	-1,10 (2 e ⁻)
5,10-ZnOEP(py) ₂ ²⁺	-0,92 (1 e ⁻) -1,10 (1 e ⁻)

Tableau 8. 1. Potentiels de réduction des pyridinium de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ et de la 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺ déterminés par voltampérométrie cyclique en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₃CN (7/3) en présence de TBAClO₄ à 0,5 mol.L⁻¹. $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : platine.

Dans le domaine cathodique, seule apparaît la réduction des pyridinium, celle du macrocycle s'effectuant en effet à des potentiels trop négatifs. Cependant, pour la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺, une seule vague biélectronique est observée (à -1,10 V/ECS), montrant que les deux pyridinium sont indépendants, tandis que pour la 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺, la réduction des deux pyridinium se fait en deux étapes monoélectroniques successives (à -0,92 et -1,10 V/ECS), caractérisant cette fois une forte interaction entre eux. Ceci a déjà été observé pour la ZnOEP substituée par deux bpy. En effet, la 5,15-ZnOEP(bpy)₂²⁺ présentait aussi une unique vague de réduction tandis que la 5,10-ZnOEP(bpy)₂²⁺ en présentait deux.⁶ Pour la 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺, l'interaction entre les deux pyridinium entraîne donc une délocalisation des radicaux obtenus après réduction, alors que pour la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺, les radicaux sont plus localisés, et par conséquent plus réactifs. Ceci pourrait donc expliquer qu'un couplage soit observé pour le polymère formé à partir de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺, et non pour celui formé à partir de la 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺.

3) Variation des conditions expérimentales de l'électropolymérisation

Afin de vérifier que la morphologie différente observée pour le polymère obtenu à partir de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ peut bien être due au couplage entre les pyridinium réduits, nous avons effectué les électropolymérisations en ne balayant le potentiel que dans le

domaine anodique, c'est-à-dire en effectuant des balayages itératifs entre 0 et 1,8 V/ECS. Dans ce cas, nous évitons la réduction des groupes pyridyles, et les couplages ne peuvent par conséquent plus se produire. La Figure 8. 21 représente les voltampérogrammes obtenus pour l'électropolymérisation de la ZnOEP et de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ effectuée dans ces conditions expérimentales.

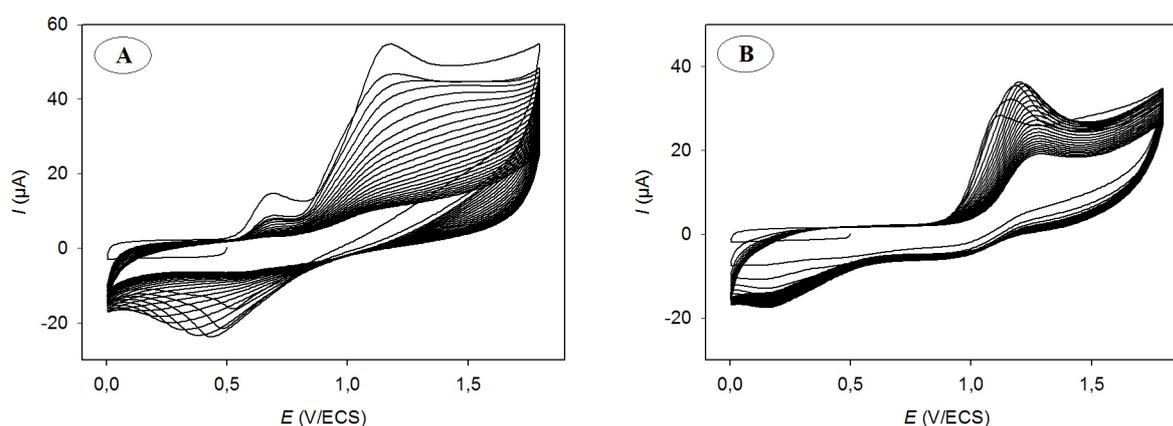


Figure 8. 21. Voltampérogrammes cycliques obtenus durant l'électropolymérisation de **A**) la ZnOEP et **B**) la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de 1 équivalent de py-{MnMo₆}-py en milieu 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₃CN (7/3) en présence de TBAPF₆ à 0,1 mol.L⁻¹. $\nu = 200 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : ITO.

Comme attendue, la vague à 0,25 V/ECS qui avait été attribuée à l'oxydation du dihydrogène n'est plus présente. En effet, dans la mesure où nous n'effectuons pas de balayage dans le domaine cathodique, les protons formés au cours de l'électropolymérisation ne sont plus réduits. Un contrôle par absorption UV-visible a tout de même été effectué pour vérifier que cette accumulation de protons dans la solution n'entraînait pas une démétallation des porphyrines. Sur les spectres d'absorption, deux bandes Q sont toujours présentes, et non quatre, ce qui aurait été caractéristique d'une démétallation des porphyrines (Figure 8. 22).

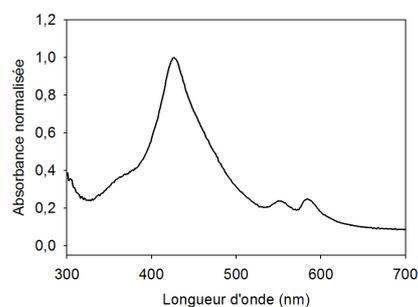


Figure 8. 22. Spectre d'absorption UV-visible normalisé du polymère déposé sur électrode ITO obtenu par balayages itératifs en oxydation seulement à partir de la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ en présence du composé py-{MnMo₆}-py.

Cependant, il est à noter que dans ces conditions expérimentales de polymérisation, les polymères semblent moins conducteurs dans la mesure où le courant diminue à partir d'un certain nombre de balayages successifs. Or, lorsque les balayages sont effectués à la fois dans le domaine anodique et le domaine cathodique comme cela était le cas au début de l'étude présentée dans ce chapitre, le polymère est alternativement oxydé et réduit. Mais il est tout à fait envisageable de supposer que ces oxydations et réductions successives soient partielles et n'affectent pas tout le polymère. Ainsi, des charges partielles apparaissent au sein des polymères, rendant alors possible des transferts de charges dans le polymère, ce qui peut expliquer sa conductivité. Par contre, lorsque les balayages ne sont effectués que dans le domaine anodique, le polymère est constamment à l'état oxydé, donc chargé positivement, rendant ainsi plus difficile sa conductivité. R. W. Murray *et al.* avaient montré un comportement similaire pour un film de polymère à base de pyrroles et avaient observé que sa conductivité variait avec le potentiel imposé, celui-ci modifiant la charge partielle portée par les pyrroles.¹⁷ En effet, selon le potentiel, le polymère est plus ou moins « dopé », c'est-à-dire qu'un nombre plus ou moins important de pyrroles sont oxydés, entraînant la formation de « trous » à l'origine de la conductivité du polymère. Une autre explication pourrait provenir du fait que lorsque le polymère est effectué dans les conditions « classiques », c'est-à-dire en balayant à la fois en oxydation et en réduction, les ions (de l'électrolyte support notamment) diffusent à travers le film dans les deux sens (selon la polarisation de l'électrode), induisant une meilleure réorganisation de celui-ci au fur et à mesure de sa formation, et par conséquent sans doute une meilleure conduction.

L'image AFM obtenue pour le polymère formé à base de 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ présente bien cette fois le même aspect que ceux obtenus pour les trois autres polymères formés dans les conditions « classiques » de polymérisation. En effet, la morphologie de surface se présente sous la forme de petites pelotes de diamètre de l'ordre de 40 à 60 nm, mais qui ne sont plus agrégées entre elles, et la rugosité est plus faible, de l'ordre de 9,2 nm (Figure 8. 23. B). En revanche, aucun changement n'est observé pour les trois autres polymères, formés à partir des porphyrines ZnOEP (Figure 8. 23. B), 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺ et 5,15-ZnOEP(Cl)₂, selon qu'ils soient obtenus par des balayages à la fois en oxydation et en réduction, ou alors par des balayages en oxydation seulement.

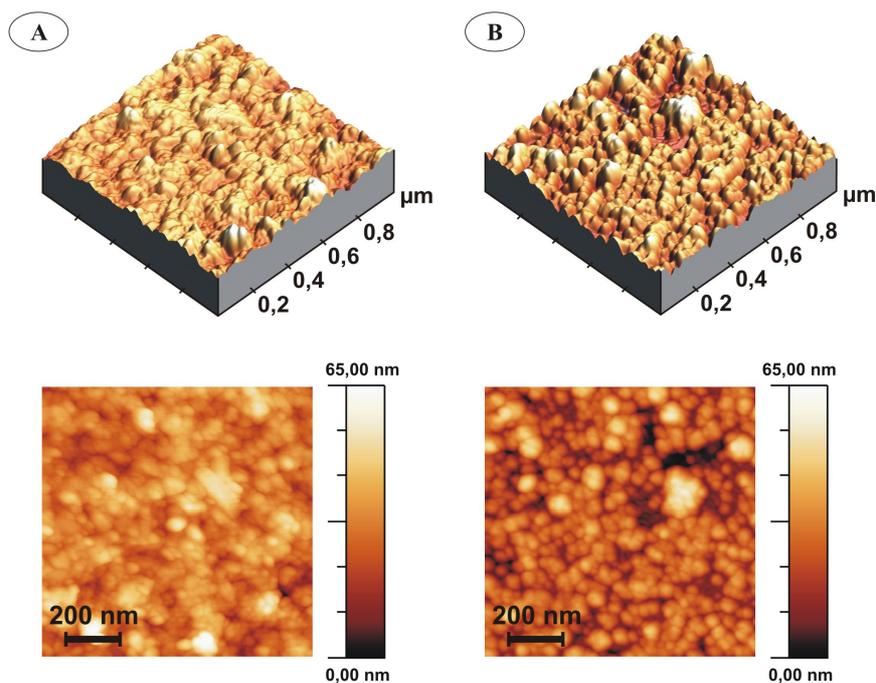


Figure 8. 23. Images AFM (vues 3D et 2D) des copolymères obtenus par électropolymérisation à partir de **A)** la ZnOEP et **B)** la 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ en présence du composé py-{MnMo₆}-py.

III. Utilisation des copolymères POM-porphyrines pour la photoréduction de cations métalliques

La dernière partie de ce travail a consisté à voir si ces copolymères pouvaient être utilisables pour effectuer la photoréduction de cations métalliques.

1) Photoréduction d'ions Ag^I

a) Observations expérimentales

Dans un premier temps, les tests ont été effectués comme auparavant avec des ions Ag⁺. Pour cela, une électrode ITO recouverte du copolymère obtenu par électropolymérisation de la ZnOEP en présence du POM py-{MnMo₆}-py a été placée dans une cellule optique contenant 3 mL d'une solution aqueuse de Ag₂SO₄ à 8,0 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹ en présence de propan-2-ol à 0,13 mol.L⁻¹. L'échantillon a ensuite été placé devant la lampe d'irradiation permettant une illumination dans le visible. Cependant, après 6 h d'irradiation, aucun changement n'a été observé sur les spectres d'absorption, laissant à penser que ce polymère

est inefficace pour la photoréduction des ions Ag^+ . La même expérience a ensuite été effectuée après désoxygénation de l'échantillon, mais là encore, aucune réaction ne semble s'être produite.

Néanmoins, le substrat sur lequel est déposé le polymère peut avoir interféré dans ce cas présent avec le système, empêchant la réaction de se produire. En effet, l'ITO est un semi-conducteur, et il est possible d'envisager que le transfert d'électrons entre les porphyrines excitées et les POM ait été bloqué par un piégeage des électrons par l'ITO lui-même. Ainsi, il serait donc préférable de tester l'activité photocatalytique du polymère lorsque celui-ci est déposé sur un substrat inerte.

Pour cela, après avoir décollé le polymère par lavage de l'électrode avec une goutte de DMF, le résidu est déposé sur une plaque de quartz, puis séché sous une hotte durant une nuit afin de permettre l'évaporation du solvant. Enfin, comme auparavant, la plaque de quartz recouverte de polymère est placée dans une cellule optique contenant 3 mL d'une solution aqueuse de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$. La Figure 8. 24 montre l'évolution du spectre d'absorption de l'échantillon, non désoxygéné, au cours de l'irradiation dans le visible ($\lambda \geq 385 \text{ nm}$).

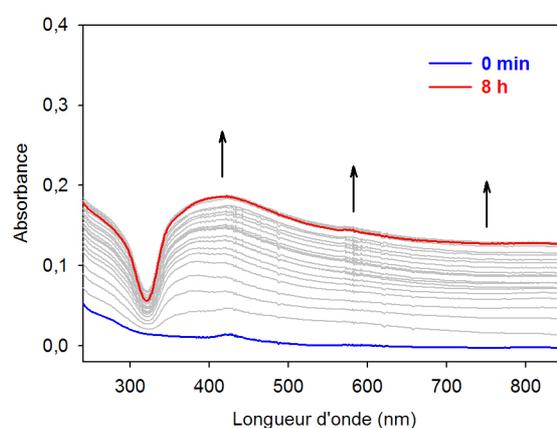


Figure 8. 24. Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée de Ag_2SO_4 à $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte du polymère obtenu par électropolymérisation de la ZnOEP en présence de py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py.

L'augmentation de l'absorbance sur tout le domaine spectral suggère que les ions Ag^+ ont été réduits pour donner de grandes nanoparticules de taille et de forme inhomogènes.¹⁸ Par ailleurs, la solution se colore en jaune pâle.

Après 8 h d'irradiation, le spectre n'évolue plus, indiquant la fin de la réaction. Par ailleurs, aucune évolution du spectre n'a également été observée durant les 5 jours qui ont suivi l'expérience, montrant que les nanoparticules d'argent formées sont stables dans le temps.

Les clichés de microscopie électronique en transmission de l'échantillon après arrêt de l'irradiation confirment la formation de nanoparticules d'argent. Comme dans le cas des systèmes multicouches présentés dans le chapitre précédent, de longs fils d'argent ont été obtenus, d'épaisseur entre 30 et 50 nm et de longueur entre 1 et 5 μm (Figure 8. 25. A et B). Cependant, les nanoparticules présentent une distribution plus variée de formes, puisqu'il y a également quelques particules sphériques ou plus oblongues, mais surtout de nombreuses nanoplaques d'argent triangulaires (Figure 8. 25. A et C). Ces nanoplaques présentent par ailleurs de nombreuses franges contrastées.

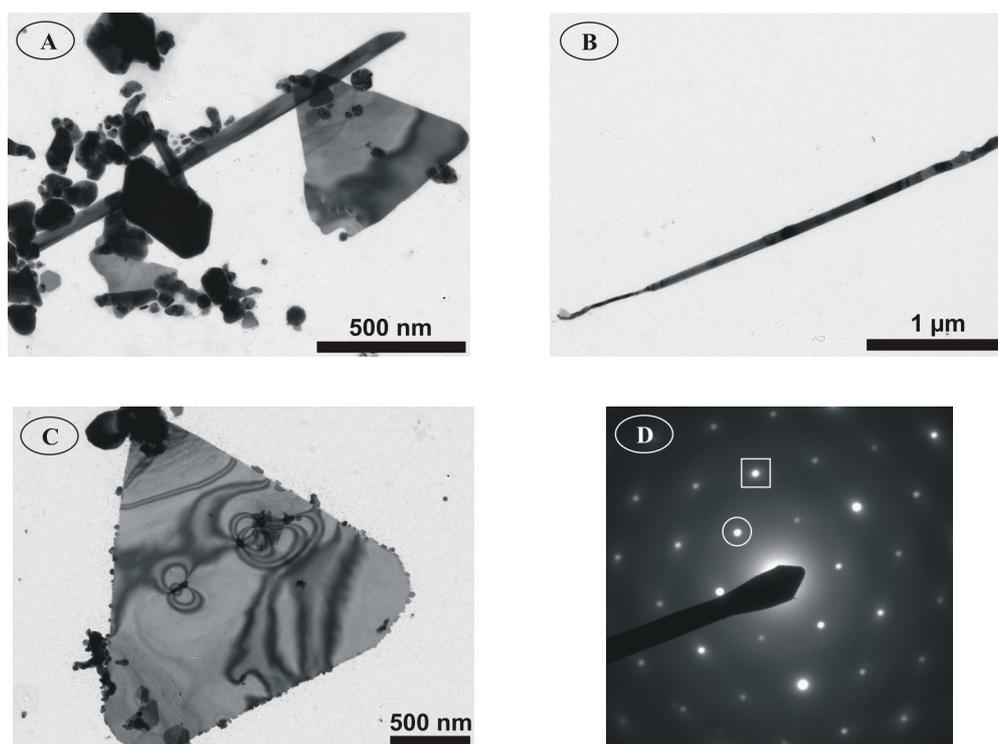


Figure 8. 25. A), B) et C) Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent formées. D) Cliché de diffraction électronique enregistré sur une section du nanotriangle du cliché C.

Les clichés de diffraction électronique ont permis de montrer que les nanoplaques cristallisaient de manière monocristalline comme le suggère la symétrie hexagonale de ces clichés (Figure 8. 25. D). Les taches peuvent être indexées par les plans d'un réseau de type cubique faces centrées (cfc) et les nanoplaques présentent les faces $\{111\}$. La première série

de taches (rond blanc sur le cliché) peut être indexée par les diffractions formellement interdites des plans $\frac{1}{3}\{422\}$ avec une distance interstitielle de 2,48 Å ($3 \times 0,8341 = 2,5023$ Å d'après les données du fichier PDF n° 04-0783 du JCPDS-ICDD relatif à la structure cfc de l'argent). La présence de ces plans, normalement absents dans un réseau cfc parfait, peut s'expliquer par des défauts de cristallisation au cours de la formation des plaques d'argent.¹⁹ Ces défauts de cristallisation pourraient être dus à des courbures des plaques, ce qui pourraient également expliquer la présence des franges contrastées observées sur les clichés de microscopie électronique.²⁰ La deuxième série de taches (carré blanc sur le cliché) peut ensuite être indexée par les diffractions de Bragg des plans $\{220\}$, avec une distance interstitielle de 1,44 Å, donc également en accord avec les données du JCPDS-ICDD (1,445 Å). Ces indexations sont concordantes avec celles reportées habituellement dans la littérature pour des nanoplaques d'argent.^{21,22}

Les trois autres polymères, obtenus à partir des porphyrines 5,10-ZnOEP(py)₂²⁺, 5,15-ZnOEP(py)₂²⁺ et 5,15-ZnOEP(Cl)₂, ont également été testés, et ont tous conduit à des résultats similaires.

b) Discussion

Afin d'expliquer les formes obtenues pour diverses nanoparticules métalliques, plusieurs travaux publiés dans la littérature font appel aux différences d'énergie surfacique γ que possèdent les trois surfaces $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ d'un agrégat d'argent qui cristallise selon un réseau de type cfc. En effet, $\gamma\{110\} > \gamma\{100\} > \gamma\{111\}$.²³ Les agrégats d'argent auront alors tendance à croître de manière à minimiser l'énergie. Or nous pouvons supposer qu'au début de leur formation, lorsque les agrégats d'argent ne sont encore constitués que de quelques atomes, ils vont se former selon l'une des faces de manière aléatoire sur le polymère. Mais la croissance de la nanoparticule va ensuite fortement dépendre de cette face initiale de cristallisation. Si le petit agrégat initial cristallise selon une face $\{111\}$, donc une face d'énergie surfacique minimale, la croissance en plaque sur le polymère sera favorisée. Elle se fera en conséquence selon les directions $\langle 110 \rangle$ entraînant la formation anisotrope de nanoplaques de surface $\{111\}$ et de symétrie d'ordre trois, donc de forme triangulaire voire triangulaire tronquée.²⁴⁻²⁷ Si au contraire l'agrégat initial cristallise selon une face $\{110\}$, donc une face d'énergie maximale, la croissance sur le polymère sera défavorisée. Dans ce cas, la nanoparticule aura plutôt tendance à croître dans la direction perpendiculaire au plan

{110}, c'est-à-dire selon la direction $\langle 110 \rangle$, et conduisant par conséquent à l'obtention de nanofils.²³

2) Photoréduction d'ions Au^{III}

De manière similaire, les polymères ont été testés pour la photoréduction d'ions Au^{III} . La Figure 8. 26 montre les spectres d'absorption obtenus durant l'illumination dans le visible d'une solution aqueuse en milieu aéré de HAuCl_4 à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle a été placée une plaque de quartz recouverte du polymère obtenu à partir de la ZnOEP et de POM py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py.

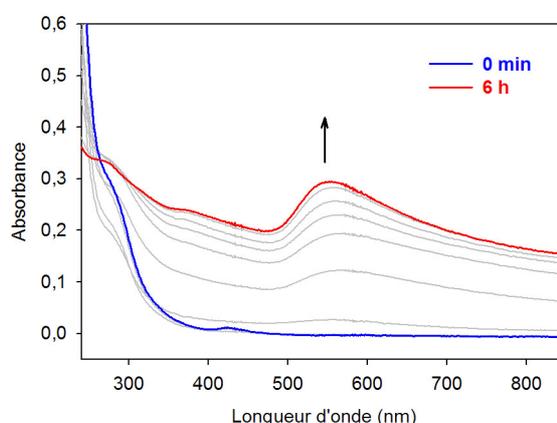


Figure 8. 26. Spectres d'absorption UV-visible au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse aérée de HAuCl_4 à $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de propan-2-ol à $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$, et dans laquelle est placée une plaque de quartz recouverte du polymère obtenu par électropolymérisation de la ZnOEP en présence de py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py.

L'apparition d'une bande de plasmon vers 550 nm est la preuve de la formation de nanoparticules d'or dans la solution. Celles-ci ont également été mises en évidence par microscopie électronique en transmission (Figure 8. 27. A). Les clichés montrent la formation de nanoplaques d'or. Ces nanoplaques sont monocristallines et présentent la face {111} d'un réseau cfc, comme en témoigne la symétrie hexagonale des clichés de diffraction électronique (Figure 8. 27. B).

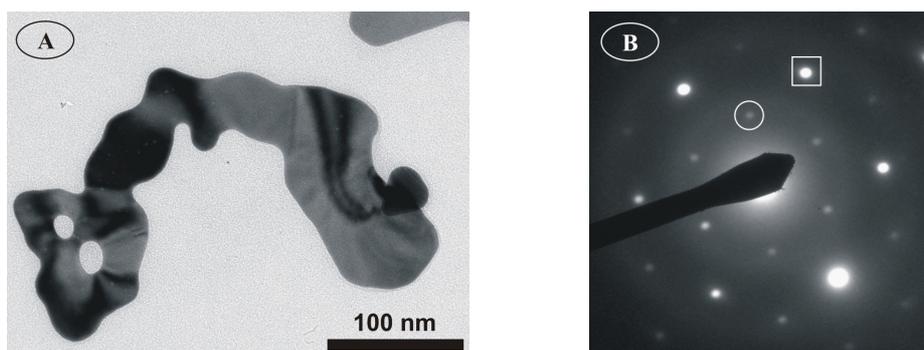


Figure 8. 27. A) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoplaques d'or formées. B) Cliché de diffraction électronique enregistré sur une section de la nanoplaque du cliché A.

Comme pour les nanotriangles d'argent, la première série de taches (tache entourée d'un rond blanc) du cliché de diffraction électronique peut être indexée par les diffractions formellement interdites des plans $\frac{1}{3}\{422\}$ avec une distance interstitielle de $2,44 \text{ \AA}$ ($3 \times 0,8325 = 2,4975 \text{ \AA}$ d'après les données du fichier PDF n° 04-0784 du JCPDS-ICDD relatif à la structure cfc de l'or). Là encore, la présence de ces plans, normalement absents dans un réseau cfc parfait, peut s'expliquer par des défauts de cristallisation. La deuxième série de taches (tache entourée d'un carré blanc) peut ensuite être indexée par les diffractions des plans $\{220\}$, avec une distance interstitielle de $1,42 \text{ \AA}$, ce qui est également concordant avec les données du JCPDS-ICDD ($1,442 \text{ \AA}$).

Conclusion

Les travaux initiés par A. Giraudeau du Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de l'Institut de Chimie de Strasbourg nous ont permis de mettre au point une nouvelle méthode d'électropolymérisation de porphyrines du type β -octaéthylporphyrine en présence de divers nucléophiles du type bipyridine servant de ponts espaceurs entre les cycles porphyriniques. Cette nouvelle technique d'électropolymérisation permet l'utilisation directe de porphyrines commerciales, ce qui n'était pas le cas pour la précédente méthode publiée par A. Giraudeau pour laquelle il était nécessaire au préalable de greffer des groupes nucléophiles sur une ou plusieurs positions *méso* des porphyrines.⁸⁻¹⁰ De ce fait, cette nouvelle voie de polymérisation de porphyrines permet également de varier plus facilement la nature du pont espaceur séparant les cycles porphyriniques. Ceci nous a en effet

permis l'obtention de copolymères à base de ZnOEP et d'un POM substitué par deux groupes pyridyles.

Ces copolymères ont montré une efficacité photocatalytique pour la réduction d'ions Ag^{I} . En effet, des nanofils et des nanoplaques triangulaires d'argent ont été obtenus. Les nanoplaques d'argent formées ont par ailleurs une structure monocristalline. Si les structures des nanoparticules d'argent synthétisées sont intéressantes, il serait néanmoins préférable de pouvoir mettre au point une méthode permettant d'obtenir une distribution en forme plus homogène des nanoparticules formées, c'est-à-dire soit uniquement des nanoplaques monocristallines, soit uniquement des nanofils. Dans la discussion mécanistique, nous avons envisagé que c'est la façon dont cristallisent les premiers agrégats d'argent métallique qui va influencer par la suite la géométrie des nanoparticules formées. Ces petits agrégats initiaux cristallisent sans doute aléatoirement sur une ou une autre face cristallographique. Or les dépôts de polymère sur les plaques de quartz ont été faits uniquement par « *drop coating* », c'est-à-dire en déposant simplement quelques gouttes d'une solution de polymère sur le support en quartz. Il serait alors intéressant d'envisager des moyens pour contrôler ce dépôt. Par exemple, des dépôts par « *spin coating* » peuvent être effectués dans le but d'essayer d'homogénéiser la surface, et donc de favoriser peut-être une forme de cristallisation de l'argent plutôt qu'une autre. Des premiers tests de déposition de polymère ont également été effectués en procédant par la technique dite de Langmuir-Schaefer inverse, dans le but d'obtenir des monocouches de polymère. Ces premiers essais ont donné des résultats prometteurs. En effet, une étude par AFM de ces monocouches a conduit à l'observation de structures originales puisque le polymère apparaît agencé sous la forme de disques de diamètre de l'ordre de 0,5 à 2 μm et de hauteur de l'ordre de 8 à 12 nm (Figure 8. 28). L'utilisation de ces structures de polymère pourrait peut-être conduire à la formation de nanoparticules présentant la forme de disques, éventuellement monocristallins.

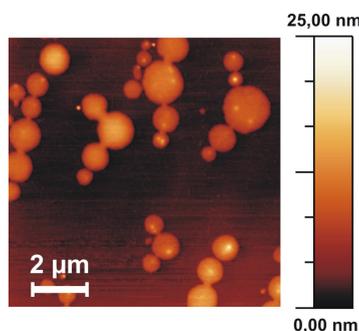


Figure 8. 28. Image AFM d'une monocouche de copolymère, formé à partir de la ZnOEP et du POM py- $\{\text{MnMo}_6\}$ -py, obtenue par la technique de Langmuir-Schaefer inverse.

Références bibliographiques relatives au chapitre 8

1. El Kahef, L.; El Meray, M.; Gross, M.; Giraudeau, A., Electrochemical synthesis of β -pyridinium zinc tetraphenylporphyrin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 8, 621-622.
2. El Kahef, L.; Gross, M.; Giraudeau, A., β -substitutions on meso-tetraphenylporphyrin by direct electrochemical oxidation in the presence of nucleophiles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 14, 963.
3. Giraudeau, A.; El Kahef, L., β -substitution de la méso-tétraphénylporphyrine de zinc par voie électrochimique. *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1161-1165.
4. Giraudeau, A.; Ruhlmann, L.; El-Kahef, L.; Gross, M., Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (12), 2969-2979.
5. Giraudeau, A.; Lobstein, S.; Ruhlmann, L.; Melamed, D.; Barkigia, K. M.; Fajer, J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyridiniumyl- β -octaethylporphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 793-797.
6. Ruhlmann, L. Couplage anodique de porphyrines : nouvelle méthodologie pour l'obtention de multiporphyrines. Thèse à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1997.
7. Ruhlmann, L.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A., An electrosynthetic path toward pentaporphyrins. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, (4), 1352-1355.
8. Ruhlmann, L.; Schulz, A.; Giraudeau, A.; Messerschmidt, C.; Fuhrhop, J.-H., A polycationic zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen wire. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, (28), 6664-6667.
9. Ruhlmann, L.; Hao, J.; Ping, Z.; Giraudeau, A., Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 621, 22-30.
10. Hao, J.; Giraudeau, A.; Ping, Z.; Ruhlmann, L., Supramolecular assemblies obtained by large counteranion incorporation in a well-oriented polycationic copolymer. *Langmuir* **2008**, 24, (5), 1600-1603.
11. Giraudeau, A.; Callot, H. J.; Gross, M., Effects of electron-withdrawing substituents on the electrochemical oxidation of porphyrins. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, (1), 201-206.
12. Volke, J.; Dunsch, L.; Volkeová, V.; Petr, A.; Urban, J., Comproportionation in the reduction of pyridinium derivatives - a combined ESR and electrochemical study. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, (12), 1771-1780.
13. Carelli, V.; Liberatore, F.; Casini, A.; Tortorella, S.; Scipione, L.; Renzo, B. D., On the regio- and stereoselectivity of pyridinyl radical dimerization. *New J. Chem.* **1998**, 999-1004.
14. Carelli, V.; Liberatore, F.; Tortorella, S.; Rienzo, B. D.; Scipione, L., Structure of the dimers arising from one-electron electrochemical reduction of pyridinium salts 3,5-disubstituted with electron-withdrawing groups. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 1, 542-547.
15. Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433-3441.
16. Brisach-Wittmeyer, A.; Lobstein, S.; Gross, M.; Giraudeau, A., Electrochemical reduction of 1-(meso-tetraphenylporphyrin)-pyridinium cations. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 576, 129-137.
17. Feldman, B. J.; Burgmayer, P.; Murray, R. W., The potential dependence of electrical conductivity and chemical charge storage of poly(pyrrole) films on electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, (4), 872-878.
18. Lampre, I.; Pernot, P.; Mostafavi, M., Spectral properties and redox potentials of silver atoms complexed by chloride ions in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, (26), 6233-6239.
19. Germain, V.; Li, J.; Ingert, D.; Wang, Z. L.; Pileni, M. P., Stacking faults in formation of silver nanodisks. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (34), 8717-8720.
20. Rodríguez-González, B.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M., Bending contours in silver nanoprisms. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (24), 11796-11799.
21. Jin, R.; Cao, Y.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G., Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* **2001**, 294, 1901-1903.
22. Sun, Y.; Xia, Y., Triangular nanoplates of silver: synthesis, characterization, and use as sacrificial templates for generating triangular nanorings of gold. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (9), 695-699.
23. Tung, H.-T.; Chen, I.-G.; Song, J.-M.; Yen, C.-W., Thermally assisted photoreduction of vertical silver nanowires. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2386-2391.
24. Kan, C.; Zhu, X.; Wang, G., Single-crystalline gold microplates: synthesis, characterization, and thermal stability. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 4651-4656.
25. Li, C.; Cai, W.; Cao, B.; Sun, F.; Li, Y.; Kan, C.; Zhang, L., Mass synthesis of large, single-crystal Au nanosheets based on a polyol process. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 83-90.
26. Wei, D.; Qian, W.; Shi, Y.; Ding, S.; Xia, Y., Mass synthesis of single-crystal gold nanosheets based on chitosan. *Carbohydr. Res.* **2007**, 342, 2494-2499.

27. Wang, Z.; Yuan, J.; Zhou, M.; Niu, L.; Ivaska, A., Synthesis, characterization and mechanism of cetyltrimethylammonium bromide bilayer-encapsulated gold nanosheets and nanocrystals. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 6289-6293.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce travail a consisté en la formation et l'étude physico-chimique ainsi que photocatalytique de plusieurs systèmes hybrides organique-inorganique à base de porphyrines et de POM, soit en solution, soit supportés. Les tests photocatalytiques ont été principalement menés sur la réaction modèle de réduction des ions Ag^+ .

Les premiers systèmes POM-porphyrine(s) envisagés ont été des complexes électrostatiques formés entre les POM sandwichs de type Dawson $\beta\beta\text{-}\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et $\alpha\alpha\text{-}\{\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et les porphyrines tétracationiques ZnTMePyP^{4+} et $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$. Une étude par absorption UV-visible et fluorescence a permis de montrer qu'il se formait des complexes globalement neutres, et dont les constantes de formation sont très fortes. Une étude par absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde a également permis de mettre en évidence un important piégeage de l'état triplet T_1 des porphyrines au sein de ces complexes. Concernant les tests photocatalytiques, les études en milieu anaérobie de la photoréduction d'ions Ag^+ ont donné de bons résultats, puisque nous avons pu ainsi former des agrégats d'argent stables dans le temps, et que les porphyrines se sont révélées être stables durant l'irradiation lumineuse. Un mécanisme expliquant la formation de ces nanoparticules d'argent a été proposé. Après excitation par de la lumière visible, les porphyrines excitées, fortement oxydantes, cèdent des électrons au POM qui ainsi se réduit. La régénération des porphyrines s'effectue par réaction avec un donneur sacrificiel d'électron, le propan-2-ol, qui s'oxyde en radical alcool. Ce radical alcool permet par ailleurs d'initier la réduction des agrégats d'argent. Lorsque ceux-ci ont atteint une taille suffisamment importante, le POM réduit peut également intervenir dans le processus de croissance de ces agrégats métalliques. Dans le but de limiter les contraintes expérimentales, les tests photocatalytiques ont également été menés en conditions aérobies. Cependant, dans ce cas, une dégradation des porphyrines a été observée.

Deux autres systèmes ont été étudiés en vue d'applications en catalyse homogène. Tout d'abord, des complexes de coordination entre des POM de type Keggin substitués par des métaux de transition ($\{\text{NiSiW}_{11}\}$ et $\{\text{CoSiW}_{11}\}$) et des porphyrines sur lesquelles a été greffé un groupe pyridyle ($\text{H}_2\text{T}_3\text{PyP}$) ont été étudiés, notamment par fluorescence stationnaire et résolue en temps, ainsi que par RMN du ^1H . Deux composés covalents ($\text{ZnTPP}-\{\text{MnMo}_6\}-\text{ZnTPP}$ et $\text{ZnTPP}-\{\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\}$) synthétisés préalablement par l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) ont également été étudiés par électrochimie et photochimie. Cependant, ces deux types d'assemblages POM-porphyrine(s), formés par liaisons datives ou covalentes, ne se sont pas montrés efficaces pour la photoréduction d'ions Ag^+ .

Puisque seuls les complexes électrostatiques ont permis l'obtention de nanoparticules d'argent, nous avons ensuite envisagé d'étendre ces systèmes basés sur des interactions de charges entre des POM et des porphyrines cationiques à des systèmes supportés, et ce en vue d'applications en photocatalyse hétérogène. Des systèmes de type multicouches ont alors été formés à partir du POM $\beta\beta-\{\text{Co}_4\text{P}_4\text{W}_{30}\}$ et des porphyrines ZnTMePyP^{4+} et $\text{ZnOEP}(\text{py})_4^{4+}$. Ils ont été étudiés notamment par absorption UV-visible et AFM. Ces systèmes ont ensuite été testés pour la photoréduction d'ions Ag^+ . Des nanofils d'argent ont ainsi pu être obtenus. Il semblerait néanmoins que la géométrie des porphyrines utilisées ait une influence sur leur stabilité au sein de ces films durant l'irradiation.

Finalement, un dernier système a été envisagé. De précédents travaux menés par l'équipe de A. Giraudeau du Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de l'Institut de Chimie de Strasbourg ont porté sur l'étude de la réactivité de radicaux monocations de porphyrines électrogénérés avec divers nucléophiles (notamment de type pyridine). Ce type de réactivité a ensuite été appliqué pour l'obtention, par voie électrochimique, de polymères à base de porphyrines. Nous avons alors envisagé d'étendre cette méthode d'électropolymérisation pour former des copolymères à base de POM et de porphyrines, en utilisant des porphyrines du type ZnOEP et un POM de type Anderson sur lequel ont été greffés préalablement deux substituants pyridyles. Les copolymères ainsi formés ont été caractérisés par électrochimie, absorption UV-visible et AFM. Puis des tests photocatalytiques ont été effectués. Ils ont permis de montrer que l'utilisation de ces copolymères en catalyse hétérogène conduit à l'obtention de nanoplaques triangulaires monocristallines et de nanofils d'argent. Une hypothèse permettant de rendre compte des

différences de formes observées pour les nanoparticules d'argent obtenues a également été proposée, en s'appuyant notamment sur les caractéristiques cristallographiques des agrégats d'argent.

Mis à part les tests effectués pour la photoréduction d'ions Ag^{I} , ces différents systèmes POM-porphyrine(s) ont également été utilisés pour la réduction d'ions Au^{III} . Néanmoins, dans ce cas, une dégradation des porphyrines est systématiquement observée, et ce même en conditions anaérobies. Cela a permis de montrer les limites de nos systèmes. Cependant, dans le cas de la photoréduction d'ions Ag^{I} , nous avons observé des différences de comportement entre les différentes porphyrines utilisées, notamment au niveau de leur stabilité. Les deux porphyrines utilisées pour les systèmes d'interactions de charges (complexes électrostatiques et systèmes multicouches) possèdent toutes deux des pyridinium, mais les changements se situent notamment au niveau de la géométrie de ces porphyrines. Il semble que les porphyrines planes soient plus stables (notamment pour les études en milieux supportés) que les porphyrines déformées (du moins pour la réduction d'ions Ag^{I}). Nous pouvons alors également envisager de tester des porphyrines cationiques possédant des substituants autres que des pyridinium. Afin de moduler les propriétés redox des porphyrines, il est également envisageable de varier le cation central, en prenant par exemple des porphyrines possédant des cations oxydables (Co^{2+} ...), ce qui éviterait ainsi l'oxydation du macrocycle au cours des cycles catalytiques. Enfin, il est aussi possible d'envisager l'utilisation de porphyrines fluorées, connues pour être plus stables vis-à-vis des radicaux. De plus, nous avons choisi initialement d'utiliser comme chromophores des porphyrines. Cependant, il est tout à fait envisageable de changer de photosensibilisateurs dans nos systèmes.

Si les perspectives dans le domaine de la dépollution paraissent parfois limitées avec les systèmes POM-porphyrines étudiés puisque des dégradations ont été observées, cela a permis néanmoins l'obtention d'agrégats d'argent de formes originales. En effet, les deux systèmes supportés étudiés dans les deux derniers chapitres ont conduit à la formation de nanofils et/ou de nanoplaques triangulaires d'argent. Même si pour le moment aucun contrôle de la distribution en taille et en forme des nanoparticules d'argent n'a été effectué, il semble intéressant de poursuivre les études dans ce sens. En effet, des applications dans le domaine des nanomatériaux et de la nanoélectronique pourraient alors être envisageables. Ainsi, il serait intéressant de développer des techniques permettant d'homogénéiser et de contrôler les dépôts, notamment de polymère. Les techniques de « *spin coating* » ou de Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer sont par exemple envisageables.

ANNEXES

Annexes

Annexe A. Techniques expérimentales	255
1) Spectroscopie d'absorption UV-visible	255
2) Spectroscopie d'émission de fluorescence	255
3) Spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde	256
a) <i>Principe</i>	256
b) <i>Dispositif expérimental</i>	257
c) <i>Analyse des déclins</i>	258
4) Spectroscopie de fluorescence résolue en temps.....	259
a) <i>Principe</i>	259
b) <i>Dispositif expérimental</i>	260
c) <i>Analyse des déclins</i>	261
5) Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	263
a) <i>Principe de la RMN</i>	263
b) <i>RMN paramagnétique</i>	264
c) <i>Appareillage</i>	264
6) Techniques électrochimiques	265
a) <i>Principe des techniques de voltampérométrie cyclique et de voltampérométrie à impulsion différentielle</i>	265
b) <i>Appareillage</i>	266
c) <i>Spectroélectrochimie</i>	267
7) Montage d'irradiation lumineuse continue et polychromatique	267
8) Microscopie électronique en transmission (MET)	268
a) <i>Principe de la MET et de la diffraction électronique</i>	268
b) <i>Préparation des échantillons et appareillage utilisé</i>	269
c) <i>Interprétation des clichés de diffraction électronique</i>	270
9) Microscopie à force atomique (AFM).....	270
a) <i>Principe de l'AFM</i>	270
b) <i>Appareillage utilisé</i>	271
c) <i>Mesure de la rugosité des échantillons</i>	272
d) <i>Supports « témoins »</i>	272
Annexe B. Méthode de Job	273
1) Démonstration de la « méthode de Job » dans le cas des complexes (POM)(porphyrine) _N d'interactions de charges	274
a) <i>Détermination de la stœchiométrie des complexes</i>	274
b) <i>Détermination de la constante de formation des complexes</i>	277
2) Extension de la « méthode de Job » à des mesures de fluorescence, et application aux complexes (POM)(porphyrine) _N de coordination	278

Annexe C. Produits chimiques utilisés et synthèse des POM et porphyrines	281
1) Solvants	281
2) Électrolytes supports utilisés en électrochimie	281
3) Nucléophiles utilisés pour l'électropolymérisation.....	282
4) Sels métalliques utilisés pour les tests photocatalytiques	282
5) Diverses autres substances chimiques utilisées.....	282
6) Polyoxométallates	283
a) <i>Polyoxométallates à structure de type Dawson</i>	283
b) <i>Polyoxométallates à structure de type Keggin</i>	283
c) <i>Polyoxométallate à structure de type Anderson</i>	285
7) Porphyrines.....	285
8) Composés hybrides POM-porphyrine(s) covalents.....	286
9) Systèmes multicouches POM-porphyrine.....	286
10) Polymères à base de porphyrines et copolymères de type POM-porphyrine.....	287

Annexe A

Techniques expérimentales

1) Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés soit avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 9 à double faisceaux, soit avec un spectrophotomètre HP 8453 simple faisceau. Pour les deux spectrophotomètres employés, la source lumineuse est une lampe au deutérium dans le domaine spectral de l'ultraviolet et une lampe au tungstène dans le domaine du visible. Enfin, nous avons utilisé des cellules en quartz à 4 faces optiques de 1 cm de trajet optique, et tous les spectres ont été réalisés à température ambiante.

2) Spectroscopie d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Spex Fluorolog 1681 équipé d'un arc au xénon de puissance 150 W comme source excitatrice et d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) refroidi par effet Peltier à -20°C . L'émission est étudiée dans une direction perpendiculaire au faisceau d'excitation. Les spectres sont corrigés de la fluctuation de la source lumineuse en divisant le signal de fluorescence par celui de la source, mais ne sont pas corrigés de la fonction réponse de l'appareil. Tous les spectres ont été réalisés à température ambiante, et nous avons utilisé des cellules en quartz à 4 faces optiques de 1 cm de trajet optique. Enfin, nous avons veillé à avoir une absorbance maximale, à la longueur d'onde d'excitation ainsi que dans le domaine de longueurs d'onde du spectre de fluorescence, toujours inférieure à 0,1, afin de s'affranchir des phénomènes de réabsorption.

3) Spectroscopie d'absorption transitoire à l'échelle de la nanoseconde

Cette méthode consiste à perturber un milieu par une excitation lumineuse intense et de courte durée (produite par un laser impulsif), puis à suivre à l'aide d'une source de lumière blanche la variation de l'absorbance du milieu irradié.

a) Principe

Avant l'impulsion laser, en considérant une solution avec un seul soluté en concentration c_0 , l'absorbance est donnée par :

$$A_{av}(\lambda) = \varepsilon_0(\lambda) \times l \times c_0$$

avec $\varepsilon_0(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'état fondamental et l la longueur du trajet optique.

Suite à l'impulsion laser, un ou plusieurs nouveaux états de courtes durées de vie se forment. Dans le cas d'un seul état transitoire formé, l'absorbance résultante correspond donc à la somme des absorbances dues à l'état fondamental et à ce nouvel état :

$$A_{ap}(\lambda, t) = \varepsilon_0(\lambda) \times l \times (c_0 - c^*(t)) + \varepsilon^*(\lambda) \times l \times c^*(t)$$

avec $\varepsilon^*(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'état excité et $c^*(t)$ la concentration de ce nouvel état à un instant t après l'impulsion laser.

L'absorbance différentielle s'écrit alors :

$$\Delta A(\lambda, t) = A_{ap}(\lambda, t) - A_{av}(\lambda) = (\varepsilon^*(\lambda) - \varepsilon_0(\lambda)) \times l \times c^*(t)$$

Un déclin tel que $\Delta A > 0$ (Figure 1. A) caractérise l'absorption du nouvel état transitoire formé par l'impulsion laser. Par contre, lorsque $\Delta A < 0$ (Figure 1. B), il se produit un phénomène de blanchiment dû à la dépopulation de l'état fondamental suite à l'excitation laser.

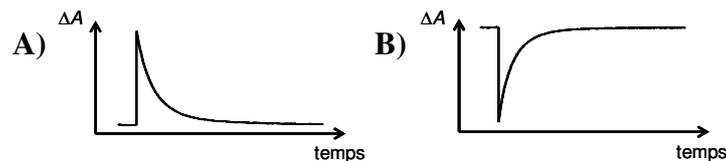


Figure 1. A) Déclin dû à l'absorption d'un état transitoire. B) Déclin correspondant à un phénomène de blanchiment.

b) Dispositif expérimental

Le montage est représenté Figure 2.

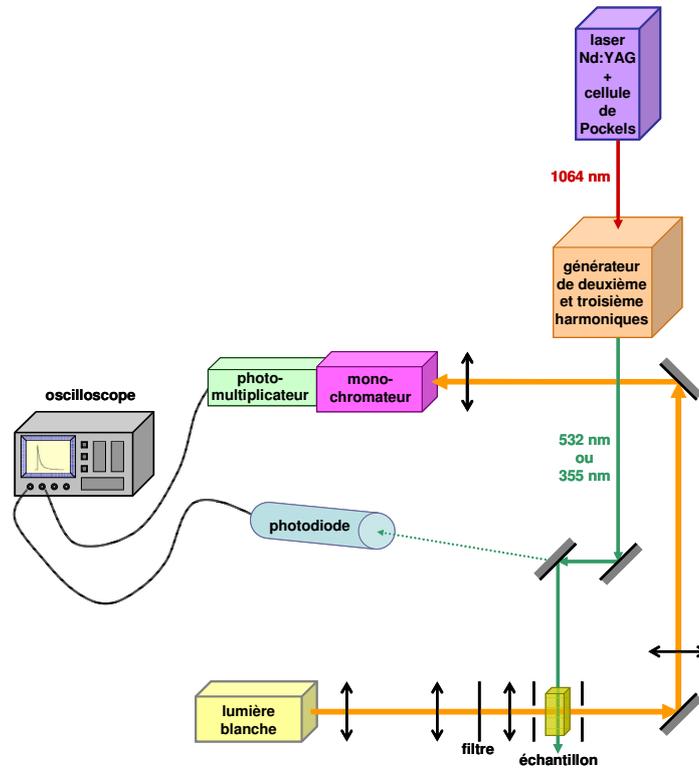


Figure 2. Schéma du montage de spectroscopie d'absorption transitoire.

Un laser (BMI) de type Nd:YAG (grenat d'yttrium et d'aluminium dopé par des ions néodyme) délivre des impulsions, à 1064 nm, de 3 ns. Un générateur de deuxième et troisième harmoniques muni de cristaux de KDP (KH_2PO_4) permet d'obtenir des impulsions à 532 et 355 nm respectivement. La plupart des expériences ont été effectuées à une fréquence de 10 Hz avec des impulsions d'énergie 10 mJ/pulse. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon. Une partie de ce faisceau (0,1%) est, au préalable, déviée vers une photodiode reliée à un oscilloscope (Lecroy LT374), ce qui permet de définir le temps zéro. La lumière d'analyse est fournie par une lampe au xénon. Cette lumière blanche est focalisée sur l'échantillon, perpendiculairement au faisceau laser, grâce à l'utilisation de lentilles et de diaphragmes. La lumière transmise par l'échantillon est ensuite, par un jeu de miroirs et de lentilles, envoyée sur un monochromateur permettant la sélection d'une longueur d'onde. Enfin, l'intensité lumineuse est convertie en signal électrique par un photomultiplicateur (Hamamatsu R955S), de manière à ce que la tension mesurée (sur un oscilloscope) soit

proportionnelle au nombre de photons reçus. La tension mesurée est alors convertie en variation d'absorbance selon la formule :

$$\Delta A(\lambda, t) = A_{ap}(\lambda, t) - A_{av}(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_{ap}(\lambda, t)} - \log \frac{I_0(\lambda)}{I_{av}(\lambda)} = \log \frac{I_{av}(\lambda)}{I_{ap}(\lambda, t)} = \log \frac{V_0}{V(t)}$$

avec $I_0(\lambda)$ l'intensité du rayonnement lumineux issu de la lampe, $I_{av}(\lambda)$ l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon avant l'impulsion laser, $I_{ap}(\lambda, t)$ l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon à un instant t après l'impulsion laser, et V_0 et $V(t)$ les tensions mesurées respectivement avant l'impulsion et à un instant t après l'impulsion (Figure 3).

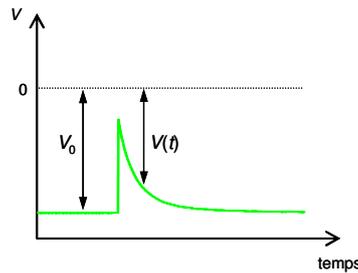


Figure 3. Visualisation des tensions V_0 et $V(t)$ mesurées à l'oscilloscope.

Les déclins enregistrés sont moyennés, selon l'expérience, sur 10 à 1000 tirs laser. Par ailleurs, la majeure partie des déclins ont été enregistrés sur des échantillons préalablement désoxygénés pendant 15 min avec du diazote, dans des cellules en quartz à 4 faces optiques de 1 cm de trajet optique. Nous avons également veillé à avoir des absorbances faibles afin d'avoir une détection fiable.

c) Analyse des déclins

Les durées de vie mesurées par cette technique étant de plusieurs ordres de grandeur supérieur à l'impulsion laser, nous n'avons effectué aucune déconvolution avec la fonction d'appareil. Les déclins ont alors été directement modélisés par un nombre minimal d'exponentielles :

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_i \alpha_i(\lambda) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où $\alpha_i(\lambda)$ correspond à la différence d'absorption entre l'état transitoire i et l'état fondamental, et τ_i la durée de vie de l'état i , qui est indépendante de la longueur d'onde. Les coefficients pré-exponentiels $\alpha_i(\lambda)$ tiennent compte du rendement de formation de ces états transitoires,

ainsi que des coefficients d'absorption molaire des états transitoires et de l'état fondamental, et dépendent donc de la longueur d'onde.

À partir des déclinés enregistrés à plusieurs longueurs d'onde, nous avons pu reconstituer le spectre d'absorption transitoire à un temps donné.

4) Spectroscopie de fluorescence résolue en temps

Cette technique consiste en l'étude de l'évolution temporelle de la lumière émise par un système moléculaire après une photoexcitation brève, et permet ainsi de caractériser un état moléculaire excité. La technique utilisée durant ma thèse est celle basée sur la méthode du comptage de photons uniques.

a) Principe

Cette méthode repose sur le fait que la probabilité de détecter un seul photon, à un intervalle de temps Δt après une impulsion excitatrice, est proportionnelle à l'intensité d'émission de fluorescence à ce temps donné. Elle consiste donc à exciter un échantillon par une source laser, donnant lieu à une émission de photons. Un photomultiplicateur permet la détection d'un photon unique de fluorescence. La détermination du temps qui s'écoule entre l'excitation de l'échantillon par le laser et l'émission du photon unique est permise grâce à l'utilisation d'un convertisseur temps-amplitude (CTA). En effet, la détection d'un photon de fluorescence au niveau du photomultiplicateur génère un signal électrique. Ce signal « *start* » déclenche alors la charge d'un condensateur du CTA. Par ailleurs, une photodiode génère un signal électrique à l'instant de l'émission de l'impulsion laser suivant celle ayant entraîné l'émission de ce photon. Ce signal « *stop* » arrête la charge du condensateur. Le CTA délivre alors un signal dont l'amplitude est proportionnelle à $T-\Delta t$, avec T la période des impulsions laser (Figure 4. A). Ce mode de fonctionnement du CTA, dit mode inverse, permet de réduire la fréquence de répétition du CTA par rapport au mode normal pour lequel l'origine des signaux « *start* » et « *stop* » serait permutée. Le signal produit par le CTA provoque un incrément d'une unité dans un canal de l'analyseur multi-canaux. La position de ce canal étant proportionnelle à Δt , chaque photon arrivant à des délais différents est « stocké » dans un canal différent. La reconstitution statistique du déclin de fluorescence est ensuite obtenue à partir de l'accumulation d'un grand nombre d'impulsions laser (Figure 4. B). Pour chaque

déclin, nous avons enregistré en moyenne vingt millions de photons afin d'obtenir une bonne statistique.

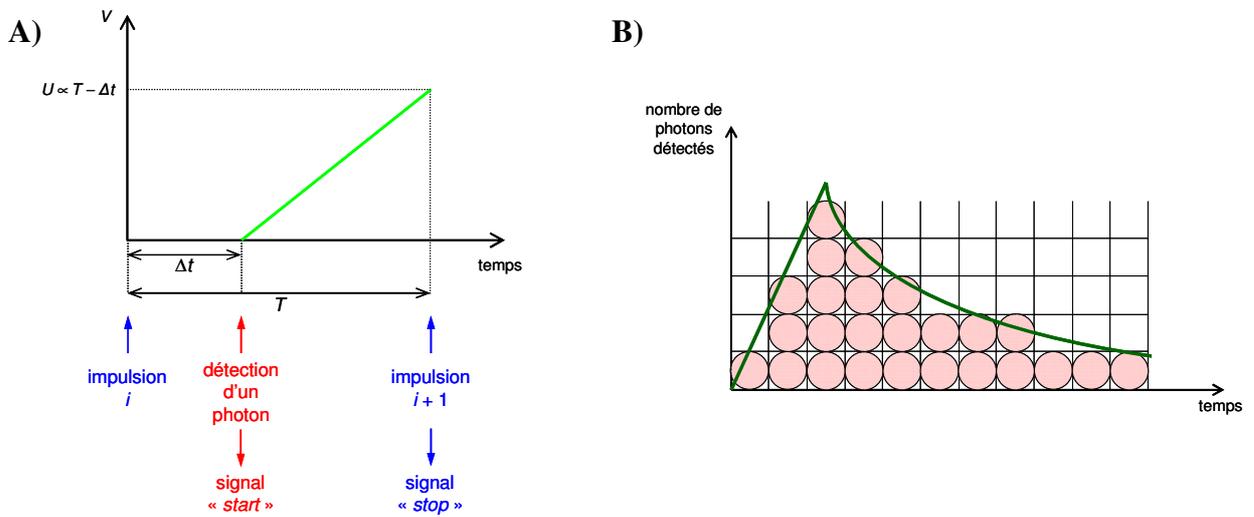


Figure 4. A) Principe de fonctionnement du CTA. B) Schéma explicatif de la constitution de l'histogramme reflétant la distribution temporelle de l'émission de fluorescence.

b) Dispositif expérimental

Les expériences de fluorescence résolue en temps ont été réalisées grâce au montage optique LOLITA (*Luminescence Observation by Laser Induced Transient Analysis*). Le montage expérimental est présenté Figure 5.

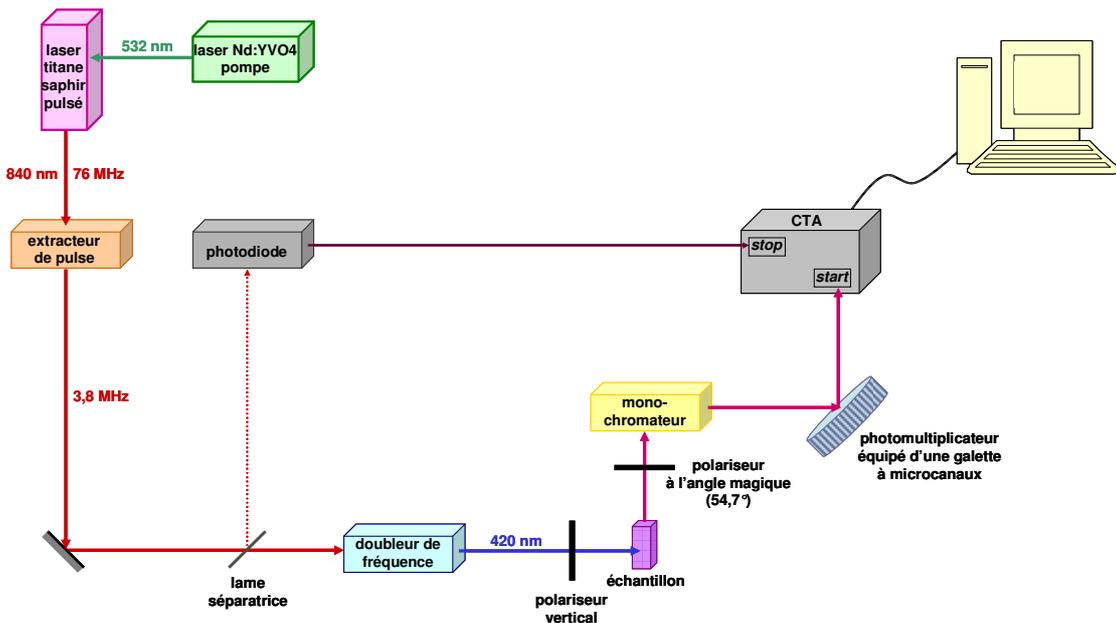


Figure 5. Schéma du montage de la chaîne laser LOLITA.

Un laser impulsif (MIRA 900F) constitué d'un cristal de saphir dopé au titane est pompé par un laser continu (VERDI), de type Nd:YVO₄ (cristal d'orthovanadate d'yttrium dopé par des ions néodyme) et pompé par une diode. Ce laser titane:saphir, accordable pour émettre à 840±10 nm, délivre des impulsions de 100 fs à une fréquence de 76 MHz. Celle-ci est réduite à 3,8 MHz par un extracteur d'impulsions (cristal SiO₂) permettant de réduire le taux de répétition des impulsions. Ce laser est accordable. Une petite fraction de ce faisceau est déviée vers une photodiode permettant de transmettre le signal « *stop* » au CTA. L'utilisation d'un cristal non linéaire BBO (borate de baryum (BaB₂O₄)) permet de doubler la fréquence et d'obtenir des impulsions excitatrices à 420 nm. Ces impulsions laser sont ensuite polarisées verticalement avant d'arriver sur l'échantillon. Puis l'émission de fluorescence de l'échantillon passe à travers un polariseur orienté à 54,7°. En effet, pour cet angle d'observation, appelé « angle magique », l'intensité mesurée est insensible à l'anisotropie de l'émission, la polarisation verticale du faisceau laser entraînant une anisotropie dans la distribution spatiale des molécules excitées. En sortie de l'échantillon, les photons émis sont envoyés sur un monochromateur suivi d'un photomultiplicateur équipé d'une galette à microcanaux générant le signal « *start* » pour le CTA. Chaque canal a une durée de 14,974 ps.

Enfin, nous avons effectué toutes les mesures avec des échantillons saturés en air, dans des cellules en quartz à 4 faces optiques de 1 cm de trajet optique.

c) Analyse des déclin

Le signal expérimental mesuré $I_{exp}(t)$ correspond en fait à la convolution de la fonction d'appareil $g(t)$ et du signal dû à l'émission de fluorescence $I(t)$ consécutive à l'excitation infiniment brève :

$$I_{exp}(t) = g(t) \otimes I(t)$$

Pour pouvoir déterminer $I(t)$, il est donc nécessaire de connaître tout d'abord la fonction d'appareil $g(t)$. Cette fonction doit être obtenue dans des conditions expérimentales les plus proches possibles de celles dans lesquelles nous nous sommes placés pour la mesure du déclin. Nous avons utilisé pour cela le signal d'une solution diffusante et non fluorescente (ludox). Une modélisation permet ensuite de générer des signaux $I_{th}(t)$ qui vont être convolués avec la fonction d'appareil $g(t)$ pour conduire à l'obtention de signaux $I_{calc}(t)$:

$$I_{calc}(t) = g(t) \otimes I_{th}(t)$$

Cette fonction $I_{th}(t)$ est cherchée sous la forme d'une somme de déclin monoexponentiels :

$$I_{th}(t) = \sum_{\tau} A(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Dans l'ignorance du nombre de termes exponentiels, nous en posons 150, répartis de façon logarithmique entre 0,01 et 20 ns, et nous allons chercher ceux auxquels il faut effectivement affecter une valeur significative pour décrire le déclin. Les paramètres à optimiser dans ce modèle sont donc les 150 valeurs de la distribution $\{A(\tau)\}$ telles que :

$$\sum_{\tau} A(\tau) = 1$$

Le principe du maximum d'entropie de Shannon stipule que la distribution $\{A(\tau)\}$ la moins biaisée, c'est-à-dire celle qui incorpore le moins possible d'informations non désirées, est obtenue par maximisation de l'entropie S :

$$S\{A\} = \sum_{\tau} \left[A(\tau) - m(\tau) - A(\tau) \log \frac{A(\tau)}{m(\tau)} \right]$$

où $m(\tau)$ est un paramètre *a priori* issu d'un modèle d'analyse bayésienne des données, qui sert en quelque sorte de référence. Ainsi, l'entropie S sera maximale (et nulle) si $A(\tau) = m(\tau)$, et aura tendance à diminuer si $A(\tau)$ s'écarte de $m(\tau)$. Cette méthode permet donc, en modifiant progressivement $A(\tau)$ tout en maximisant l'entropie $S\{A\}$, de rapprocher itérativement la fonction modèle $I_{th}(t)$ à la fonction expérimentale $I(t)$, c'est-à-dire de rapprocher $I_{calc}(t)$ de $I_{exp}(t)$. Le résultat de cette opération, $I_{calc}(t)$, est alors comparé au signal expérimental $I_{exp}(t)$. En effet, la qualité de l'ajustement de la fonction calculée $I_{calc}(t)$ avec le signal expérimental $I_{exp}(t)$ est contrôlée par la détermination de l'écart quadratique moyen χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{calc}(t_i) - I_{exp}(t_i)}{\sqrt{I_{exp}(t_i)}} \right)^2$$

où N représente le nombre total de points expérimentaux à partir desquels est calculé ce paramètre χ^2 . Au terme de l'optimisation, après un certain nombre d'itérations, χ^2 doit être proche de 1 si le modèle décrit correctement les données expérimentales. De plus, la qualité de l'ajustement est appréciée de façon plus précise par les écarts entre les points expérimentaux $I_{exp}(t_i)$ et ceux trouvés à l'aide de la fonction théorique. Cette différence, ou résidu, s'exprime par :

$$res(t_i) = \frac{I_{calc}(t_i) - I_{exp}(t_i)}{\sqrt{I_{exp}(t_i)}}$$

L'ajustement est jugé correct lorsque ces résidus sont distribués aléatoirement autour de zéro.

5) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

a) Principe de la RMN

La résonance magnétique nucléaire est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques des noyaux et un champ magnétique extérieur. En effet, la plupart des noyaux possède un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ colinéaire au spin nucléaire \vec{I} auquel est associé un nombre de spin I ($I = 1/2$ pour ^1H), qui est, quant à lui, quantifié. Il en résulte que le moment magnétique $\vec{\mu}$ est également quantifié. L'application d'un champ magnétique \vec{B}_0 , entrant en interaction avec le moment magnétique $\vec{\mu}$, entraîne alors une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie (effet Zeeman), ainsi que la précession des spins, autour de l'axe du champ magnétique, avec une fréquence correspondant à la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \times \gamma \times B_0$$

γ étant le rapport gyromagnétique du noyau étudié. Pour les noyaux de spin $1/2$ comme ^1H et ^{31}P par exemple, deux niveaux d'énergie sont ainsi créés, correspondant à une orientation parallèle et une orientation antiparallèle du moment magnétique $\vec{\mu}$ avec le champ magnétique \vec{B}_0 , et entraînant une aimantation globale \vec{M} . L'action d'un champ magnétique \vec{B}_1 , perpendiculaire à \vec{B}_0 et tournant à la fréquence ν_0 autour de l'axe du champ \vec{B}_0 , provoque une perturbation du système qui fait basculer cette aimantation dans le plan de \vec{B}_1 . Une bobine permet alors d'enregistrer le retour à l'équilibre de cette aimantation. Cependant, chaque noyau ne « ressent » pas nécessairement le même champ \vec{B}_0 , celui-ci étant en effet

perturbé par le nuage électronique local, qui crée un courant induit entraînant un champ magnétique induit \vec{B}_i qui s'oppose à \vec{B}_0 . Cela se traduit, au niveau du noyau, par une valeur de champ qui s'écrit :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \vec{B}_i = \vec{B}_0(1 - \sigma)$$

σ correspondant au coefficient d'écran. Il s'ensuit que la fréquence de résonance vaut :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \times \gamma \times B_0(1 - \sigma)$$

Afin de caractériser de manière intrinsèque, c'est-à-dire indépendamment de B_0 et de ν_0 , la molécule étudiée, nous introduisons le déplacement chimique :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{réf}}{\nu_0} = 10^6 (\sigma_{réf} - \sigma)$$

$\nu_{réf}$ correspondant à la fréquence de résonance d'un composé servant de référence (le tétraméthylsilane (TMS) dans le cas de la RMN du ^1H).

b) RMN paramagnétique

La présence d'une espèce paramagnétique entraîne des déplacements chimiques considérables du fait de la proximité d'un électron non apparié. Par ailleurs, l'interaction entre le spin nucléaire considéré et celui de l'électron célibataire est très forte, et entraîne par conséquent une relaxation rapide conduisant généralement à un élargissement des signaux.

c) Appareillage

Les spectres ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance II 300, fonctionnant à 300 MHz pour la RMN du ^1H .

6) Techniques électrochimiques

a) Principe des techniques de voltampérométrie cyclique et de voltampérométrie à impulsion différentielle

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer à l'électrode de travail un signal triangulaire (Figure 6. A) à une vitesse de balayage ν constante. L'allure de la courbe $I=f(E)$ obtenue dans le cas d'un système rapide et réversible est représentée Figure 6. B. Le potentiel du processus redox observé est alors déterminé en effectuant la demi somme des potentiels cathodique et anodique :

$$E^{\circ} = \frac{E_{p_c} + E_{p_a}}{2}$$

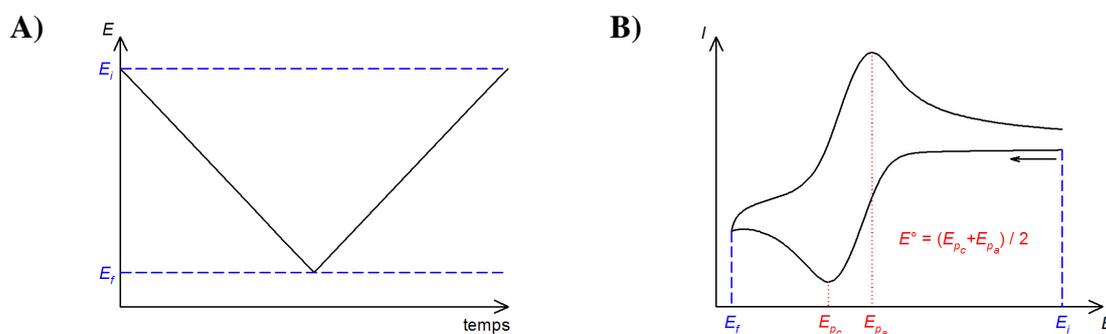


Figure 6. A) Allure du signal imposé à l'électrode au cours d'une expérience de voltampérométrie cyclique et B) Allure de la courbe $I=f(E)$ correspondante dans le cas d'un système rapide et réversible.

Cette méthode présente cependant comme inconvénient principal de générer des courants capacitifs importants dus à l'application d'un potentiel à l'électrode durant toute la durée de l'expérience. Ceci a donc pour conséquence une diminution de la sensibilité. Ce problème peut être pallié en diminuant la durée d'application du potentiel, c'est-à-dire en imposant des impulsions de potentiel de courte durée. C'est la technique dite de voltampérométrie à impulsion différentielle (DPV : *Differential Pulse Voltammetry*). Dans ce cas, des impulsions d'amplitude constante sont surimposées de manière périodique à un potentiel continu qui est incrémenté à chaque impulsion (Figure 7. A). Le courant est alors mesuré avant et en fin de chaque impulsion, et le signal enregistré est la différence ΔI entre ces deux courants en fonction du potentiel E , ce qui permet de rendre négligeable le courant capacitif et donc d'améliorer la sensibilité. Cependant, cette technique conduit à l'obtention de courbes différentielles, ayant l'allure de pics (Figure 7. B).

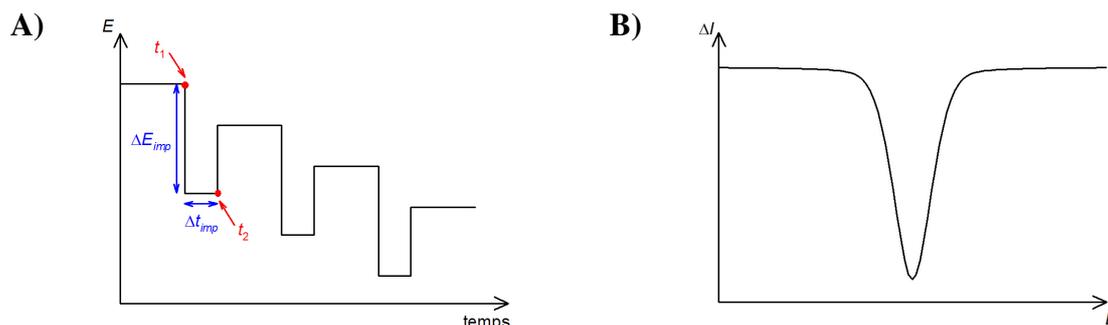


Figure 7. A) Allure du signal imposé à l'électrode au cours d'une expérience de voltampérométrie impulsionnelle différentielle et B) Allure de la courbe $\Delta I = f(E)$ correspondante.

b) Appareillage

Toutes les études électrochimiques (exceptées les études spectroélectrochimiques qui feront l'objet du paragraphe suivant) ont été réalisées avec un potentiostat PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research), permettant à la fois d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de mesurer le courant qui traverse le circuit. Un montage à trois électrodes a été utilisé afin d'éviter la polarisation de l'électrode de référence par passage du courant dans celle-ci. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS). Celle-ci est munie d'un pont de jonction contenant une solution d'électrolyte support. Les électrodes de travail et électrodes auxiliaires diffèrent selon le type d'étude menée :

- Dans le cas des études voltampérométriques, l'électrode de travail est un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, qui est soigneusement polie avant chaque utilisation sur des draps, à l'aide d'une polisseuse, avec de la pâte de diamant (Struers) de granulométrie décroissante (6 μm pendant 15 min, 3 μm pendant 15 min, et 1 μm pendant 2 \times 15 min). L'électrode auxiliaire est, quant à elle, en platine et possède une grande surface par rapport à l'électrode de travail.
- Lors des électropolymérisations, l'électrode de travail est une électrode ITO (*Indium Tin Oxide*) de 1 cm^2 de surface environ et de résistance carrée de 8 à 12 Ω (Aldrich). L'électrode auxiliaire est également en platine.
- Pour les électrolyses, l'électrode de travail est soit une grille de platine, soit une électrode en carbone vitreux, toutes deux de très grande surface. L'électrode auxiliaire est un fil de platine enroulé sous forme de spirale. Les compartiments anodique et

cathodique sont séparés par un disque en verre fritté de porosité 2 limitant la diffusion des espèces électrogénérées.

Enfin, avant toute mesure, la cellule électrochimique contenant la solution est désoxygénée à l'argon pendant 15 min, et laissée sous atmosphère d'argon pendant toute la durée de l'expérience.

c) Spectroélectrochimie

Les études spectroélectrochimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide à l'Université de Strasbourg.

La cellule utilisée est une cellule « fait maison » en verre, de contenance environ 3 mL, mais possédant une partie de type couche mince de parcours optique de l'ordre de 0,1 mm. La diffusion est alors négligeable dans cette zone et il est ainsi possible de pratiquer une électrolyse exhaustive de la solution dans la couche mince en quelques dizaines de secondes. En fin d'électrolyse, un simple bullage à l'argon permet de régénérer la solution dans la couche mince.

Les potentiels sont imposés dans ce cas avec un potentiostat Bruker EI 30M. L'électrode de travail est une grille de platine, l'électrode auxiliaire est un fil de platine, et l'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent saturée en chlorure de potassium ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$).

7) Montage d'irradiation lumineuse continue et polychromatique

Le montage d'irradiation (Figure 8), utilisé au cours des expériences de photoréduction et de photocatalyse, est constitué d'une source de lumière blanche. Il s'agit d'une lampe polychromatique au xénon (Lot Oriol) d'une puissance de 300 W. La puissance lumineuse de la lampe est d'environ $50 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$. Devant la lampe est placé un cylindre en quartz rempli d'eau faisant office de filtre infrarouge. Le faisceau lumineux traverse également, si besoin est, un filtre passe-haut à 385 nm permettant d'éliminer les rayonnements ultraviolets. La solution à irradier est contenue dans une cellule en quartz à 4 faces optiques de 1 cm de trajet optique. Pour des études sans dioxygène, l'échantillon est désoxygéné à l'argon pendant 15 min.

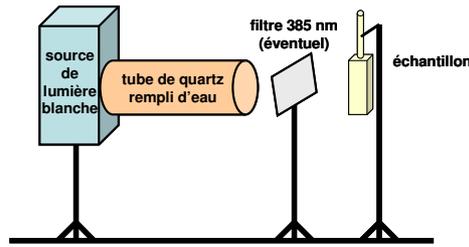


Figure 8. Schéma du montage d'irradiation.

8) Microscopie électronique en transmission (MET)

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés au Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

a) Principe de la MET et de la diffraction électronique

Le principe d'un microscope électronique est basé sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés. L'émission de ces électrons est produite par le chauffage d'un filament de tungstène au sein d'un canon à électrons. Ces électrons sont ensuite fortement accélérés en imposant une grande différence de potentiel entre le filament de tungstène qui constitue la cathode et une anode située en sortie du canon à électrons. La propagation de ces électrons nécessite par ailleurs un vide poussé dans le tube du microscope. Ensuite, un ensemble de lentilles électromagnétiques permet de focaliser ce faisceau d'électrons. Ces lentilles électromagnétiques sont constituées chacune d'une bobine de fil de cuivre entourée d'une armature en fer doux. Un champ magnétique y est créé quand elles sont parcourues par un courant électrique. Lorsqu'un faisceau d'électrons passe à l'intérieur d'une bobine, il subit alors un effet de focalisation. Il s'agit donc de lentilles convergentes, qui comme les lentilles optiques, sont caractérisées par leur distance focale. Ainsi, une première lentille électromagnétique (lentille condenseur) permet d'envoyer le faisceau d'électrons sortant du canon sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est alors diffracté (diffraction en transmission) par l'échantillon. Une deuxième lentille (lentille objectif), placée en sortie de l'échantillon, permet de récupérer l'image de diffraction dans le plan focal image. En effet, chaque famille de plans cristallographiques présente dans l'échantillon va diffracter le faisceau d'électrons avec un angle égal à 2θ conformément à la loi de Bragg et va donc conduire à un point différent dans ce plan focal image. Cependant, les électrons continuent leur propagation, et

conduisent à l'obtention d'une image agrandie dans un plan image de cette même lentille objectif. Une troisième lentille (lentille intermédiaire), pour laquelle il est possible de faire varier la distance focale selon l'intensité du courant qui la parcourt, permet alors de faire le choix de l'acquisition soit de l'image agrandie (mode image), soit du cliché de diffraction (mode diffraction). Enfin, une dernière lentille (lentille projecteur) permet de projeter, selon le mode utilisé, l'une ou l'autre de ces deux images sur un écran recouvert d'une couche fluorescente qui réagit au contact des électrons en produisant une lumière verte. Le cliché de diffraction ou l'image agrandie sont ensuite digitalisées à l'aide d'une caméra numérique CCD.

Le fonctionnement d'un microscope électronique en mode image et en mode diffraction est également décrit par la Figure 9 ci-dessous.

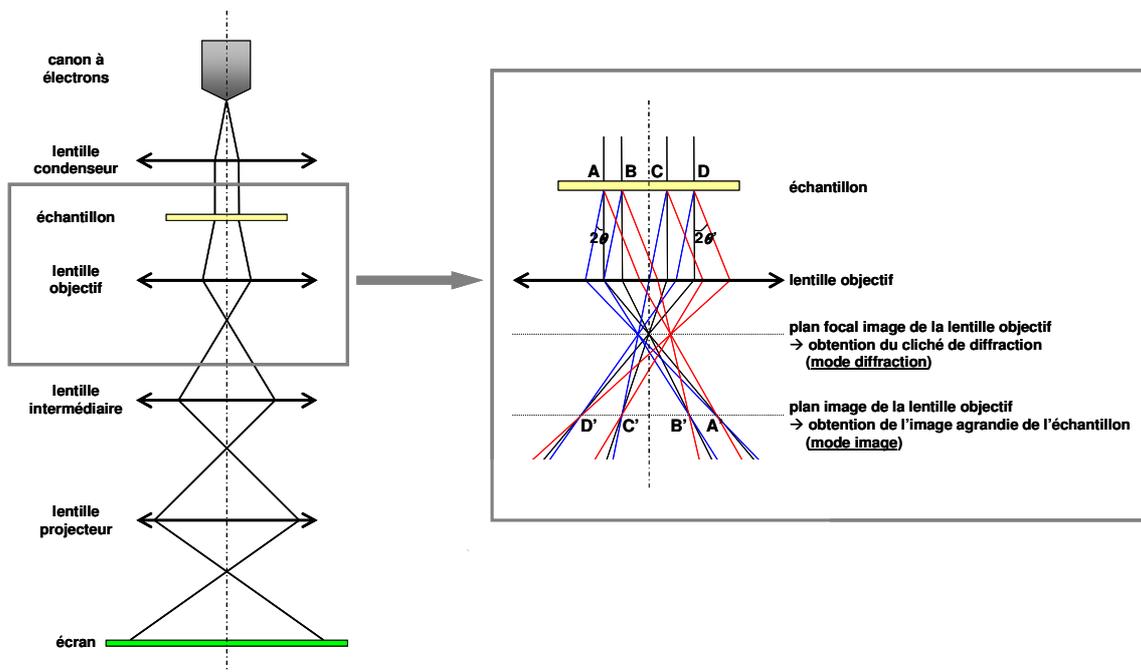


Figure 9. Principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission.

b) Préparation des échantillons et appareillage utilisé

Les échantillons ont été préparés en déposant une vingtaine de gouttes de la solution à analyser sur des grilles en cuivre recouvertes d'une membrane en carbone, puis en les séchant quelques minutes sous flux d'argon. Ces échantillons ont ensuite été observés avec un microscope électronique JEOL 100 CX II dans lequel les électrons sont accélérés avec une différence de potentiel de 100 kV.

c) Interprétation des clichés de diffraction électronique

À chaque cercle i (de diamètre D_i) figurant sur les clichés de diffraction électronique, il est possible de déterminer la distance interstitielle d_i entre les plans d'atomes qui leur ont donné naissance par diffraction :

$$d_i = \frac{C^{te}}{D_i}$$

où C^{te} est une constante qui dépend notamment de la distance entre l'échantillon et l'écran, ainsi que de la différence de potentiel avec laquelle sont accélérés les électrons.

Cette constante C^{te} a pu être déterminée à chaque fois en prenant comme étalon un échantillon d'or de structure cubique faces centrées (cfc), et en utilisant comme valeurs de d les données du fichier PDF n° 04-0784 du JCPDS-ICDD relatif à la structure cfc de l'or. Une fois cette constante déterminée, la mesure des diamètres D_i sur le cliché à analyser permet le calcul des distances interstitielles d_i . L'utilisation des données du JCPDS-ICDD relatives à la nature de l'échantillon étudié (argent ou or) permet alors la détermination des indices de Miller des plans cristallographiques diffractants.

9) Microscopie à force atomique (AFM)

Les images de microscopie à force atomique ont été réalisées à l'Institut des NanoSciences de Paris de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

a) Principe de l'AFM

Le principe d'un microscope à force atomique est basé sur la mesure des interactions entre un échantillon et une pointe montée sur un microlevier, nommé cantilever. En effet, lorsqu'une pointe balaie latéralement la surface d'un échantillon à une distance de l'ordre de l'angström, les forces qui s'exercent entre les atomes de la pointe et les atomes de la surface sont importantes (forces attractives de Van der Waals, forces répulsives à courte portée, forces électrostatiques attractives ou répulsives...). La pointe est alors plus ou moins défléchie selon l'interaction qu'elle subit avec la surface. Un microlevier, qui consiste en un ressort-lame de faible constante de raideur, permet d'amplifier les variations locales de ces forces au cours du balayage de la pointe sur la surface. La déflexion du cantilever est ensuite mesurée par la

dévié d'un faisceau lumineux émis par une diode laser et réfléchi par l'extrémité du cantilever puis par un miroir avant d'arriver sur une photodiode à quatre cadrans (Figure 10). Il est ainsi possible de mesurer soit la déflexion statique du cantilever (mode contact), soit l'amplitude d'oscillation du cantilever (modes résonants linéaire ou non linéaire).

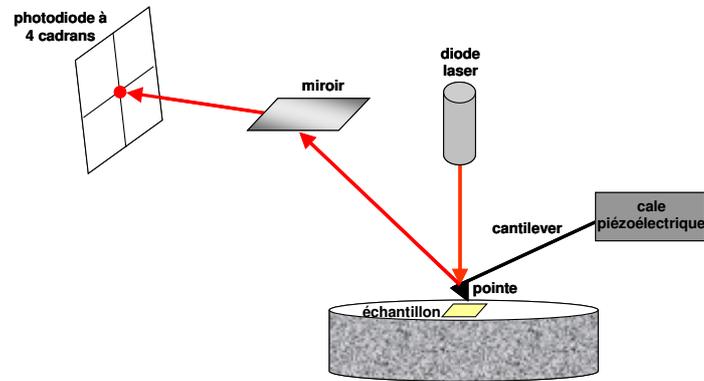


Figure 10. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Tous les clichés effectués au cours de ma thèse ont été enregistrés en utilisant le mode résonant non linéaire, encore appelé mode contact intermittent. Il s'agit d'un mode dans lequel la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface de l'échantillon, et pour lequel le cantilever est excité au voisinage de sa fréquence propre de résonance, et ce avec une certaine amplitude. Selon la topologie de la surface étudiée, la force des interactions entre la pointe et l'échantillon varie et, par conséquent, l'amplitude des vibrations va être perturbée. C'est cette évolution de la réponse du cantilever qui est suivie au cours du balayage de la pointe sur la surface. Cependant, dans la pratique, au lieu de mesurer l'amplitude d'oscillation du cantilever, celle-ci est maintenue constante au cours du balayage par une boucle d'asservissement (cale piézoélectrique). Cela revient à maintenir constante la force exercée entre la pointe et la surface, et donc à maintenir constante la distance entre la pointe et la surface. Ainsi, lorsque le signal mesurant la déflexion du cantilever varie, cette cale piézoélectrique, montée sur la pointe, se déplace verticalement pour ramener l'amplitude d'oscillation à sa valeur de consigne. Ce système de rétroaction permet alors de reconstituer l'image de la surface à partir des déplacements de la cale piézoélectrique.

b) Appareillage utilisé

Le microscope utilisé est un microscope de type Nanoscope III (Digital Instruments). Les cantilevers employés sont en silicium, et possèdent une constante de raideur comprise

entre 31 et 77 N.m⁻¹ et une fréquence de résonance comprise entre 299 et 402 kHz. La fréquence de balayage est de 1,0 Hz.

c) Mesure de la rugosité des échantillons

La rugosité des échantillons analysés par AFM peut être évaluée par le paramètre RMS (*Root Mean Square*) :

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_{x,y} (z(x,y) - \bar{z})^2 dx dy}$$

où A correspond à l'aire de l'image AFM étudiée, z la hauteur d'un point de coordonnées (x,y) et \bar{z} la hauteur moyenne du cliché.

d) Supports « témoins »

Toutes les études AFM ont été effectuées sur des supports en quartz ou des électrodes ITO. Afin de contrôler que les morphologies observées ne sont pas dues au support, mais bien aux films déposés dessus, nous avons également analysé par AFM ces deux supports « nus » (Figure 11).

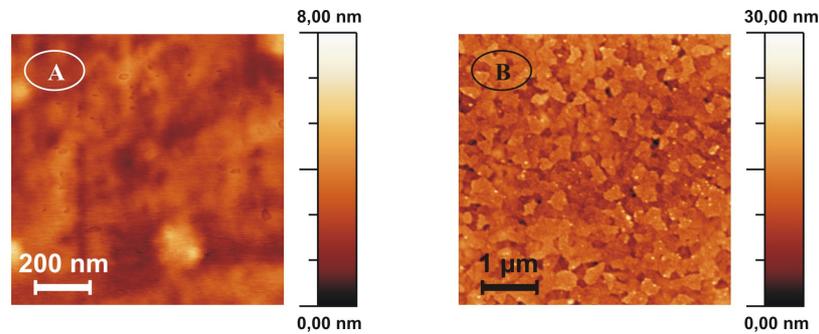


Figure 11. Images AFM **A)** d'une plaque de quartz et **B)** d'une électrode ITO.

Annexe B

Méthode de Job

En 1928, P. Job utilisa une méthode spectrophotométrique permettant la détermination graphique de la stœchiométrie et de la stabilité de complexes inorganiques formés en solution.¹ Cette méthode, encore appelée méthode des variations continues, s'appuie sur la détermination de l'écart de l'absorbance du mélange par rapport à l'additivité normale des absorbances des composés en solution qui seraient hypothétiquement sans interaction mutuelle. La déviation de l'absorbance expérimentale par rapport à cette additivité théorique est alors interprétée comme étant la preuve de la formation d'un complexe : la composition du mélange qui conduit à un écart maximal de l'absorbance par rapport à l'additivité normale des absorbances correspond à la stœchiométrie du complexe.

Cependant, la méthode telle que décrite initialement s'applique dans les conditions expérimentales suivantes :²

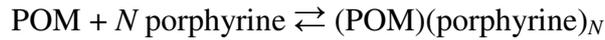
- le système doit obéir à la loi de Beer-Lambert ;
- un seul complexe doit prédominer dans chaque domaine de composition du mélange ;
- le pH et la force ionique de la solution doivent être maintenus constants ;
- la concentration totale en espèces complexantes doit rester constante.

Dans la pratique, cette dernière condition peut être contournée par une transformation mathématique appropriée des résultats, et dans la mesure où les réactions de complexation sont quasi totales, c'est-à-dire avec des constantes d'équilibre élevées. C'est cette méthode, appelée également méthode des fractions molaires, que j'ai utilisée au cours de ma thèse pour la détermination de la stœchiométrie et de la constante de formation des complexes (POM)(porphyrine)_N par interactions de charges.

1) Démonstration de la « méthode de Job » dans le cas des complexes (POM)(porphyrine)_N d'interactions de charges

a) Détermination de la stœchiométrie des complexes

Lors du mélange en solution de POM et de porphyrine, il y a formation d'un complexe (POM)(porphyrine)_N suivant l'équilibre :



En utilisant des solutions suffisamment diluées, les activités peuvent être assimilées aux concentrations. La constante de formation β associée à ce complexe s'écrit alors :

$$\beta = \frac{[\text{complexe}]}{[\text{POM}][\text{porph}]^N}$$

avec [POM], [porph] et [complexe] les concentrations respectives en POM, porphyrine et complexe (POM)(porphyrine)_N, et N la stœchiométrie du complexe.

Soit x_{POM} la fraction molaire en POM d'un mélange de POM et de porphyrine :

$$x_{\text{POM}} = \frac{n_{\text{POM}}}{n_{\text{POM}} + n_{\text{porph}}}$$

avec n_{POM} et n_{porph} les quantités de matière en POM et porphyrine respectivement.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'un mélange de fraction molaire x_{POM} , à une longueur d'onde λ donnée, s'écrit :

$$A_{\lambda}(x_{\text{POM}}) = \varepsilon_{\lambda, \text{POM}} l [\text{POM}] + \varepsilon_{\lambda, \text{porph}} l [\text{porph}] + \varepsilon_{\lambda, \text{complexe}} l [\text{complexe}]$$

avec $\varepsilon_{\lambda, \text{POM}}$, $\varepsilon_{\lambda, \text{porph}}$ et $\varepsilon_{\lambda, \text{complexe}}$ les coefficients d'absorption molaire respectivement du POM, de la porphyrine et du complexe (POM)(porphyrine)_N à la longueur d'onde λ , et l la longueur du chemin optique.

S'il n'y avait pas formation de complexe, il y aurait additivité des absorbances du POM et de la porphyrine, et dans ce cas, l'absorbance du mélange s'écrirait :

$$A_{\lambda}'(x_{\text{POM}}) = \varepsilon_{\lambda, \text{POM}} l [\text{POM}]_0 + \varepsilon_{\lambda, \text{porph}} l [\text{porph}]_0$$

où [POM]₀ et [porph]₀ représentent respectivement les concentrations en POM et en porphyrine introduits initialement dans le mélange.

Soit c_{tot} la concentration totale en POM et en porphyrine :

$$c_{tot} = \frac{n_{POM} + n_{porph}}{V}$$

V étant le volume total de la solution.

La conservation de la matière permet alors d'écrire :

$$\begin{cases} [\text{POM}]_0 = [\text{POM}] + [\text{complexe}] = c_{tot} x_{POM} \\ [\text{porph}]_0 = [\text{porph}] + N [\text{complexe}] = c_{tot} (1 - x_{POM}) \end{cases}$$

Nous définissons enfin, pour un mélange de fraction molaire x_{POM} donnée, la « fonction de Job » permettant de s'abstenir d'une concentration totale constante en POM et en porphyrine :

$$F_{Job}(x_{POM}) = \frac{A_\lambda(x_{POM}) - A_\lambda'(x_{POM})}{c_{tot} l} = \frac{A_\lambda(x_{POM})}{c_{tot} l} - x_{POM} \epsilon_{\lambda, POM} - (1 - x_{POM}) \epsilon_{\lambda, porph}$$

Considérons successivement les trois cas suivants :

- avant l'équivalence : $0 \leq x_{POM} < x_{POM}^{eq}$

Supposons que la constante de formation β soit suffisamment grande pour pouvoir considérer que la totalité du POM introduit est complexé, c'est-à-dire :

$$[\text{POM}] = 0$$

Nous en déduisons :

$$\begin{cases} [\text{complexe}] = c_{tot} x_{POM} \\ [\text{porph}] = c_{tot} [1 - x_{POM} (1 + N)] \end{cases}$$

L'absorbance du mélange s'écrit alors :

$$A_\lambda(x_{POM}) = c_{tot} l [x_{POM} [\epsilon_{\lambda, complexe} - \epsilon_{\lambda, porph} (1 + N)] + \epsilon_{\lambda, porph}]$$

La fonction de Job a donc pour expression :

$$F_{Job}^{av\acute{e}q}(x_{POM}) = x_{POM} (\epsilon_{\lambda, complexe} - \epsilon_{\lambda, POM} - N \epsilon_{\lambda, porph}) = x_{POM} P$$

avec :

$$P = \epsilon_{\lambda, complexe} - \epsilon_{\lambda, POM} - N \epsilon_{\lambda, porph}$$

- après l'équivalence : $x_{POM}^{éq} < x_{POM} \leq 1$

Cette fois, nous pouvons considérer que la totalité des porphyrines sont complexées, c'est-à-dire :

$$[\text{porph}] = 0$$

Nous en déduisons :

$$[\text{complexe}] = c_{tot} \frac{(1 - x_{POM})}{N}$$

$$[\text{POM}] = c_{tot} \left[x_{POM} \left(1 + \frac{1}{N} \right) - \frac{1}{N} \right]$$

L'absorbance du mélange s'écrit alors :

$$A_{\lambda}(x_{POM}) = c_{tot} l \left[x_{POM} \left[\varepsilon_{\lambda, POM} \left(1 + \frac{1}{N} \right) - \varepsilon_{\lambda, complexe} \frac{1}{N} \right] - \varepsilon_{\lambda, POM} \frac{1}{N} + \varepsilon_{\lambda, complexe} \frac{1}{N} \right]$$

La fonction de Job a donc pour expression :

$$F_{Job}^{ap\ éq}(x_{POM}) = \left(\frac{1 - x_{POM}}{N} \right) (\varepsilon_{\lambda, complexe} - \varepsilon_{\lambda, POM} - N \varepsilon_{\lambda, porph}) = \left(\frac{1 - x_{POM}}{N} \right) P$$

- à l'équivalence : $x_{POM} = x_{POM}^{éq}$

Avant l'équivalence, $F_{Job}^{av\ éq} = f(x_{POM})$ correspond donc à une droite de pente P passant par l'origine, tandis que après l'équivalence, $F_{Job}^{ap\ éq} = f(x_{POM})$ correspond à une droite de pente $-\frac{P}{N}$. Ainsi, pour $x_{POM} = x_{POM}^{éq}$, nous observons une rupture de pente permettant la détermination de la stœchiométrie du complexe formé. En effet, soit $I(x_I, y_I)$ le point d'intersection des droites de Job $F_{Job}^{av\ éq} = f(x_{POM})$ et $F_{Job}^{ap\ éq} = f(x_{POM})$. Nous pouvons écrire l'égalité des fonctions de Job, et en déduire les coordonnées de ce point d'intersection :

$$\begin{cases} y_I = F_{Job}^{av\ éq}(x_{POM}^{éq}) = F_{Job}^{ap\ éq}(x_{POM}^{éq}) = x_{POM}^{éq} P \\ x_I = \frac{1}{N+1} = x_{POM}^{éq} \end{cases}$$

D'où :

$$N = \frac{1}{x_I} - 1 = \frac{1}{x_{POM}^{éq}} - 1$$

b) Détermination de la constante de formation des complexes

À l'équivalence, nous pouvons poser α tel que :

$$[\text{POM}] = c_{tot}^{\acute{e}q} \alpha$$

D'où :

$$\begin{aligned} [\text{complexe}] &= c_{tot}^{\acute{e}q} (x_{POM}^{\acute{e}q} - \alpha) \\ [\text{porph}] &= c_{tot}^{\acute{e}q} \alpha \left(\frac{1}{x_{POM}^{\acute{e}q}} - 1 \right) \end{aligned}$$

Il est ainsi possible d'en déduire la constante de formation du complexe, en fonction du paramètre inconnu α :

$$\beta = \frac{x_{POM}^{\acute{e}q} - \alpha}{\left(\frac{1}{x_{POM}^{\acute{e}q}} - 1 \right)^N c_{tot}^{\acute{e}q} \alpha^{N+1}}$$

Or, l'absorbance du mélange à l'équivalence s'écrit :

$$A_{\lambda}(x_{POM}^{\acute{e}q}) = c_{tot}^{\acute{e}q} l \left[\varepsilon_{\lambda, \text{POM}} \alpha + \varepsilon_{\lambda, \text{porph}} \alpha \left(\frac{1}{x_{POM}^{\acute{e}q}} - 1 \right) + \varepsilon_{\lambda, \text{complexe}} (x_{POM}^{\acute{e}q} - \alpha) \right]$$

La fonction de Job, expérimentale, à l'équivalence, a donc pour expression :

$$F_{Job}^{\acute{e}q}(x_{POM}^{\acute{e}q}) = (x_{POM}^{\acute{e}q} - \alpha) P$$

Ainsi, à l'équivalence, la valeur expérimentale de la fonction de Job correspond à un point $E(x_E, y_E)$ dont les coordonnées sont :

$$\begin{cases} x_E = x_{POM}^{\acute{e}q} = \frac{1}{N+1} \\ y_E = F_{Job}^{\acute{e}q}(x_{POM}^{\acute{e}q}) = (x_{POM}^{\acute{e}q} - \alpha) P \end{cases}$$

Il est alors possible d'exprimer α en fonction de $\overline{EI} = y_I - y_E$:

$$\alpha = \frac{\overline{EI}}{P}$$

où P correspond à la pente de la droite de Job avant l'équivalence.

L'expression de la constante de formation du complexe (POM)(porphyrine)_N s'écrit alors :

$$\beta = \frac{\frac{1}{N+1} - \frac{\overline{EI}}{P}}{N^N c_{tot}^{\acute{e}q} \left(\frac{\overline{EI}}{P} \right)^{N+1}}$$

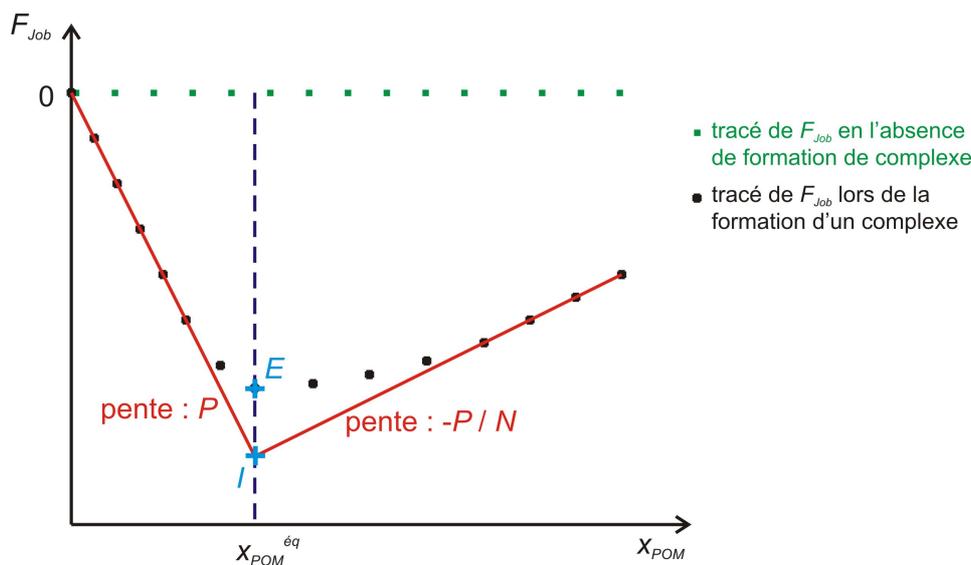


Figure 1. Exemple de tracé de Job obtenu pour un complexe (POM)(porphyrine)_N. La stœchiométrie du complexe correspond à la rupture de pente et la constante de formation du complexe est donnée par la distance entre les points E et I : plus elle est petite, plus la constante est grande.

2) Extension de la « méthode de Job » à des mesures de fluorescence, et application aux complexes (POM)(porphyrine)_N de coordination

Alors que la méthode de Job a été décrite initialement en se basant sur des mesures d'absorbance, il est possible de l'utiliser en pratique pour toutes grandeurs variant linéairement avec la concentration. Ainsi, dans le cas des complexes (POM)(porphyrine)_N de coordination, nous nous sommes basés sur les mesures de fluorescence pour la détermination de la stœchiométrie et de la constante de formation de ces complexes. En effet, dans la mesure où l'absorption reste faible, la déviation de la linéarité entre l'intensité de fluorescence et la concentration est négligeable.

Soit I_λ la fluorescence émise par un mélange de POM et de porphyrine de fraction molaire x_{POM} en POM à une longueur d'onde λ donnée. Celle-ci est constituée de trois composantes, chacune étant proportionnelle à la concentration de l'un des trois composés en solution, POM, porphyrine ou complexe (POM)(porphyrine)_N. Notons $k_{\lambda,POM}$, $k_{\lambda,porph}$ et $k_{\lambda,complexe}$ leurs coefficients de proportionnalité respectifs :

$$I_\lambda(x_{POM}) = k_{\lambda,POM} [\text{POM}] + k_{\lambda,porph} [\text{porph}] + k_{\lambda,complexe} [\text{complexe}]$$

En l'absence de formation de complexe, la luminescence émise par la solution serait de la forme :

$$I_{\lambda}'(x_{POM}) = k_{\lambda, POM} [POM]_0 + k_{\lambda, porph} [porph]_0$$

Il est ainsi possible d'introduire une fonction de Job de manière comparable à celle définie précédemment dans le cas des mesures d'absorbance :

$$F_{Job}(x_{POM}) = \frac{I_{\lambda}(x_{POM}) - I_{\lambda}'(x_{POM})}{c} = \frac{I_{\lambda}(x_{POM})}{c} - x_{POM} k_{\lambda, POM} - (1 - x_{POM}) k_{\lambda, porph}$$

Par analogie à l'étude menée pour les spectres d'absorption, le tracé de $F_{Job} = f(x_{POM})$ à partir des spectres de fluorescence fait apparaître une rupture de pente pour $x_{POM} = x_{POM}^{eq}$ permettant d'en déduire la stœchiométrie du complexe formé. De même, la constante de formation du complexe (POM)(porphyrine)_N s'exprime sous la forme :

$$\beta = \frac{1}{N+1} \frac{\overline{EI}}{P} \frac{1}{N^N c_{tot}^{eq N} \left(\frac{\overline{EI}}{P} \right)^{N+1}}$$

P correspondant à la pente de la droite de Job avant l'équivalence, et \overline{EI} représentant la distance entre le point d'intersection *I* des droites de Job avant et après équivalence et le point expérimental *E* de la fonction de Job à l'équivalence.

Bibliographie

1. Job, P., Formation and stability of inorganic complexes in solution. *Ann. Chim. Appl.* **1928**, 9, 113-203.
2. Hill, Z. D.; MacCarthy, P., Novel approach to Job's method. An undergraduate experiment. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, (2), 162-167.

Annexe C

Produits chimiques utilisés et synthèse des POM et porphyrines

1) Solvants

L'eau ultra pure utilisée était de résistivité 18,2 M Ω .cm, et a été obtenue après passage dans un appareil de purification Millipore (système Milli-Q).

Tous les solvants organiques employés ont été utilisés sans purification préalable :

- propan-2-ol (Fluka, for HPLC gradient grade, $\geq 99,8\%$) ;
- acétonitrile (Riedel-deHaën, Spectranal) ;
- 1,2-dichloroéthane (SDS, pur pour synthèses) ;
- *N,N*-diméthylformamide, (Sigma-Aldrich, ACS spectrophotometric grade, $\geq 99,8\%$,) ;
- dichlorométhane (Sigma-Aldrich, purum, $\geq 98,0\%$).

2) Électrolytes supports utilisés en électrochimie

Les études électrochimiques en milieu aqueux ont été effectuées en utilisant des solutions de Na₂SO₄ (Acros) à 0,5 mol.L⁻¹ dont le pH a été ajusté à la valeur désirée par ajout de H₂SO₄ (Acros, 1 N standard solution).

Les études électrochimiques en milieu organique ont été effectuées en ajoutant au solvant choisi un sel d'hexafluorophosphate de tétraéthylammonium, TEAPF₆ (Fluka, puriss. electrochemical grade), d'hexafluorophosphate de tétra-*n*-butylammonium, TBAPF₆ (Fluka, puriss. electrochemical grade) ou de perchlorate de tétra-*n*-butylammonium, TBAClO₄ (Fluka, puriss. electrochemical grade), à 0,1 mol.L⁻¹ ou 0,05 mol.L⁻¹.

3) Nucléophiles utilisés pour l'électropolymérisation

- 4,4'-bipyridine (Aldrich, 98%) ;
- 1,2-bis(4-pyridyl)éthane (Aldrich, 99%) ;
- trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (Aldrich, 97%) ;
- 4,4'-azobispyridine (Sigma-Aldrich) ;
- pyrazine (Aldrich, $\geq 99\%$) ;
- 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane (Sigma-Aldrich, 98%).

4) Sels métalliques utilisés pour les tests photocatalytiques

- Ag_2SO_4 (Fluka, puriss., $\geq 99,5\%$) ;
- $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ (CLAL) ;
- HAuCl_4 (Aldrich, 99,999%) ;
- PdSO_4 (Aldrich, 98%) ;
- H_2PtCl_6 (Aldrich, 8% en solution aqueuse).

Toutes les solutions de sels métalliques ont été protégées de la lumière du fait de leur photosensibilité.

5) Diverses autres substances chimiques utilisées

- NaCl (Riedel-deHaën) ;
- TBACl (Fluka, purum, $\geq 97\%$) ;
- $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) ;
- $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (Aldrich, 98%).

6) Polyoxométallates

a) Polyoxométallates à structure de type Dawson

Le POM de type Dawson $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature.¹

Les POM sandwichs $\alpha\beta\beta\alpha\text{-Na}_{16}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$, $\alpha\alpha\beta\alpha\text{-Na}_{16}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha\text{-Na}_{16}[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ ont été synthétisés selon les modes opératoires publiés.^{2,3}

b) Polyoxométallates à structure de type Keggin

Le POM de type Keggin lacunaire $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (α -undécaturungstosilicate) a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature.⁴ 11 g de métasilicate de sodium $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (51,9 mmol) sont dissous dans 100 mL d'eau. Une filtration sur fritté est effectuée afin d'éliminer le trouble dû à la silice (solution A). 182 g de tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (552 mmol) sont dissous dans 300 mL d'eau bouillante (solution B). 165 mL d'acide chlorhydrique HCl à 4 mol.L⁻¹ sont ensuite ajoutés de façon continue à la solution B, tout en agitant afin d'éviter un pH localement trop acide. Puis la solution A est ajoutée à la solution B avant que tout l'acide tungstique ne soit dissous. De l'acide chlorhydrique à 4 mol.L⁻¹ est à nouveau ajouté afin que le mélange ait un pH compris entre 5 et 6. Le mélange est alors chauffé à ébullition durant 1 h, puis laissé refroidir doucement à température ambiante. Lorsque le mélange est encore tiède, 150 g de chlorure de potassium KCl solide y sont ajoutés. Le mélange est alors essoré sur fritté et le solide est lavé deux fois à l'eau. 142,6 g d'une poudre blanche de $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ sont alors obtenus (44,3 mmol) avec un rendement de 88%.

Caractérisation :

IR (pastilles de KBr) : $\nu(\text{cm}^{-1}) = 996 ; 958 ; 888 ; 796 ; 729$.

Le POM $\alpha\text{-K}_6[\text{NiSiW}_{11}\text{O}_{39}]$ a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature.⁴ 32 g de $\alpha\text{-K}_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (9,93 mmol) sont dissous très lentement et en petites portions dans 20 mL d'une solution de NiCl_2 à 0,5 mol.L⁻¹ (10 mmol, 1 éq.). La solution est filtrée sur fritté afin d'éliminer le trouble apparu pendant la dissolution. De l'hydrogencarbonate de potassium KHCO_3 solide y est ensuite ajouté progressivement et

sous agitation jusqu'à l'obtention d'un pH de 6,5. Le mélange est alors chauffé jusqu'à dissolution. De l'hydrogénocarbonate de potassium y est à nouveau ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH de 6,6-6,7. Puis la solution est filtrée à chaud, laissée refroidir à température ambiante, et laissée cristallisée au réfrigérateur. Quatre jours plus tard, un essorage sur fritté permet de recueillir 16,68 g de cristaux verts de α -K₆[NiSiW₁₁O₃₉] (5,62 mmol) avec un rendement de 57%.

Le sel de TBA α -TBA₃K₃[NiSiW₁₁O₃₉] est obtenu par réaction de métathèse. 1 g de α -K₆[NiSiW₁₁O₃₉] (337 μ mol) est dissous dans 20 mL d'eau. 7,02 g de chlorure de tétra-n-butylammonium TBACl (25,2 mmol, 75 eq.) sont ajoutés à la solution. Le mélange est alors agité vigoureusement pendant 3 h. Une goutte d'acide acétique glacial y est alors ajoutée, conduisant à la formation d'un précipité. Après ½ h d'agitation supplémentaire, un essorage sur fritté permet de recueillir 404 mg d'une poudre verte de α -TBA₃K₃[NiSiW₁₁O₃₉] (113 μ mol) avec un rendement de 33%.

Caractérisation :

IR (pastille de KBr) : $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2974$ (TBA) ; 2962 (TBA) ; 2936 (TBA) ; 1635 (TBA) ; 1486 (TBA) ; 1469 (TBA) ; 1382 (TBA) ; 1000 ; 958 ; 906 ; 807 ; 540 ; 537.

Microanalyse : C₄₈H₁₀₈N₃K₃NiSiW₁₁O₃₉ ($M = 3577,80 \text{ g.mol}^{-1}$) calculée : C 16,11% ; H 3,04% ; N 1,17% ; W 56,52% ; trouvée : C 16,12% ; H 3,03% ; N 1,15% ; W 56,35%.

Le POM α -K₆[CoSiW₁₁O₃₉] a été synthétisé selon le protocole décrit dans la littérature.⁴ Pour cela, un procédé similaire à celui utilisé pour la préparation de α -K₆[NiSiW₁₁O₃₉] est employé, en utilisant 20 mL d'une solution de Co(NO₃)₂ à 0,5 mol.L⁻¹ (10 mmol) à la place de la solution de NiCl₂. Cela conduit à la formation de 12,46 g de cristaux rouges de α -K₆[CoSiW₁₁O₃₉] (4,20 mmol) avec un rendement de 42%.

Le sel de TBA α -TBA₃K₃[CoSiW₁₁O₃₉] est obtenu par réaction de métathèse en présence d'un grand excès de TBACl comme dans le cas du composé α -TBA₃K₃[NiSiW₁₁O₃₉]. Cela conduit à la formation de 274 mg d'une poudre rose de α -TBA₃K₃[CoSiW₁₁O₃₉] (76,5 μ mol) avec un rendement de 23%.

Caractérisation :

IR (pastille de KBr) : $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2974$ (TBA) ; 2962 (TBA) ; 2936 (TBA) ; 1631 (TBA) ; 1485 (TBA) ; 1468 (TBA) ; 1382 (TBA) : 1000 ; 959 ; 906 ; 805 ; 540.

Microanalyse : $C_{48}H_{108}N_3K_3CoSiW_{11}O_{39}$ ($M = 3578,05 \text{ g.mol}^{-1}$) calculée : C 16,11% ; H 3,04% ; N 1,17% ; W 56,52% ; trouvée : C 16,15% ; H 3,06% ; N 1,14% ; W 56,26%.

c) Polyoxométallate à structure de type Anderson

Le POM de type Anderson possédant les deux groupes pyridyles pendants **TBA₃[py-CONH-C(CH₂O)₃-MnMo₆O₁₈-(OCH₂)₃C-NHCO-py]** a été synthétisé dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) par C. Allain au cours de son stage post-doctoral, selon un mode opératoire récemment publié.⁵

7) Porphyrines

La *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc (**ZnTMePyP⁴⁺, 4Cl⁻**) et la β -octaéthylporphyrine de zinc (**ZnOEP**) utilisées sont commerciales (Aldrich).

La *N*-pyridine-*méso*-tétrakis(*N*-pyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc (**(py)ZnOEP(py)⁴⁺, 4PF₆⁻**) a été obtenue par électrosynthèse selon le mode opératoire publié par A. Giraudeau *et al.*⁶

La *méso*-tétrakis(*N*-pyridinium)- β -octaéthylporphyrine de zinc (**ZnOEP(py)⁴⁺, 4Cl⁻**) a été préparée en dissolvant 100 mg de (py)ZnOEP(py)⁴⁺, 4PF₆⁻ (0,063 mmol) dans 5 mL de CH₃CN, puis en faisant éluer à l'eau trois fois cette solution dans une colonne échangeuse d'ions DOWEX[®] chargée en Cl⁻ de granulométrie de 100 à 200 mesh (Sigma-Aldrich) et préparée en milieu CH₃CN/H₂O (1/1). Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, 57 mg de ZnOEP(py)⁴⁺, 4Cl⁻ sont récupérés (0,054 mmol) avec un rendement de 86%.

Caractérisation :

UV-vis (CH₃CN), λ_{max} (nm) (ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) = 476 (68900) ; 600 (9700).

RMN du ¹H (300 MHz, CD₃CN, 25°C) δ (ppm) = 10,31 (d, ³J_m = 6,2 Hz, 8 H, *o*-H de Py⁺) ; 9,22 (t, ³J_m = 7,8 Hz, 4 H, *p*-H de Py⁺) ; 8,65 (dd, ³J_o = 6,2 Hz, ³J_p = 7,8 Hz, 8 H, *m*-H de Py⁺) ; 1,94 (m, 16 H, CH₂ de CH₂CH₃) ; 0,64 (t, ³J = 24 Hz, CH₃ de CH₂CH₃).

Spectre de masse (matrice : NBA) m/z 1051,3 (100%) [C₅₆H₆₀N₈ZnCl₄-H]⁺.

Microanalyse : C₅₆H₆₀N₈ZnCl₄ ($M = 1052,34 \text{ g.mol}^{-1}$) calculée : C 63,92% ; H 5,75% ; N 10,65% ; trouvée : C 63,85% ; H 5,81% ; N 10,55%.

Les 5,10,15-tritoly-20-(4'-, 3'- et 2'-pyridyl)porphyrines (**H₂T₃(4-Py)P**, **H₂T₃(3-Py)P** et **H₂T₃(2-Py)P**) ont été synthétisées en adaptant un protocole de la littérature (utilisation respective de *para*-, *mé*ta- et *ortho*-pyridine carbaldéhyde pour les trois porphyrines, en présence de *para*-tolualdéhyde et de pyrrole).⁷

La 5-(4'-trishydroxyméthylaminométhancarboxyphényl)-10,15,20-triphényl porphyrine (**ZnTPP-TRIS**) a été synthétisée par C. Allain au cours de son stage post-doctoral en adaptant des protocoles de la littérature.^{8,9}

Les 5,10-dipyridinium-β-octaéthylporphyrine de zinc et 5,15-dipyridinium-β-octaéthylporphyrine de zinc (**5,10-ZnOEP(py)₂²⁺**, **2PF₆⁻** et **5,15-ZnOEP(py)₂²⁺**, **2PF₆⁻**) ont été obtenues par électrosynthèse à partir de la ZnOEP et en présence de pyridine par l'équipe de A. Giraudeau du Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

La 5,15-dichloro-β-octaéthylporphyrine de zinc (**5,15-ZnOEP(Cl)₂**) a été synthétisée par C. Allain au cours de son stage post-doctoral selon un protocole de la littérature.¹⁰

8) Composés hybrides POM-porphyrine(s) covalents

Les deux composés covalents **TBA₃[ZnTPP-CONH-C(CH₂O)₃-MnMo₆O₁₈-(OCH₂)₃C-NHCO-ZnTPP]** et **TBA₆[ZnTPP-CONH-C(CH₂O)₃-V₃P₂W₁₅O₅₉]** ont été synthétisés dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) par C. Allain au cours de son stage post-doctoral, selon des protocoles adaptés respectivement des travaux de B. Hasenknopf *et al.*¹¹ et de C. L. Hill *et al.*¹²

9) Systèmes multicouches POM-porphyrine

Les systèmes multicouches ont été obtenus en trempant tout d'abord le support solide (plaque de quartz ou électrode ITO) durant 1 min dans une solution de porphyrine à 5×10^{-4} mol.L⁻¹. Afin d'éliminer l'excès de porphyrine non adsorbée, le support est lavé dans de l'eau, puis séché sous flux d'argon. Le support est alors ensuite trempé durant 1 min dans

une solution de POM à 5×10^{-4} mol.L⁻¹, puis à nouveau lavé et séché. Ce processus est répété jusqu'à obtenir le nombre de couches désiré.

10) Polymères à base de porphyrines et copolymères de type POM-porphyrine

Dans une cellule électrochimique sont ajoutés 5 mL de solvant organique, 0,1 mol.L⁻¹ d'électrolyte support, $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de porphyrine et $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de nucléophile. La solution est ensuite désoxygénée à l'argon pendant 15 min, et laissée sous atmosphère d'argon pendant toute la durée de l'électropolymérisation. Celle-ci est menée en effectuant des balayages itératifs par voltampérométrie cyclique, en utilisant comme électrode de travail une électrode ITO.

Bibliographie

1. Contant, R., Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 104-109.
2. Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R., Di- and tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 975-986.
3. Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Canny, J.; Thouvenot, R., Mixed-metal Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behaviour of $\text{Na}_{16}[\text{M}^{\text{II}}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{36})_2]$ (M = Mn, Co, Ni, Zn and Cd). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1493-1500.
4. Tézé, A. Contribution à l'étude des tungstosilicates isomères et de leurs dérivés avec les métaux de transition. Thèse à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1973.
5. Allain, C.; Favette, S.; Chamoreau, L.-M.; Vaissermann, J.; Ruhlmann, L.; Hasenknopf, B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3433-3441.
6. Giraudeau, A.; Lobstein, S.; Ruhlmann, L.; Melamed, D.; Barkigia, K. M.; Fajer, J., Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrindiniumyl- β -octaethylporphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, 5, 793-797.
7. Funatsu, K.; Imamura, T.; Ichimura, A.; Sasaki, Y., Synthesis and properties of cyclic ruthenium(II) porphyrin tetramers. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (8), 1798-1804.
8. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M., Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, (5), 827-836.
9. 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.; Lieux, T. R.; Murray, M. E.; Phillips, B.; Pascal, L., Synthesis and characterization of two-directional cascade molecules and formation of aqueous gels. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, (23), 8458-8465.
10. Vicente, M. G. H.; Smith, K. M., Functionalizations of the alkyl substituents in octa-alkylporphyrins. *Tetrahedron* **1991**, 47, (34), 6887-6894.

11. Marcoux, P. R.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P., Developing remote metal binding sites in heteropolymolybdates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2406-2412.
12. Zeng, H.; Newkome, G. R.; Hill, C. L., Poly(polyoxometalate) dendrimers: molecular prototypes of new catalytic materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, (10), 1772-1774.

Liste des publications parues

- [1] *Photocatalytic reduction of Ag₂SO₄ by the Dawson anion α -[P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ and tetracobalt sandwich complexes.*
C. Costa-Coquelard, D. Schaming, I. Lampre and L. Ruhlmann.
Appl. Catal. B: Environ., **2008**, 84, 835-842.
- [2] *Electrochemical behavior of the tetracationic porphyrins (py)ZnOEP(py)₄⁴⁺4PF₆⁻ and ZnOEP(py)₄⁴⁺4Cl⁻.*
D. Schaming, A. Giraudeau, S. Lobstein, R. Farha, M. Goldmann, J.-P. Gisselbrecht and L. Ruhlmann.
J. Electroanal. Chem., **2009**, 635, 20-28.
- [3] *An unprecedented trinuclear Dawson sandwich complex with internal lacuna. Synthesis and ³¹P NMR spectroscopic analysis of the symmetrical [NaNi₃(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁷⁻ and [CoNi₃(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ anions.*
D. Schaming, J. Canny, K. Boubekeur, R. Thouvenot and L. Ruhlmann.
Eur. J. Inorg. Chem., **2009**, 5004-5009.
- [4] *A simple way for the electropolymerization of porphyrins.*
A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann and L. Ruhlmann.
J. Electroanal. Chem., **2010**, 638, 70-75.
- [5] *Photocatalytic reduction of Ag₂SO₄ by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanions.*
D. Schaming, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann and I. Lampre.
Appl. Catal. A: Gen., **2010**, 373, 160-167.
- [6] *Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates.*
D. Schaming, C. Allain, R. Farha, M. Goldmann, S. Lobstein, A. Giraudeau, B. Hasenknopf and L. Ruhlmann.
Langmuir, **2010**, 26, (7), 5101-5109.
- [7] *Formation of a new hybrid complex via coordination interaction between 5,10,15-tritoyl-20-(4- and 3-pyridyl) porphyrin or 5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl) porphyrin and the α -[MSiW₁₁O₃₉]⁶⁻ Keggin-type polyoxometalate (M = Co²⁺ and Ni²⁺).*
D. Schaming, C. Costa-Coquelard, I. Lampre, S. Sorgues, M. Erard, X. Liu, J. Liu, L. Sun, J. Canny, R. Thouvenot and L. Ruhlmann.
Inorg. Chim. Acta, **2010**, 363, 2185-2192.
- [8] *Photophysical, electro- and spectroelectro-chemical properties of the nonplanar porphyrin [ZnOEP(Py)₄⁴⁺,4Cl⁻] in aqueous media.*
N. Karakostas, D. Schaming, S. Sorgues, S. Lobstein, J.-P. Gisselbrecht, A. Giraudeau, I. Lampre and L. Ruhlmann.
J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **2010**, 213, 52-60.

Résumé

Les polyoxométallates (POM) constituent une classe unique de clusters inorganiques du type métal-oxygène possédant des propriétés remarquables. Ils ont par exemple de bons atouts pour des applications en photocatalyse, notamment pour la réduction de cations métalliques, comme en témoignent les nombreux travaux présents dans la littérature. Néanmoins, un inconvénient majeur réside en le fait que cette famille de composés absorbe principalement dans l'UV, nécessitant par conséquent une activation lumineuse dans ce domaine spectral.

L'objectif de ce travail de thèse a alors été de montrer qu'il est possible d'utiliser les propriétés catalytiques des POM tout en utilisant la lumière visible, en leur associant des photosensibilisateurs absorbant dans le domaine du visible. Le choix s'est porté sur des chromophores de type porphyrine. Plusieurs assemblages hybrides porphyrines-POM ont alors été étudiés successivement au cours de ce travail. Tout d'abord, nous avons voulu étudier les propriétés catalytiques de ce type de systèmes en milieu homogène. Pour cela, trois types d'assemblages porphyrine(s)-POM ont été envisagés, basés chacun sur des interactions ou liaisons de natures différentes : des interactions électrostatiques, des interactions de coordination, ou encore des liaisons covalentes. Puis nous avons souhaité étendre notre étude à des systèmes supportés, en vue d'applications en catalyse hétérogène. Dans ce but, deux types de systèmes supportés ont été étudiés : des systèmes multicouches basés sur des interactions électrostatiques et des copolymères porphyrine-POM obtenus par voie électrochimique. Tous ces systèmes développés ont fait l'objet d'une étude physico-chimique approfondie, notamment par électrochimie, photochimie (systèmes en solution), microscopie à force atomique (systèmes supportés)... Concernant les études photocatalytiques, la plupart de ces systèmes ont fait l'objet de tests envers la photoréduction d'ions Ag^+ , choisis dans un premier temps comme système modèle. Des nanoparticules d'argent de tailles et de formes variées ont ainsi été obtenues.

Summary

Polyoxometalates (POMs) constitute a unique class of inorganic metal-oxygen clusters with a wide variety of properties. They have for example good advantages for applications in photocatalysis, particularly for the reduction of metallic cations. However, these compounds absorb principally in the UV spectral domain, requiring consequently a light activation in this spectral domain.

The aim of this work has been to show the ability to use the catalytic properties of POMs in using the visible light, in combining POM with visible photosensitizers like porphyrins. Several hybrid porphyrin(s)-POM systems have been successively studied. First, we have investigated the photocatalytic properties of such systems in homogeneous media. For that, three kinds of assemblies based on different interactions, have been studied: electrostatic interactions, coordination interactions, and covalent bonds. Afterwards, the study has been extended to supported systems, in order to carry out heterogeneous catalysis. Two different approaches have been considered: multilayers systems and copolymers porphyrin-POM obtained by electropolymerization. All these systems have been the object of a thorough physical chemistry study, particularly by electrochemistry, photochemistry (systems in solution), atomic force microscopy (supported systems)... Photocatalytic tests have also been performed. As a first step, Ag^+ ions have been chosen as a model system for photoreduction. Silver nanoparticles with various sizes and shapes have been formed.