

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option: Génie Électrochimique**

**Par**

**BOUDIAF Moussa**

**THÈME**

**Electropolymères à base de porphyrines et hybrides organique inorganique  
polyporphyrine - polyoxométallates : application à la génération de  
photocourant.**

Soutenue le 17/11/2019 devant le Jury:

NAAMOUNE Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BENTOUHAMI Embarek	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
RUHLMANN Laurent	Professeur	Univ. ULP Strasbourg 1	Co-Directeur
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BEN HAOUA Boubaker	Professeur	Univ. El Oued	Examineur
BAHLOUL Ahmed	MCA	Univ. B.B.A	Examineur

# *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Je voudrais remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce travail de recherche et permettre son aboutissement.

En premier, mon Directeur de thèse le Professeur **Embarek BENTOUHAMI**, qui a permis mon insertion dans son équipe. Je le remercie très cordialement pour sa présence continue durant ce travail, pour m'avoir dirigé, ainsi que pour ses précieux conseils et ses discussions fructueuses afin de mener ce travail à terme. Je tiens à le remercier également pour m'avoir encouragé à poursuivre mes recherches dans ce domaine et pour ses qualités humaines.

Mes remerciements vont également à mon co-directeur de thèse, le Professeur **Laurent RUHLMANN**, notre collaborateur scientifique, pour m'avoir accueilli dans le cadre de ma bourse PNE dans son Laboratoire d'Électrochimie et Chimie du Corps Solide de l'université de Strasbourg. Je le remercie vivement pour sa gentillesse, sa disponibilité, son aide, ses orientations et ses précieux conseils, ainsi que pour avoir mis à ma disposition tous les moyens matériels pour mener à bien mes expériences, ce fut vraiment un grand plaisir d'avoir travaillé avec lui sur ce sujet durant une année. Mille fois merci à lui d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également le Professeur **Farid NAAMOUNE** de l'université Sétif-1 d'avoir accepté de présider mon jury de thèse et le rehausser à juste titre.

J'exprime ma très sincère reconnaissance au Professeur **Ahmed ZOUAOUI** de l'université de Sétif-1 et au Professeur **Boubaker BENHAOUA de** l'université d'El Oued, de

m'avoir tous les deux fait l'honneur d'être membres de ce jury de thèse à titre d'examineurs, afin d'évaluer et enrichir certainement ce travail par leurs remarques pertinentes.

Je voudrais également remercier le Docteur **Ahmed BAHLOUL** Maître de conférences à l'université de BBA, d'avoir accepté d'être membre examinateur de ce jury. Ces recommandations me seraient sans aucun doute très bénéfiques.

Mes sincères remerciements vont au Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, de m'avoir attribué la bourse PNE pour un séjour d'une année en France dans le but de compléter mes travaux de recherches.

Mes vifs remerciements vont également aux équipes techniques du Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures de l'université Ferhat Abbas Sétif-1- et à celle du Laboratoire d'Électrochimie et Chimie du Corps Solide de l'université de Strasbourg.

J'adresse enfin mes meilleurs remerciements à tous mes amis, en particulier, Redouane, Youcef, etc... ainsi qu'à mes collègues, pour leur disponibilité et leur soutien moral durant tout ce travail.

A tous ceux que j'ai oublié, je leur dis pardon avec un GRAND MERCI.

# ***DEDICACES***

*Je dédie ce travail :*

*- A mes chers parents, mon **PÈRE** et ma **MÈRE**, sans qui aujourd'hui, je ne serai pas à ce stade. Qu'Allah les protège et les garde en bonne santé ;*

*- A ma précieuse **FEMME**, pour sa compréhension, ses sacrifices et son soutien continu tout le long de ce travail. Je la remercie vivement pour sa patience et son aide durant toutes ces années de labeur ;*

*- A mes adorables enfants « **AHMED** et **SALAH** » ;*

*- A toute ma grande **FAMILLE**.*

## Liste des abréviations

H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P	5, 15 ditolylporphyrine
ZnOEP	zinc-β-octaethylporphyrine
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphate
HOMO	orbitale moléculaire haut occupée
LUMO	orbitale moléculaire bas occupée
POM	Polyoxometalate
HPA	Hétéro-poly atomique
MNPs	metales nanoparticules
ITO	indium tion oxide
(NH <sub>4</sub> ) <sub>42</sub> {Mo <sub>132</sub> }	(NH <sub>4</sub> ) <sub>42</sub> [Mo <sub>132</sub> O <sub>372</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>30</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>72</sub> ]· <i>ca.</i> 300H <sub>2</sub> O· <i>ca.</i> 10CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
Mo <sub>154</sub>	[Mo <sub>154</sub> O <sub>462</sub> H <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>70</sub> ] <sup>14-</sup>
Mo <sub>368</sub>	[H <sub>x</sub> Mo <sub>368</sub> O <sub>1032</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>240</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>48</sub> ] <sup>48-</sup>
ET	Electrode de travail
CE	Contre electrode
ER	Electrode de référence
MLCT	Charge de transfert Metal-Ligand
LBL	Couche par couche
CNTs	Nanotubes de carbone
XPS	spectrométrie photoélectronique X
AFM	Microscope à force atomique
EQCM	Microbalance électrochimique a cristal de quartz
ECS	Électrode au calomel saturé
VC	Voltametrie cyclique
f	Fréquence

$\Delta m$	Changement de masse
CV	Carbone vitreux
UV	Spectroscopie ultra violet
DMF	N,N-diméthylformamid
AcOLi	Acétate d'ethyl
AcOH	Acétone
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\Gamma$	Surface de couverture
EIS	Spectroscopie d'impedancemetrie électrochimique
ENH	Electrode normale à hydrogène
Fc	Ferrocène
bpy	4,4'-bipyridine
V	Viologéne
NPs	Nanoparticules
$P_5W_{30}$	$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$



# Sommaire

Abréviatio

**Introduction Générale.....1**

## **Chapitre I: Généralités sur les POM et les porphyrine**

1	Polyoxometallates.....	10
1.1	Définition.....	10
1.2	Procédure de synthèses des polyoxométallates et leur représentation.....	10
1.3	Différents types de POM.....	12
1.3.1	POM de type Keggin (M/A = 12/1) :.....	12
1.3.1.1	Structure et isomère :.....	12
1.3.1.2	Cluster lacunaire et ses dérivés :.....	14
1.3.2	Les POM de type Wells-Dawson (M/A = 18/2).....	15
1.3.2.1	Structure et isomère.....	15
1.3.2.2	Cluster lacunaire et ses dérivés.....	16
1.3.3	Les POM de type Anderson et Lindqvist.....	17
1.3.3.1	Structure Anderson.....	17
1.3.3.2	Structure Lindqvist.....	18
1.3.3.3	Polyoxométallates mixtes et hybrides.....	18
1.4	Propriétés des polyoxométallates.....	21
1.4.1	Comportement acido-basique.....	21
1.4.2	Comportement spectral.....	21
1.4.3	Comportement électrochimique.....	22
1.5	Applications des polyoxometallates.....	23
1.5.1	Catalyse.....	24
1.5.1.1	Catalyse homogène.....	24
1.5.1.2	Catalyse hétérogène.....	25
1.5.2	Photochimie des POM.....	27
1.5.3	POM en solution.....	29
1.5.3.1	Oxydation de l'eau par Ru- et Co-polyoxométallates.....	29
1.5.3.2	Oxydation de l'eau par le polyoxoniobate.....	29
1.5.3.3	Oxydation de l'eau par des anions de Dawson dans des liquides ioniques.....	30
1.5.3.4	Activation du CO <sub>2</sub> par une photoréduction.....	30
1.5.3.5	Génération de H <sub>2</sub> par photoréduction.....	32
1.5.4	POM Immobilisé sur des matériaux.....	32
1.5.4.1	POM Immobilisée sur des semi-conducteurs.....	32
1.5.4.2	POM sur les zéolithes.....	34
1.5.4.3	POM Immobilisé sur les Nanotubes de Carbone.....	35
1.5.4.4	POM immobilisé sur Matrice polymérique.....	35
1.5.4.5	POM immobilisé par autoassemblage couche par couche.....	36

1.5.4.6	POM et Nanoparticules métalliques.....	38
2	Porphyrines.....	41
2.1	Structures des porphyrines.....	41
2.2	Propriétés spectrales des porphyrines.....	42
2.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	42
2.2.2	SpectroscopieRMN.....	43
2.3	Propriétés électrochimiques.....	44
2.4	Applications des porphyrines.....	46
2.4.1	Applications en photovoltaïque et optoélectronique.....	46
2.4.2	Applications enthérapie de cancers.....	47
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>49</b>
	<b>Chapitre II : Films composites type Poly-ZnOEP / Preyssler/MNP pour la génération de photocourant</b>	
1.	Introduction.....	64
2.	Formation de deux films poly-ZnOEP.....	66
2.1	Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP <sub>1</sub> et poly-ZnOEP <sub>2</sub> .....	68
2.2	Caractérisation des copolymères (ZnOEP <sub>1</sub> et ZnOEP <sub>2</sub> ).....	70
2.2.1	Voltammétrie cyclique des copolymères.....	70
2.2.2	Coulométrie.....	73
2.2.3	Analyses quantitatives.....	75
2.2.3.1	UV-vis.....	75
2.2.3.2	EQCM.....	76
2.2.3.3	AFM.....	78
3	Application des électrodes modifiées à la génération d'un photocourant.....	79
3.1	Influence du nombre de scan n.....	80
3.2	Différents BIAS potentiels.....	81
4	Matériaux hybrides.....	82
4.1	Synthèse des POM@NP.....	82
4.2	Préparation des hybrides et mesure des photocourants.....	85
4.3	Énergie de gap.....	86
5	Conclusion.....	88
	Références bibliographiques.....	89

**Chapitre III : Films hybrides polyoxovanadate métal nanoparticule - porphyrine pour la génération de photocourant**

1.	Introduction.....	97
2.	Formation de deux films poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P.....	99
2.1.	Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP <sub>1</sub> et poly-ZnOEP <sub>2</sub> .....	100

2.2. Caractérisation des films ( $H_2T_2P_1$ et $H_2T_2P_2$ ).....	102
2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères.....	102
2.2.2. Analyse quantitative des dépôts de copolymère.....	105
3. Application à la génération d'un photocourant :.....	107
3.1. Influence du nombre de scans.....	109
3.2. Différents BIAS potentiels.....	110
4. Matériaux hybrides.....	113
4.1. Préparation des hybrides et mesure des photocourants.....	113
4.2. Étude de la perméabilité des films :.....	114
4.3. Diagramme d'énergie:.....	116
5. Conclusion:.....	118
Référence bibliographique.....	120

#### **Chapitre IV: Hybride Poly-Cis- $H_2Ph_2Py_2P$ -ZnOEP / Preyssler POM@MNPs pour la génération de photocourant**

1. Introduction.....	125
2. Formation de quatre films poly-ZnOEP-(Trans, Tris et Tétra, Cis- $H_2Ph_2Py_2P$ ).....	127
2.1. Electropolymérisation des films.....	128
2.2. Caractérisation des films.....	132
2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères.....	132
2.2.2. Analyse quantitative des dépôts de copolymère.....	136
3. Application à la génération d'un photocourant :.....	140
3.1. Influence du nombre de scans sur le photocourant.....	141
4. Diagramme d'énergie :.....	144
5. Conclusion :.....	146
Références Bibliographiques.....	148

#### **Chapitre V: Copolymère stable d'isoporphyrine : mécanisme, comportement électrochimiques et propriétés photovoltaïques**

1. Introduction.....	154
2. Préparation des films.....	158
2.1. Electropolymérisation de zinc-5,15-ditolylporphyrine ( $ZnT_2P$ )	158
2.1.1. Réactivité de la zinc- $\beta$ -octaéthylporphyrine ZnOEP.....	159
2.1.2. Réactivité de zinc-méso-5,15-ditolyl-porphyrine $ZnT_2P$ .....	161
3. Caractérisation des films.....	166

3.1. Microbalance électrochimique en cristal de quartz (EQCM) pour le dépôt de copolymères	166
3.2. Spectroscopie UV-Vis	167
3.3. Morphologie du film (Microscopie à force atomique)	171
3.3.1. La morphologie du copolymère poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>+</sup>	171
3.3.2. Mesure de l'épaisseur de films copolymères	172
3.4. Spectre photoélectronique à rayons X (XPS) de copolymères	173
3.5. Etudes voltampérométriques cycliques des films copolymères	174
3.5.1. Du poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>+</sup>	174
3.5.2. Etudes voltampérométriques cycliques de l'intervalle du film poly-ZnT <sub>2</sub> P	178
3.6. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)	180
3.7. Propriétés photoélectrochimiques	181
4. Conclusions	188
References bibliographiques	190
<b>Conclusion Générale</b>	<b>195</b>

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

---

# Introduction Générale

L'énergie solaire, en tant que source d'énergie la plus propre et la moins limitée, est devenue de plus en plus chère ces dernières années. La photoconversion de la lumière en énergie, comme les cellules photovoltaïques et les dispositifs photosynthétiques artificiels, repose sur la formation d'une séparation de charge électronique photoinduite avec une durée de vie appropriée et une faible recombinaison des charges.

Les polyoxométalates (POM) sont une famille de clusters d'oxydes à l'échelle moléculaire possédant des propriétés structurales et électroniques remarquables [1]. Ce sont des anions accepteurs d'électrons avec des potentiels redox hautement accordables. En raison de leurs robustesses et du grand nombre d'atomes de métaux de transition à haut degré d'oxydation, les POM peuvent subir des processus photoredox multi-électroniques sans décomposition.

Pour résoudre ce problème, les POM peuvent être liés à des sensibilisateurs à la lumière visible, tels que les porphyrines, qui jouent un rôle clé dans la capture de la lumière et le transfert des électrons excités aux POM, d'autre part, les POM comme un excellent accepteur d'électrons peuvent retarder une recombinaison indésirable des électrons des porphyrines excitées.

Étant des groupes anioniques, des hybrides électrostatiques peuvent être fabriqués avec des chromophores cationiques tels que des colorants organiques, des complexes polypyridyliques [2-4] Ru ou Re [5-7] ou des porphyrines et phtalocyanine [8,9], commodément. Ruhlmann et ses collaborateurs [10] ont proposé un assemblage multicouche  $[\text{H}_2\text{TPhN}(\text{Me})_3\text{P}^{4+}/\alpha_2\text{-Fe}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}]_n$  construit par la stratégie de montage automatique couche par couche pour la génération de photocourant.

Toutefois, des complexes de coordination POM-porphyrine ont également été signalés, lesquels sont basés sur une coordination oxo largement empirique des complexes de métaux de transition sur la surface des POM [11,12] et sur la coordination des substituants périphériques des porphyrines et des POM substitués métalliques [13].

La troisième approche est basée sur la liaison covalente entre le POM et le photosensibilisateur

de lumière visible. Les complexes cibles peuvent être attachés aux POM en greffant des ligands organiques sur l'armature oxométallique qui sont plus prévisibles et avec des géométries et un mode d'ancrage bien définis. D'après l'analyse documentaire, les fonctionnalisations polyalcoxo [14,15] et imido [16] sont les deux principaux types utilisées pour greffer des ligands organiques à la surface des POM. Des hybrides peuvent également être préparés par greffage covalent de fragments organiques par insertion d'hétéroatomes dans un POM lacunaire [17-19].

Anna Proust et ses collègues ont rapporté la synthèse et les propriétés photophysiques d'une série de complexes conjugués d'iridium(III) -POM [20]. Parmi eux, l'hybride  $[P_2W_{17}O_{61}\{O(SiC_{36}H_{23}N_3O_2Ir)_2\}]^{6-}$  qui offre un arrangement idéal entre l'efficacité de séparation des charges et sa grande durée de vie, ajouté à son pouvoir de produire l'hydrogène photocatalytiquement sous lumière visible sans perte significative de ces performances pendant plus d'une semaine de photolyse continue [21].

À notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple de polymères POM-chromophores covalents pour l'élaboration d'un système fonctionnels ayant des propriétés photovoltaïques. Peng et al. ont élaboré un copolymère hybride de poly(phénylène-acétylène) conjugué par des groupes d'hexamolybdateclusters incorporé principalement par des liaisons covalentes. Le polymère a été utilisé comme composant d'un dispositif photovoltaïque monocouche (configuration oxyde d'indium-étain (ITO)/polymère/Ca), dont l'efficacité de conversion était de 0,15 % [22].

L'équipe de Ruhlmann ont déposé un film covalent de type Anderson-POM-porphyrine par une électropolymérisation basée sur l'attaque nucléophile de groupes pyridyle (liés à la structure d'une POM de type Anderson,  $([MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNHCO(4-C_5H_4N)\}_2]^{3-})$  sur des dications porphyrines électrogénées. Le film obtenu a été utilisé comme photocatalyseur hétérogène pour la réduction de l' $Ag^+$  sous lumière visible [23].

Au cours de la dernière décennie, les nanoparticules métalliques (MNP) ont marqué l'attention comme un nouveau type de composé en raison de ses propriétés optiques, électroniques, catalytiques et magnétiques remarquables. [24-26] De façon significative, la résonance plasmonique de surface localisée qui se produit à la surface du métal argent (ou or) a considérablement amélioré l'excitation électronique des molécules à ancrage de surface et la génération du porte-coupée [27,28]. Les MNP purs sont toutefois instables et se rassemblent facilement,<sup>24</sup> ce qui restreint leur utilité dans l'industrie du catalyseur.

Dans cette thèse, une stratégie facile et plus facile pour obtenir des MNP stables (M = Ag ou Au) avec l'utilisation de POMs a été appliquée pour obtenir diverses nanoparticules  $P_5W_{30}@MNP$  [29]. Pour augmenter encore l'efficacité de conversion de l'énergie photonique en énergie électrique, nous introduisons des nanoparticules  $P_5W_{30}@MNP$  (M = Ag ou Au) sur la surface du copolymère bis-porphyrine afin d'essayer de promouvoir davantage l'efficacité de la génération photocourant.

## Références bibliographiques

- [1] Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49* (10), 1736.
- [2] Xie, J.; Abrahams, B. F.; Wedd, A. G. *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, No. 5, 576.
- [3] Nie, S.; Zhang, Y.; Liu, B.; Li, Z.; Hu, H.; Xue, G.; Fu, F.; Wang, J. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183* (12), 2957.
- [4] Zhang, H.; Peng, J.; Shen, Y.; Yu, X.; Zhang, F.; Mei, J.; Li, B.; Zhang, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (37), 4462.
- [5] Ruhlmann, L.; Costa-Coquelard, C.; Hao, J.; Jiang, S.; He, C.; Sun, L.; Lampre, I. *Can. J. Chem.* **2008**, *86* (11), 1034.
- [6] Ettedgui, J.; Diskin-Posner, Y.; Weiner, L.; Neumann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (2), 188.
- [7] Walsh, J. J.; Long, D.-L.; Cronin, L.; Bond, A. M.; Forster, R. J.; Keyes, T. E. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (9), 2038.
- [8] 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. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *231* (1-2), 35.
- [9] Costa-Coquelard, C.; Sorgues, S.; Ruhlmann, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (22), 6394.
- [10] Ahmed, I.; Wang, X.; Boualili, N.; Xu, H.; Farha, R.; Goldmann, M.; Ruhlmann, L. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *447-448*, 89.
- [11] Piepenbrink, M.; Triller, M. U.; Gorman, N. H. J.; Krebs, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2523.
- [12] Yokoyama, A.; Kojima, T.; Ohkubo, K.; Shiro, M.; Fukuzumi, S. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (6), 986.
- [13] Schaming, D.; Costa-Coquelard, C.; Lampre, I.; Sorgues, S.; Erard, M.; Liu, X.; Liu, J.; Sun, L.; Canny, J.; Thouvenot, R.; Ruhlmann, L. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (10), 2185. C. Allain, D. Schaming, S. Sorgues, J.-P Gisselbrecht, I. Lampre, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf, Dalton Trans., 2013, 42, 2745-2754.
- [14] Chen, Q.; Chen, Q.; Goshorn, D. P.; Goshorn, D. P.; Scholes, C. P.; Scholes, C. P.; Tan, X. L.; Tan, X. L.; Zubieta, J.; Zubieta, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4667.
- [15] Li, J.; Huth, I.; Chamoreau, L. M.; Hasenknopf, B.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (11), 2035.
- [16] Kang, J.; Nelson, J. a; Lu, M.; Xie, B.; Peng, Z.; Powell, D. R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (20), 6408.
- [17] Odobel, F.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C. R.; Elliott, K. J.; Harriman, A. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (13), 3130.
- [18] Harriman, A.; Elliott, K. J.; Alamiry, M. a H.; Pieux, L. Le; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C. R.; Odobel, F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (14), 5834.
- [19] Elliott, K. J.; Harriman, A.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Mayer, C. R.; Odobel, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (39), 8767.
- [20] Matt, B.; Xiang, X.; Kaledin, A. L.; Han, N.; Moussa, J.; Amouri, H.; Alves, S.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Izzet, G.; Proust, A. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1737.
- [21] Matt, B.; Fize, J.; Moussa, J.; Amouri, H.; Pereira, A.; Artero, V.; Izzet, G.; Proust, A.

*Energy Environ. Sci.***2013**, 6 (5), 1504.

[22] Lu, M.; Xie, B.; Kang, J.; Chen, F.-C.; Peng, Z. *Chem. Mater.***2005**, 17 (2), 402.

[23] Schaming, D.; Allain, C.; Farha, R.; Goldmann, M.; Lobstein, S.; Giraudeau, A.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. *Langmuir***2010**, 26 (7), 5101.

[24] Reiss, G.; Hutten, A. *Nat Mater***2005**, 4 (10), 725.

[25] Singamaneni, S.; Bliznyuk, V. N.; Binek, C.; Tsymbal, E. Y. *J. Mater. Chem.***2011**, 21 (42), 16819.

[26] Georgakilas, V.; Gournis, D.; Tzitzios, V.; Pasquato, L.; Guldi, D. M.; Prato, M. *J. Mater. Chem.***2007**, 17 (26), 2679.

[27] Akiyama, T.; Aiba, K.; Hoashi, K.; Wang, M.; Sugawa, K.; Yamada, S. *Chem. Commun. (Camb)***2010**, 46 (2), 306.

[28] Akiyama, T.; Nakada, M.; Terasaki, N.; Yamada, S. *Chem. Commun.***2006**, No. 4, 395.

[29] Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***2002**, 41 (11), 1911.

# *CHAPITRE I*

---

## *GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMÉTALLATES ET LES PORPHYRINES*

## Table des matières

1	Polyoxometallates .....	10
1.1	Définition.....	10
1.2	Procédure de synthèse des polyoxométallates et leur représentation .....	10
1.3	Différents types de POM .....	12
1.3.1	POM de type Keggin (M/A = 12/1) : .....	12
1.3.1.1	Structure et isomère : .....	12
1.3.1.2	Cluster lacunaire et ses dérivés : .....	14
1.3.2	Les POM de type Wells-Dawson (M/A = 18/2) .....	15
1.3.2.1	Structure et isomère .....	15
1.3.2.2	Cluster lacunaire et ses dérivés .....	16
1.3.3	Les POM de type Anderson et Lindqvist .....	17
1.3.3.1	Structure Anderson .....	17
1.3.3.2	Structure Lindqvist .....	18
1.3.3.3	Polyoxométallates mixtes et hybrides .....	18
1.4	Propriétés des polyoxométallates .....	21
1.4.1	Comportement acido-basique .....	21
1.4.2	Comportement spectral .....	21
1.4.3	Comportement électrochimique .....	22
1.5	Applications des polyoxometallates .....	23
1.5.1	Catalyse .....	24
1.5.1.1	Catalyse homogène .....	24
1.5.1.2	Catalyse hétérogène .....	25
1.5.2	Photochimie des POM .....	27
1.5.3	POM en solution .....	29
1.5.3.1	Oxydation de l'eau par Ru- et Co-polyoxométallates .....	29
1.5.3.2	Oxydation de l'eau par le polyoxoniobate .....	29
1.5.3.3	Oxydation de l'eau par des anions de Dawson dans des liquides ioniques .....	30
1.5.3.4	Activation du CO <sub>2</sub> par une photoréduction .....	30
1.5.3.5	Génération de H <sub>2</sub> par photoréduction .....	32
1.5.4	POM Immobilisé sur des matériaux .....	32
1.5.4.1	POM Immobilisée sur des semi-conducteurs .....	32
1.5.4.2	POM sur les zéolithes .....	34
1.5.4.3	POM Immobilisé sur les Nanotubes de Carbone .....	35
1.5.4.4	POM immobilisé sur Matrice polymérique .....	35
1.5.4.5	POM immobilisé par autoassemblage couche par couche .....	36
1.5.4.6	POM et Nanoparticules métalliques .....	38
2	Porphyrines .....	41
2.1	Structures des porphyrines .....	41
2.2	Propriétés spectrales des porphyrines .....	42
2.2.1	Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	42
2.2.2	Spectroscopie RMN .....	43

2.3	Propriétés électrochimiques.....	44
2.4	Applications des porphyrines .....	46
2.4.1	Applications en photovoltaïque et optoélectronique .....	46
2.4.2	Applications en thérapie de cancers .....	47
	Références bibliographiques .....	49

## Liste des Figures

<b>Fig. 1:</b> Synthèse des polyoxométallates. ....	11
<b>Fig. 2:</b> Différentes représentations des POM (selon la référence [20]).....	12
<b>Fig. 3:</b> Triade $M_3O_{13}$ .b) POM type KEGGIN (selon la référence [21] ) .....	13
<b>Fig. 4:</b> Isomères de la structure KEGGIN.....	14
<b>Fig. 5:</b> A) Composé lacunaire $\alpha$ -[SiW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>8-</sup> . B) Composé mixte $\alpha$ -[Ni(H <sub>2</sub> O)SiW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>6-</sup> (selon les références [33], [34]).....	14
<b>Fig. 6:</b> A) Description de la structure de Dawson. B) et C) Représentation des jonctions de type $\alpha$ et $\beta$ . .....	15
<b>Fig. 7:</b> Différents isomères $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ du POM de type Dawson.....	16
<b>Fig. 8:</b> Isomères monolacunaires $\alpha_1$ et $\alpha_2$ et trilacunaireB). ....	17
<b>Fig. 9:</b> A) POM type Anderson. B) POM type Anderson contenant un atome.....	17
<b>Fig. 10:</b> POM type Lindqvist [M <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>n-</sup> .....	18
<b>Fig. 11:</b> POM Sandwich saturé $\alpha\beta\beta\alpha$ -[Co <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> O <sub>56</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>16-</sup> .....	18
<b>Fig. 12:</b> Différentes morphologies de nouvelles POM.....	19
<b>Fig. 13:</b> Ligands ou complexes de coordination porphyrine(s)– polyoxométallate [70-72].: .....	20
<b>Fig. 14:</b> Diagramme orbitalaire simplifié illustrant l'état fondamental et l'état excité d'un électron sur l'orbitale occupée[75]. ....	22
<b>Fig. 15:</b> Voltamogramme cyclique de 0,2 mM de $\alpha$ -[P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>6-</sup> en milieu 0,4 M AcOLi +AcOH à pH 6, sur electrode de travail : carbone vitreux. $v= 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	23
<b>Fig. 16:</b> différentes méthodes d'hétérogénéisation des espèces polyoxométallates selon la référence[105]. ....	26
<b>Fig. 17:</b> Schéma général d'un cycle photocatalytique à base de polyoxométallate (1) Photoexcitation d'une POM <sub>ox</sub> par absorption de photons ; (2) l'oxydation du substrat (S <sub>1</sub> ) et la réduction de la POM donnant POM <sub>red</sub> ; (3) Réduction d'un second substrat (S <sub>2</sub> ) et réoxydation de la POM.....	28
<b>Fig. 18:</b> Mécanisme réactionnel de la photoréduction du CO <sub>2</sub> (figure d'après la réf [137]). ....	31
<b>Fig. 19:</b> Représentation schématique des interactions chimiques dans les hybrides cellulose-silice fonctionnalisés par HPA (figure selon la réf[138]). ....	34
<b>Fig. 20:</b> Mécanisme photocatalytique d'un photocatalyseur hétérogène à base d'HPA/Au supporté sur des matériaux semi-conducteurs activés sous irradiation [138]. ....	35
<b>Fig. 21:</b> Auto-assemblage couche par couche (LbL) d'un composite de couche mince POM par adsorption séquentielle de couches de polyélectrolyte et de POM (figure selon la réf [139]). ....	37
<b>Fig. 22:</b> Mécanismes possibles pour la photoréduction des ions argent par l'utilisation des complexes porphyrines-POM ( Fig. d'après la réf [151])......	39
<b>Fig. 23:</b> (A) Vue de dessus des centres [({(Mo <sup>V</sup> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -O) <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\mu_6$ -SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>15-</sup> ), Mo(d <sup>1</sup> ) du POM et numérotés de 1 à 6. ....	40
<b>Fig. 24:</b> Variations structurales (en Å) et énergétiques (en kcal mol <sup>-1</sup> ) pendant la réduction du [Au <sup>I</sup> Cl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> Dimère par l'initiale {H <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Mo <sub>6</sub> } en présence d'un H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (Fig. d'après la réf [159])......	40
<b>Fig. 25:</b> Macrocycle Porphine avec localisation des positions $\alpha$ , $\beta$ et méso. ....	42
<b>Fig. 26:</b> 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. ....	43

**Fig. 27:** Influence de la conjugaison du macrocycle sur les spectres d'absorption UV-vis (fig. d'après la réf[175]). ..... 43

**Fig. 28:** Cône d'anisotropie magnétique d'une porphine. .... 44

# 1 Polyoxometallates

## 1.1 Définition

Les polyoxométallates (POM) sont une famille de composés moléculaires d'oxyde métallique anioniques structurellement divers. Découverts au début du 19<sup>ème</sup> siècle (1826) par Berzelius[1], ces composés en raison de leurs diverses propriétés ont attiré l'attention particulière et progressive des chercheurs dans ces dernières années, comme l'atteste le nombre important de publications et brevets (physico-chimiques, électrochimiques, photoniques et magnétiques ...) pour un large domaine d'applications dans l'environnement, l'optique, le magnétisme moléculaire, la chimie des matériaux, l'électronique, la catalyse, la photocatalyse, et la médecine....[2]– [8].

## 1.2 Procédure de synthèse des polyoxométallates et leur représentation

Les POM sont des polyanions produits par un procédé d'assemblage de  $MO_b$  unités ou (M est un métal tel que le vanadium, le niobium, le tantale, le molybdène et le tungstène) dans leur état d'oxydation le plus élevé. Ces POM sont réellement des espèces intermédiaires de l'ion métallate basique mononucléaire  $[MO_4]^{n-}$  libre en solution et l'oxyde métallique  $MO_b$  solide[9]. On les obtient par polycondensation en milieu acide de l'entité  $[MO_4]^{n-}$  (monomère) et leur configuration est ordinairement  $d^0$  ou plus rarement  $d^1$ .

Les POM se divisent en deux familles (les isopolyoxométallates de structure générale  $[M_aO_b]^{n-}$  dans lesquels on distingue un seul métal M qui est pratiquement en géométrie quasioctaédrique) et une deuxième famille qui se forme autour d'un ou plusieurs hétéroatomes A différents du métal où "A" peut être le P, Si, As, Ge..., entourés à leur tour par des atomes d'oxygène (entre 3 et 6 atomes) avec une géométrie tétraédrique. Les clusters formés sont donc nommés hétéropolyanions ( $A_cM_aO_b$ ). (Figure 1)

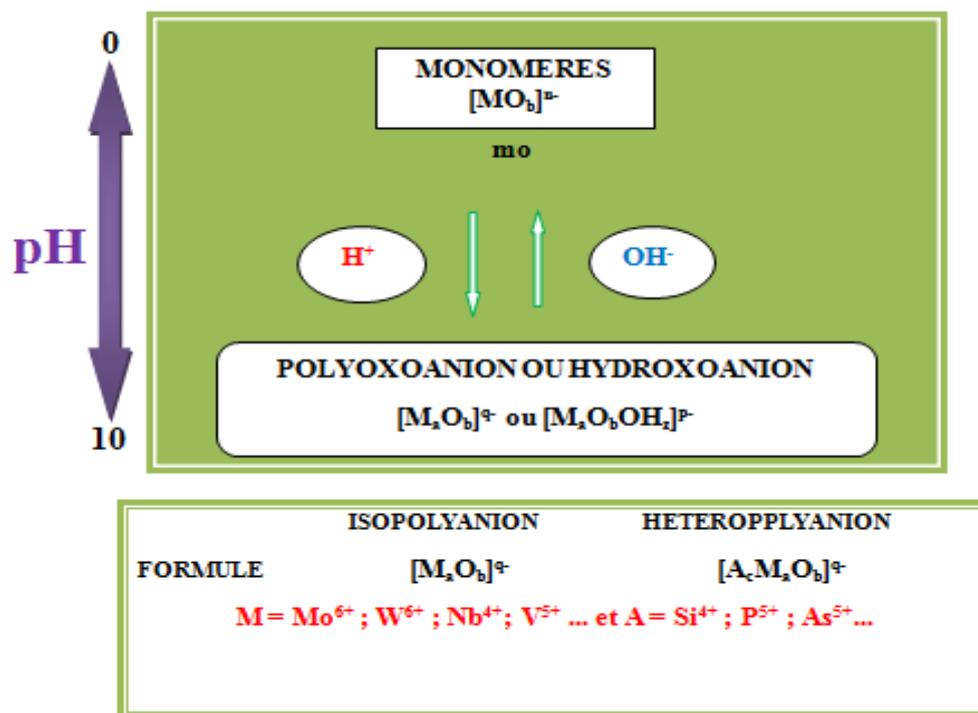


Fig. 1: Synthèse des polyoxométallates.

Malgré l'existence des formes structurales pouvant être neutres et même cationiques les POM sont pour la plupart chargés négativement.[10], [11].

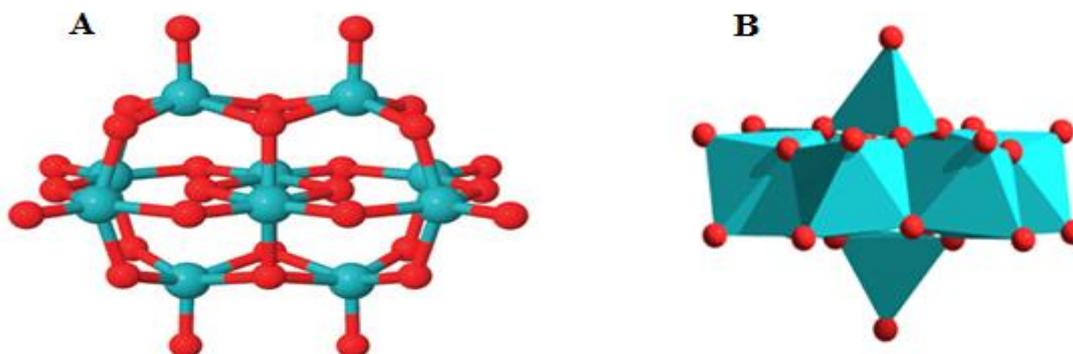
Ces derniers sont le résultat des réactions de condensation ce qui conduit à la création de pont oxo et hydroxo entre les cations métalliques[12] :



Ces réactions se font habituellement dans un milieu aqueux. La structure POM dépend donc de plusieurs paramètres expérimentaux comme le pH, la stœchiométrie des réactifs, leurs concentrations et la température du milieu réactionnel. Leur caractérisation complète par cristallographie a été faite la première fois par Keggin en 1934. Ces recherches ont permis de mettre en évidence sa structure en 1934 par diffraction des rayons X[13].

Il est important de noter que les POM peuvent être représentés selon deux modèles (éclaté et polyédrique) [14]–[19]. La première consiste à faire dévoiler les liaisons entre les atomes, ces derniers étant symbolisés par des boules (Figure 2.A) et la deuxième dite polyédrique, consiste à représenter les métaux du cluster par des octaèdres et les hétéroatomes par des tétraèdres par contre l'oxygène se positionne au sommet de chacun des polyèdres

(Figure 2.B). Cette dernière sera la seule représentation utilisée dans tout le reste de ce manuscrit.



**Fig. 2:** Différentes représentations des POM (selon la référence [20])

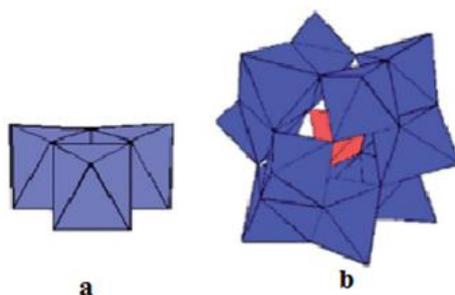
Malgré la grande diversité des POM, seuls quatre grandes familles ont été plus spécialement étudiées. Elles se diffèrent par leurs structures qui peuvent être caractérisées par le rapport M/A ou par la variation de A, d'où découlent plusieurs structures selon ces deux facteurs. Nous présentons brièvement dans ce chapitre les isopolyanions de types Anderson et Lindqvist ainsi que les hétéropolyanions de types Dawson et Keggin.

### 1.3 Différents types dePOM

#### 1.3.1 POM de type Keggin (M/A = 12/1) :

##### 1.3.1.1 Structure et isomère :

Dans ce modèle, un tétraèdre est constitué par un hétéroélément "A" attaché à quatre atomes d'oxygène. D'autre part chaque atome métallique "M" est attaché à six atomes d'oxygène formant ainsi un octaèdre. L'assemblage de trois octaèdres disposés deux à deux avec une arête en commun forme une triade  $M_3O_{13}$ (Figure.3.A).Les éléments de cette triade sont attachés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents ; l'hétéroélément central est attaché au sommet commun aux trois octaèdres de groupement  $M_3O_{13}$ . Au total, les quatre triades  $M_3O_{13}$ réunis autour de l'hétéroélément central forment  $(AO_4)M_{12}O_{36}$ (Figure 3.B).



**Fig. 3:** Triade  $M_3O_{13}$ .b) POM type KEGGIN (selon la référence [21] ) .

Il est important de constater que cette structure présente plusieurs isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) suivant la méthode d'assemblage de ces quatre triades (Figure 4).

l'isomère  $\alpha$ [22]–[26] est le résultat de la connexion des quatre triades, rassemblés par leur sommet ce qui conduit à une symétrie  $T_d$ .

En faisant une rotation de  $\pi/3$  d'une triade de l'isomère  $\alpha$  autour d'un axe  $C_3$  on obtient l'isomère  $\beta$ . Cette structure a été identifiée par Sasaki en 1975 lors de son étude sur l'hétéropolyanion  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ [27].

Une deuxième rotation par  $\pi/3$  d'une deuxième triade conduit à l'isomère  $\gamma$  qui a été synthétisé et identifié par Tézé et col[28].

Toutefois, la rotation de  $\pi/3$  de trois  $M_3O_{13}$  donne naissance à l'isomère  $\delta$ [29]. Finalement, le cinquième isomère  $\epsilon$  est obtenu par rotation de  $\pi/3$  de tous les triades, appelé aussi "Anti – Keggin" imaginé au départ par Johansson [30] et confirmé dernièrement par Contant et col[31] . (Figure 4).

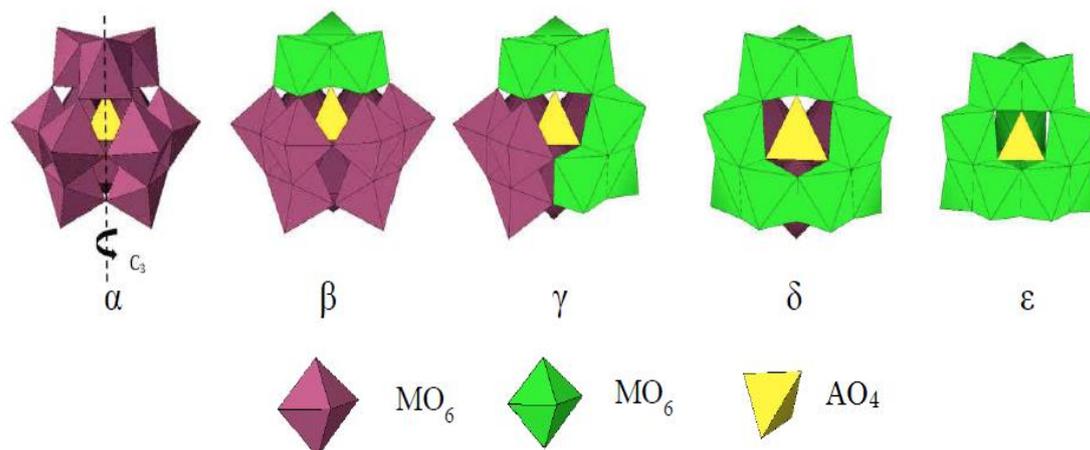


Fig. 4: Isomères de la structure KEGGIN.

### 1.3.1.2 Cluster lacunaire et ses dérivés :

L'hydrolyse maîtrisée et sélective de ces clusters conduit à la création des POM dites lacunaires. Ces lacunes sont le résultat d'arrachement d'un, deux voire trois triades  $MO_6$ , ce qui conduit donc à des dérivés monolacunaire  $[A^{n+}M_{11}O_{39}]^{(12-n)-}$ , dilacunaire  $[A^{n+}M_{10}O_{36}]^{(12-n)-}$  et trilacunaire  $[A^{n+}M_9O_{34}]^{(14-n)-}$  [33], [34] (Figure 5).

Ces espèces lacunaires sont synthétisées directement à partir d'une solution contenant un mélange d'ions métallates de l'hétéroatome. Leur formation s'effectue par un strict contrôle du pH. L'incorporation des ions métalliques dans ces lacunes conduit donc à de nouvelles structures. (Figure 5).

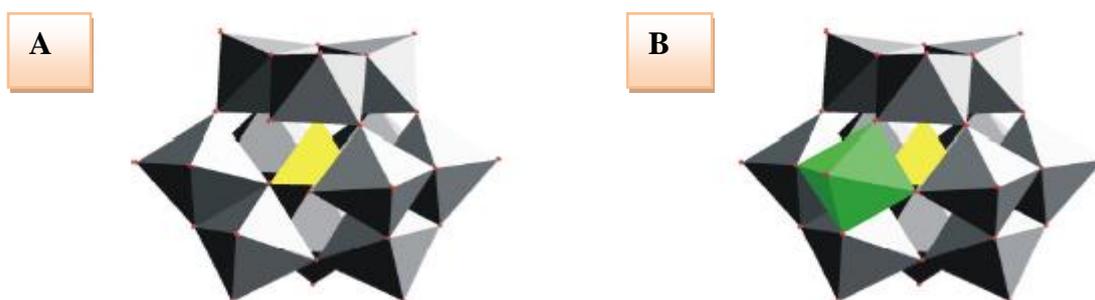


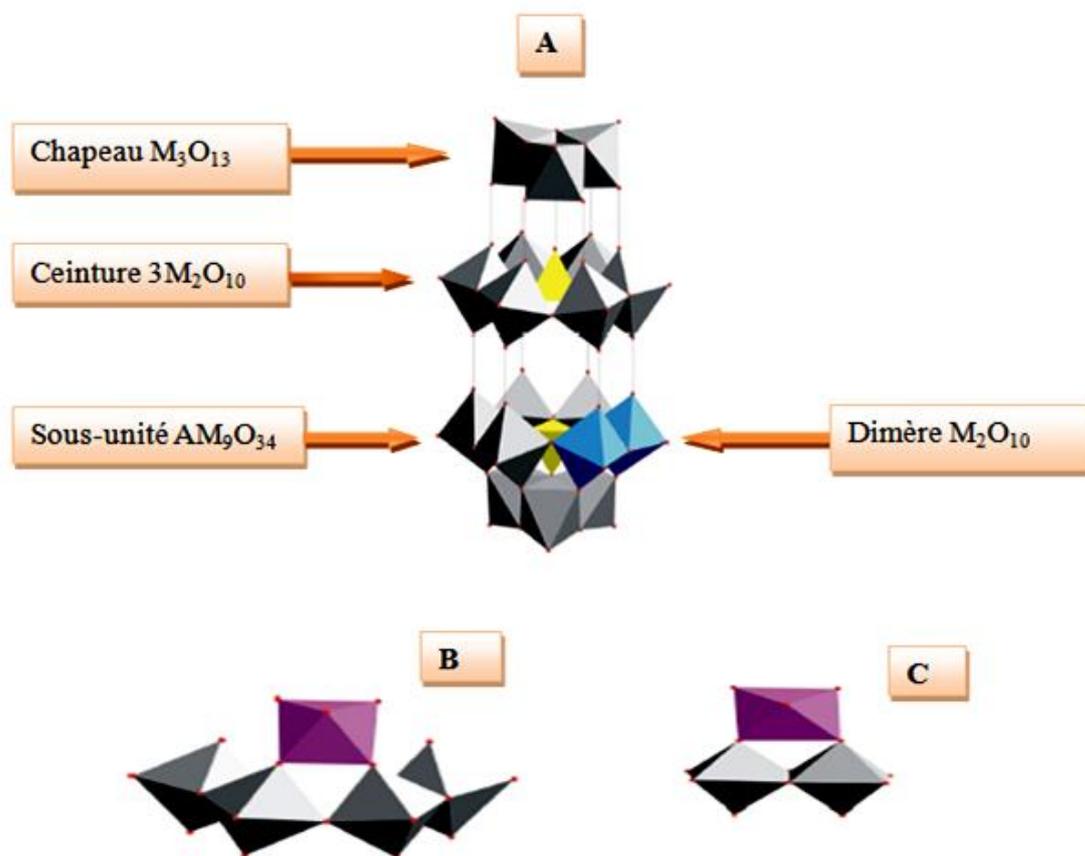
Fig. 5: A) Composé lacunaire  $\alpha$ - $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ . B) Composé mixte  $\alpha$ - $[Ni(H_2O)SiW_{11}O_{39}]^{6-}$  (selon les références [33], [34]).

### 1.3.2 Les POM de type Wells-Dawson (M/A = 18/2)

#### 1.3.2.1 Structure et isomère

Ce cluster, de formule  $[A_2M_{18}O_{62}]^n$ , a été imaginé par A. F. Wells en 1945[35] puis réalisé par B. Dawson en 1953[36]. Ce POM est un hétéropolyanion caractérisé par un rapport M/A égal à 18/2. Il est composé par l'assemblage de deux sous-unités  $AM_9O_{34}$ , liées entre elles par la mise en commun de six atomes d'oxygène. Chacune de ces sous-unités est un assemblage constitué d'un tétraèdre central  $AO_4$  autour duquel est regroupée une triade  $M_3O_{13}$ , nommé chapeau, et trois dimères  $M_2O_{10}$  constituant la ceinture (Figure 6).

Il est à signaler qu'un dimère  $M_2O_{10}$  est constitué de deux octaèdres contenant une arête commune liée entre eux par la mise en commun d'un sommet.



**Fig. 6:** A) Description de la structure de Dawson. B) et C) Représentation des jonctions de type  $\alpha$  et  $\beta$ .

Il est admissible de distinguer que la jonction est dite type  $\alpha$  quand chaque octaèdre de la triade dite chapeau est attaché a deux dimères  $M_2O_{10}$  de la ceinture (Figure 6.A). Par

contre; la jonction est dite  $\beta$  quand chaque octaèdre de la triade (chapeau) est attaché à un seul dimère  $M_2O_{10}$  de la ceinture (Figure 6.B).

La structure de type Dawson se trouve donc sous forme de trois isomères, qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (Figure 7).

L'isomère  $\alpha$  convient au composé synthétisé par B. Dawson. Il contient des connexions (jonctions) de type  $\alpha$  au niveau de chacune de ses deux triades (chapeau). C'est pourquoi, cet isomère contient un plan de symétrie qui traverse les deux ceintures et aussi un axe de rotation d'ordre 3. Il appartient donc à la famille du groupe ponctuel de symétrie  $D_{3h}$ . Les autres isomères  $\beta$  et  $\gamma$  sont le résultat de la rotation de  $\pi/3$  d'une seule triade  $M_3O_{13}$  ou des deux triades, respectivement[37], [38].

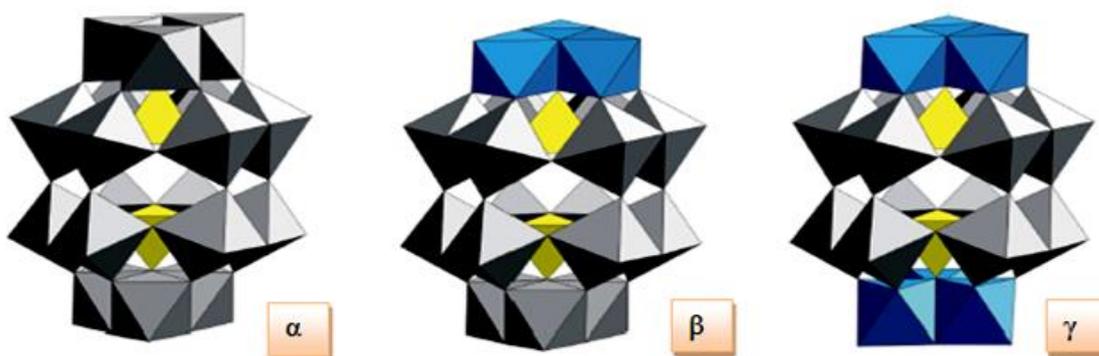


Fig. 7: Différents isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du POM de type Dawson.

### 1.3.2.2 Cluster lacunaire et ses dérivés

Il est facile de créer des hétéropolyanions lacunaires de type Dawson de la même façon que celle de Keggin par un procédé d'hydrolyse basique partielle en jouant sur la valeur de pH, l'arrachement d'un octaèdre de la ceinture ou du chapeau conduit à un ion monolacunaire  $A_2M_{17}$  d'une isomérisation nommée  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  respectivement. Par contre l'arrachement de l'une des deux triades (chapeau) conduit à un cluster trilacunaire  $A_2M_{15}$  (Figure 8).[38], [39].

R. Contant et coll[31] a présumé l'existence d'une entité dite dilacunaire  $A_2M_{16}$  où les deux lacunes se trouvent dans une triade. Cette entité en tant qu'intermédiaire cinétique a été observée par RMN  $^{31}P$  en suivant la réaction  $A_2M_{15} \longrightarrow A_2M_{17}$ .



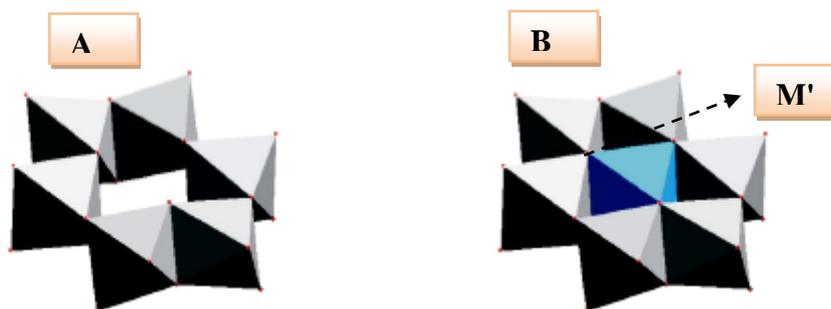
**Fig. 8:** Isomères monolacunaires  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  et trilacunaire B).

La création de lacunes dans ces clusters comme le cas des dérivés de  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$   $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$  ou  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ , équivalant à la perte d'un tétraèdre tungstène (Figure 8)[40], [41] qui permet au POM de se comporter comme des ligands pentadentate donnent alors la naissance à des composés mixtes pouvant être obtenus par incorporation d'un cation métallique  $\text{M}^{n+}$ .

### 1.3.3 Les POM de type Anderson et Lindqvist

#### 1.3.3.1 Structure Anderson

Les clusters nommés POM type Anderson sont des structures de la famille des isopolyanions de formule  $[\text{M}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ . Ils sont définis comme étant un assemblage de six octaèdres coordonnés (figure 9) entre eux au niveau des arêtes formant ainsi une couronne[42]. Evans et coll.[43], [44] ont démontré qu'un atome métallique  $\text{M}'$  peut se lier à six atomes d'oxygène au centre de la couronne dans un environnement pratiquement octaédrique formant à la fin des structures  $[\text{M}'\text{M}_6\text{O}_{24}]^n$  (Figure.9.B).



**Fig. 9:** A) POM type Anderson. B) POM type Anderson contenant un atome central  $\text{M}'$ [45].

### 1.3.3.2 Structure Lindqvist

Contrairement aux autres POM les clusters de type Lindqvist se présentent comme étant une structure compacte. Ces isopolyanions de formule  $[M_6O_{19}]^{n-}$  sont le résultat d'une fusion de six octaèdres partageant un atome d'oxygène en formant donc un ligand oxo en position centrale.(Figure 10)[46].

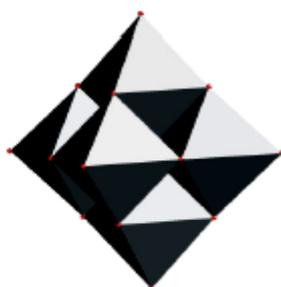


Fig. 10: POM type Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$

### 1.3.3.3 Polyoxométallates mixteset hybrides

Les réactions des POM lacunaires permettent de synthétiser de nouveaux clusters, dont la morphologie et la composition dépendent de la nature des réactifs et des paramètres expérimentaux (T, pH, temps de chauffage...etc.).

Une deuxième approche a été développée par R. G. Finke[47], qui consiste à synthétiser des clusters qui contiennent des ions métalliques tenus entre deux monomères (POM) formant ainsi un sandwich dimère ( Figure 11).

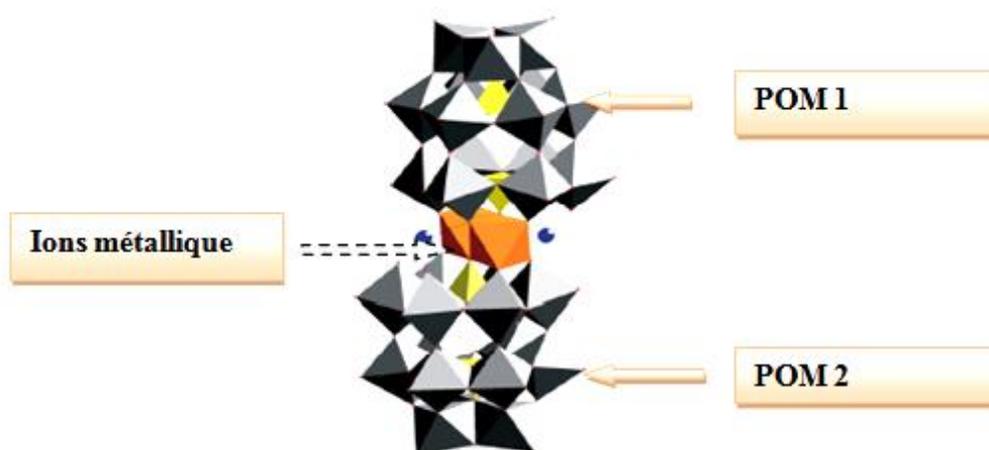
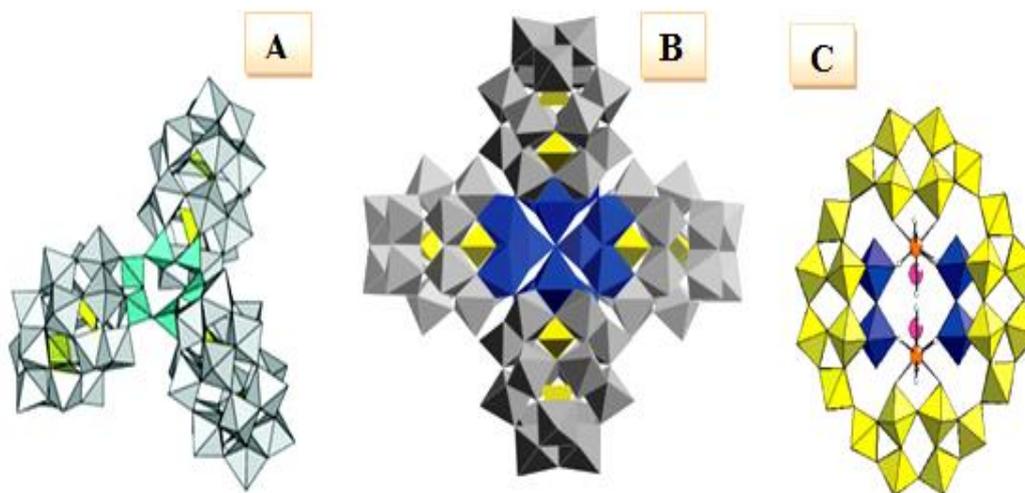


Fig . 11: POM Sandwich saturé  $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$ .

Depuis, la synthèse de nouvelles structures a conduit à la création de clusters, contenant jusqu'à 6 métaux 3d, ou de morphologies différentes aux précédentes tels que, les trimères[48], [49]; les tétramères [50]ou les couronnes[51], [52].(Figure 12).



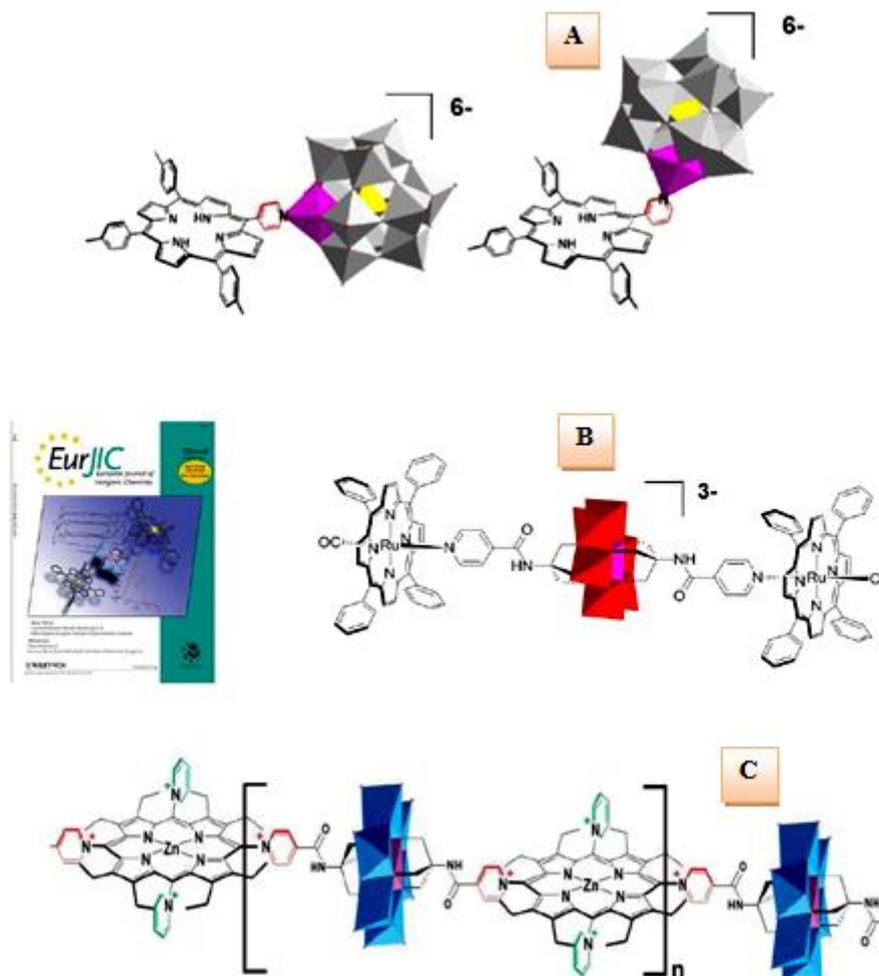
**Fig. 12:** Différentes morphologies de nouvelles POM  
**A)** POM trimère [  $\{ \alpha 2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{Si}_2\text{O}) \}_3(\mu\text{-O})_3 \}^{-18}$  [49]  
**B)** POM tétramère [  $(\alpha\text{-}1,2,3\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5})_4(\text{NH}_4) \}^{35-}$  1 dans  $\text{NH}_4\text{Na-1}$  [50]  
**C)** POM [  $\text{KcP}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}(\text{H}_4\text{W}_4\text{O}_{12})_2\text{Ln}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10} \}^{25-}$  [51].

A partir des années 1990, beaucoup de recherches ont été menées dans l'objectif de synthétiser des POM de taille géante[53]. Les travaux de A. Müller et coll. ont participé à la création de POM de structure originale. Cette équipe est arrivé à élaborer pour la première fois une structure géante contenant plus de 700 atomes avec une masse molaire gigantesque de ( $2400 \text{ g mol}^{-1}$ ) équivalent à 154 atomes de molybdène nommé (roue moléculaire)[54]et depuis beaucoup d'équipes sont arrivés à synthétiser des roues plus grandes[55-58].Les nouvelles structures ont porté le nom de clusters géants, et depuis le rêve est devenu réalité "**this dream has now become reality**"(Figure.12) [53].

Une troisième approche nécessitant une réaction entre deux entités l'une inorganique classique et l'autre organique conduit à des structures dites POM hybridées(Figure 13)[59]–[66].

Une coordination entre des complexes (porphyrines POM)ont été synthétisés par une coordination de l'entités pyridyles attaché par un POM de Linqvist ou Andersson a une porphyrine[67], [68] (figure 13 A);ou le rattachement d'un dérivé POM-pyridyle sur le centre métallique d'une porphyrine complexés par des métaux de transition (Ni, Co et Fe) (Fig. 13B)[69].

Ruhlmann et coll. ont montré qu'il est possible d'élaborer des copolymères POM Andersson-porphyrine. Ces derniers peuvent être utilisés dans plusieurs domaines d'application telles que l'électrocatalyse, les cellules solaires ...(Figure 13C)[70].



**Fig. 13:** Ligands ou complexes de coordination porphyrine(s)– polyoxométallate [70-72].

En résumé, on pourrait dire que cette présentation bibliographique ouvre juste une petite fenêtre sur les structures des POM et leurs richesses qui conduisent automatiquement vers des propriétés très variées.

## 1.4 Propriétés des polyoxométallates

Compte tenu des diverses propriétés des POM que se soit sur le plan application ou pratique et même sur le plan fondamental qui ont marqué l'histoire de ces composés et attiré l'attention des chercheurs nous recensons brièvement quelques propriétés les plus étudiées.

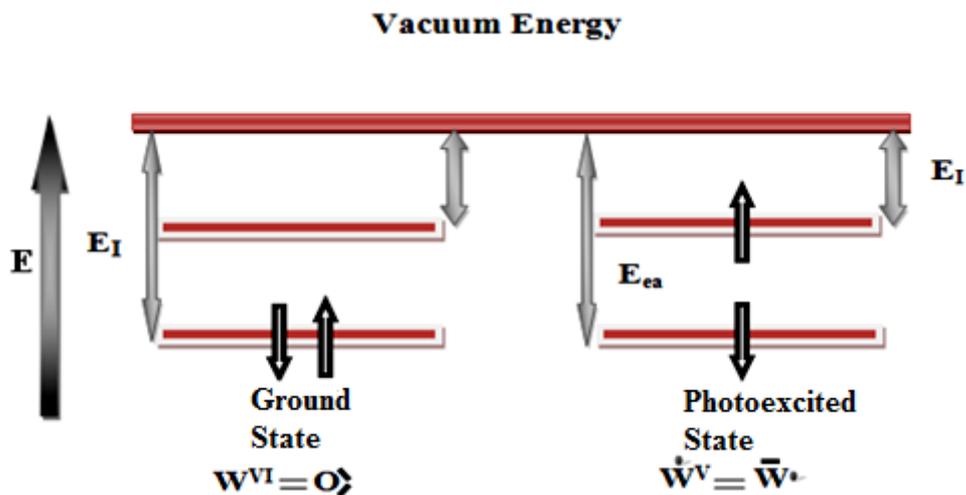
### 1.4.1 Comportement acido-basique

Les POM ont un pouvoir d'ionisation conduisant à une solubilité dans les deux milieux (aqueux ou organique), sauf que leur solubilité dépend de la nature du contre ion surtout en milieu aqueux, Cette solubilité est meilleure en remplaçant le contre ion par des sels d'ammoniums quaternaires [73] ce qui conduit alors à des acides forts (acide Brønsted) d'où vient l'appellation d'isopolyacides ou d'hétéropolyacides[22].

Il est important de signaler que ces acides de Brønsted sont plus forts que les acides minéraux usuels comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HClO}_4$ [74]. Cette acidité est due à la protonation des POM à deux niveaux soit avec l'oxygène de l'extrémité ( $\text{M}=\text{O}$ ) soit avec les oxygènes  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ .

### 1.4.2 Comportement spectral

L'application la plus répandue des polyoxométallates (POM) dépend de leur comportement photoredox[75]. Généralement, les électrons sont excités d'une orbitale (2p) centrée sur l'oxygène vers une orbitale métallique vide (3, 4 ou 5d) conduisant à un état de charge fortement réactivé sous irradiation lumineuse, LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer). La longueur d'onde de la lumière absorbée est principalement entre 200 nm et 600 nm, cette dernière est proportionnelle au nombre d'électrons échangés. En conséquence, un électron est promu à partir d'une orbitale occupée (HOMO) vers une orbitale vide anti-liante (LUMO) menant à la génération d'un radical oxo-centré;(Figure 14).



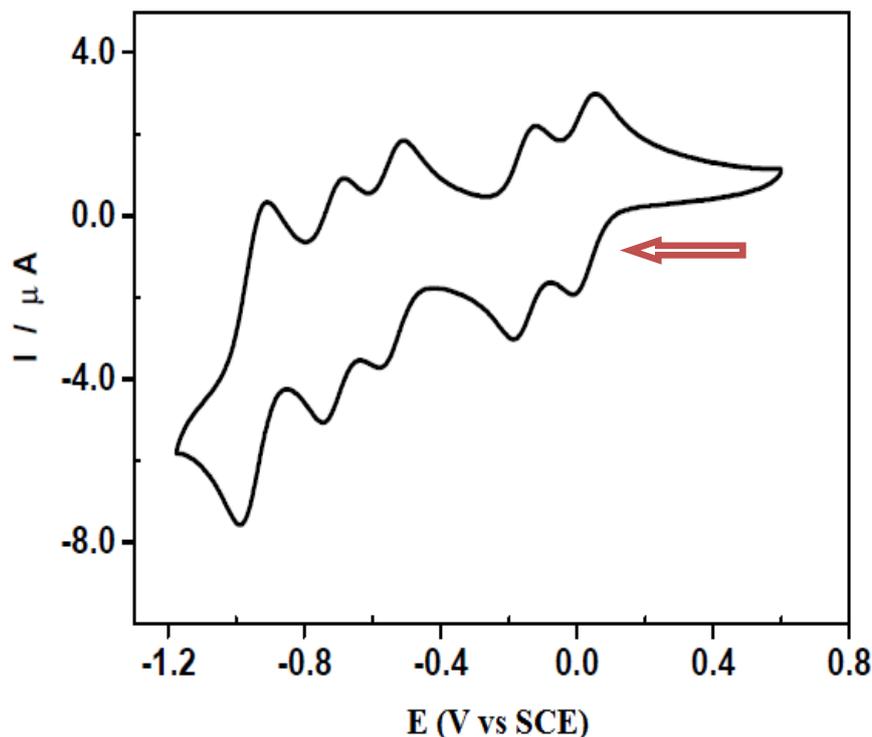
**Fig. 14:**Diagramme orbitalaire simplifié illustrant l'état fondamental et l'état excité d'un électron sur l'orbitale occupée[75].

Notons que lorsque les POM sont photo excitées, elles deviennent très réactives à cause de leur affinité électronique supérieure ( $E_{ea}$ ) qui les rend des oxydants puissants; par contre leur énergie d'ionisation inférieure ( $E_I$ ) les rend des réducteurs puissants par rapport aux espèces de l'état fondamental [76] (Figure 14).

### 1.4.3 Comportement électrochimique

En raison de leur qualité comme étant des matériaux facilement réductibles, les POM se caractérisent par une multitude d'étapes de réduction successives réversibles à un seul électron voir même plusieurs électrons en préservant leurs structures.

Le fameux exemple des polyoxotungstates qui présente des réductions successives de type  $W^{VI} \rightarrow W^V$  est illustré en (figure 15). Ces réductions sont généralement suivies par une protonation à pH inférieur, c'est pourquoi le pH de la solution a une dépendance importante sur le comportement électrochimique de ces POM[22], [76]–[78].



**Fig. 15:** Voltamogramme cyclique de 0,2 mM de  $\alpha$ -[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> en milieu 0,4 M AcOLi +AcOH à pH 6, sur electrode de travail : carbone vitreux.  $v= 10 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Une deuxième caractéristique des POM se manifeste par l'adsorption de ces derniers sur une surface ou alors être greffés par l'intermédiaire d'un polymère ou même incorporés dans la matrice d'un polymère [79]–[83]. Des études ont illustré cette fixation ou incorporation des POM sur des matrices polymériques organique ou inorganique et même sur des électrodes nommées électrodes modifiées[84]–[88].

D'autre part les propriétés physico-chimiques des POM en milieu homogène sont souvent maintenues ou peuvent même être meilleures en milieu hétérogène. C'est pourquoi un nombre important de recherches ont été déjà réalisées pour développer de nouvelles électrodes modifiées[89]–[94] ou sont en cours.

## 1.5 Applications des polyoxometallates

En raison de leurs importantes caractéristiques physico-chimiques, les polyoxo -metallates ont une large gamme d'applications dans différents domaines dont nous citons ci-après quelques exemples.

### 1.5.1 Catalyse

La catalyse est considérée comme étant le domaine d'application principal des polyoxometalates. Cela est dû au nombre spectaculaire de travaux effectués sur ces derniers. En effet, ils ont la caractéristique d'être de bons catalyseurs pour une large gamme de réactions dans les deux milieux (homogène ou hétérogène).

Les nombreux catalyseurs connus aujourd'hui peuvent être classés selon différents critères à savoir, la structure, la composition, le domaine d'application ou l'état d'agrégation.

Deux grands groupes de classification des catalyseurs selon l'état d'agrégation sont communément distingués : les catalyseurs homogènes et les catalyseurs hétérogènes (catalyseurs à l'état solide). Il existe également des formes intermédiaires telles que les catalyseurs homogènes attachés à des solides (catalyseurs supportés), également connus sous le nom de catalyseurs immobilisés ou hétérogénéisés et finalement les biocatalyseurs [95].

Les catalyseurs homogènes sont généralement des composés chimiques bien définis ou des complexes de coordination dispersés ou dissous dans le milieu réactionnel. Les réactifs et le catalyseur sont tous deux dans la même phase [96].

La catalyse hétérogène se déroule entre plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est un solide et les réactifs sont des gaz ou des liquides. Des réactions catalytiques se produisent à la surface du catalyseur solide [96], [97].

#### 1.5.1.1 Catalyse homogène

Les POM solides forment des cristaux ioniques composés d'hétéropolyanions, de contre-ions et d'eau d'hydratation. Lorsque les contre-ions sont des protons, les hétéropolyacides (HPA) sont formés avec une forte acidité, beaucoup plus forte que les acides minéraux. En solution aqueuse, les HPA sont complètement dissociés alors qu'ils sont partiellement dissociés dans des solvants organiques. La grande taille des POM permet une délocalisation de la densité de charge de surface dans tout le polyanion, conduisant à une faible interaction entre  $H^+$  et l'anion. Ceci explique leur forte acidité. Par conséquent, comme de nombreux HPA, l'acidité des espèces  $H_3PW_{12}O_{40}$  est considérée comme un superacide [98]. L'ordre d'acidité en solution est le même que celui observé à l'état solide et diminue dans l'ordre :



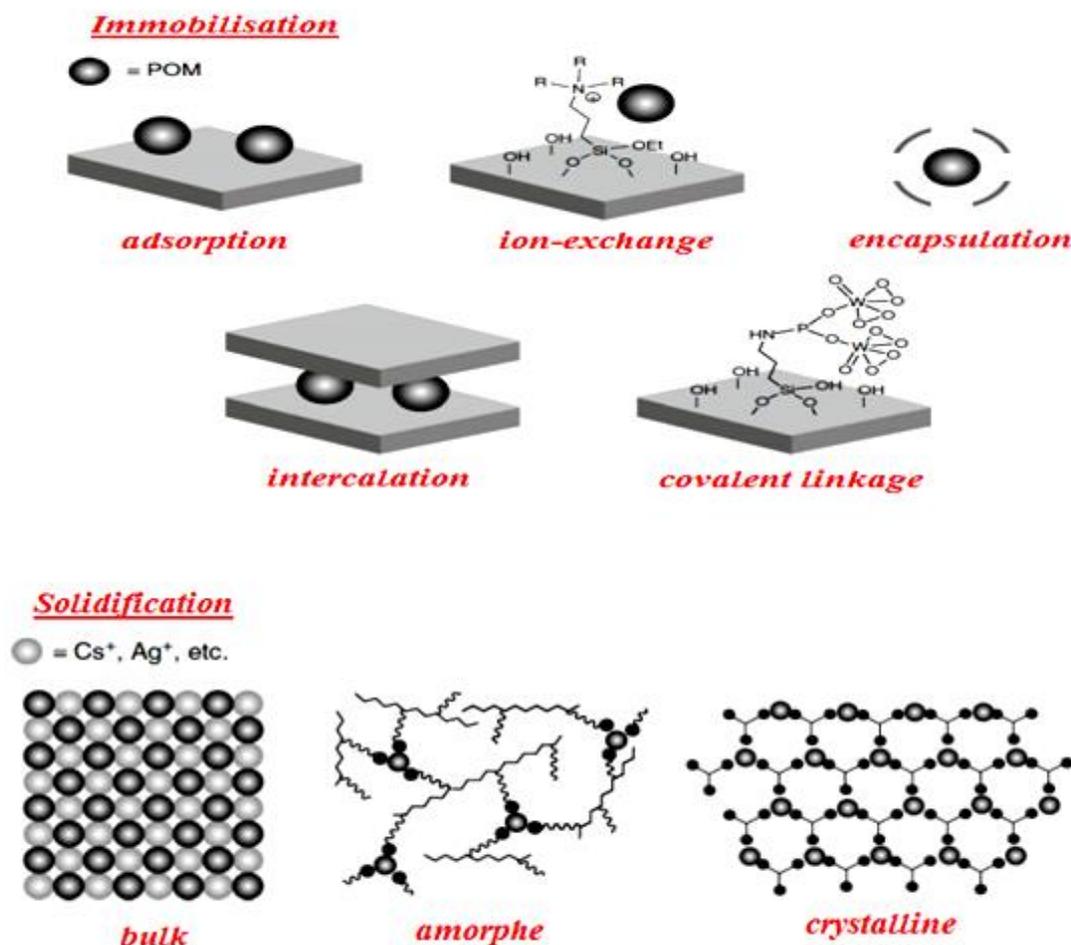
A l'état solide, l'acidité du HPA est plus forte que les acides solides classiques, tels que  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou les zeolites HY.

Cette acidité élevée de Brønsted en fait des catalyseurs alternatifs pour des transformations catalysées par un acide telles que des réactions d'alkylation ou d'acylation basées sur des acides liquides homogènes inamicaux (HF,  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Leur forte propriété acide donne la possibilité de réaliser le procédé catalytique à une faible concentration de catalyseur voire même à une température plus basse. En termes de sécurité, les POM sont des substances cristallines relativement non toxiques et faciles à manipuler [74]. En tant que catalyseurs homogènes acides, les POM montrent une activité dans la condensation [97] l'acétonation [99], l'estérification [100], les réactions d'alkylation [101] et l'hydratation des oléfines [74].

En plus de leur acidité élevée, les POM affichent un comportement redox efficace permettant ainsi des transformations rapides dans des conditions douces. Ceci fait, les POM sont des catalyseurs hautement efficaces dans les réactions d'oxydation [102], [103]. On peut utiliser à la fois le dioxygène et le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Le mécanisme est de type redox qui signifie que le substrat est d'abord oxydé par le POM, suivi par une ré-oxydation du POM par  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La réduction du POM en solution est réalisée par une protonation pour maintenir la charge des polyanions. Les deux étapes redox peuvent être réalisées dans un même réacteur, sous conditions monophasiques ou biphasiques, ou séparément dans un second réacteur pour  $\text{O}_2$  [104]. Dans des conditions biphasiques, un catalyseur de transfert de phase est nécessaire. Malheureusement, la grande variété de polyanions dépendant du pH en solution complique la connaissance des mécanismes des réactions d'oxydation catalysées par les POM [74].

### **1.5.1.2 Catalyse hétérogène**

Le développement de catalyseurs hétérogènes efficaces à l'aide des POM dans le cadre des réactions d'oxydation en phase liquide a déjà été tenté et les stratégies peuvent être classées dans les deux groupes principaux suivants : l'immobilisation de POM sur support solide ou la solidification des POM (figure 16). La première catégorie concerne l'immobilisation de POM par adsorption, encapsulation, liaison covalente ou processus d'échange ionique sur des particules insolubles et la deuxième stratégie joue sur la sélection des contre-ions appropriés pour former des matières ioniques solides insolubles.



**Fig. 16:** différentes méthodes d'hétérogénéisation des espèces polyoxométallates selon la référence[105].

Toutes ces stratégies ont été tentées et appliquées avec plus ou moins de succès aux réactions d'oxydation ou d'époxydation. D'une part, l'immobilisation par adsorption sur des supports inertes est le moyen le plus simple de former des catalyseurs solides [106], [107]. D'autre part, elle contribue à augmenter la faible surface spécifique des catalyseurs POM non supportés (<10 m<sup>2</sup> / g). Malheureusement, la décomposition ou le lessivage des POM se produisent souvent avec cette méthode [108]. L'encapsulation dans la matrice de silice ou autre [83], [109]–[111] ou l'intercalation en double hydroxyde en couches, pourrait résoudre le problème de lixiviation. Dans ce cas, la faible accessibilité des substrats organiques, en raison de leur comportement hydrophile et / ou la faible surface spécifique du catalyseur, est le principal problème associé à ces approches [112]. De plus, la formation d'entités ioniques solides insolubles peut réduire la solubilité des POM dans des solvants aqueux ou organiques. La sélection de contre-ions appropriés pourrait augmenter l'insolubilité des POM et pourrait

même augmenter la surface spécifique du catalyseur [113]. L'introduction de particules magnétiques dans des matériaux en poudre de POM a également été réalisée pour améliorer et faciliter la séparation du catalyseur [114]. Néanmoins, les matériaux en vrac limitent l'accessibilité et diminuent l'activité intrinsèque des POM. Dans un milieu biphasique, un catalyseur de transfert de phase est nécessaire pour permettre l'activation de POM solubles dans la phase aqueuse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et leur réactivité vis-à-vis du substrat situé dans la phase organique. Par une sélection appropriée du tensioactif, (généralement un ion alkylammonium), il a été réalisé la formation de matières insolubles partagées entre les deux phases [115], [116].

Plus remarquablement, certains tensioactifs permettent la solubilité du catalyseur pendant la réaction, mais lorsque le peroxyde d'hydrogène est consommé ou que la température chute, la précipitation du catalyseur se produit et permet sa récupération facile. Néanmoins, la précipitation incontrôlée pourrait conduire à une récupération de particules difficiles [117], [118]. De plus, l'immobilisation par échange d'anions [102], [119] ou la réticulation ionique des POM avec des polymères a été réalisée avec succès pour former des catalyseurs hybrides [120], [121].

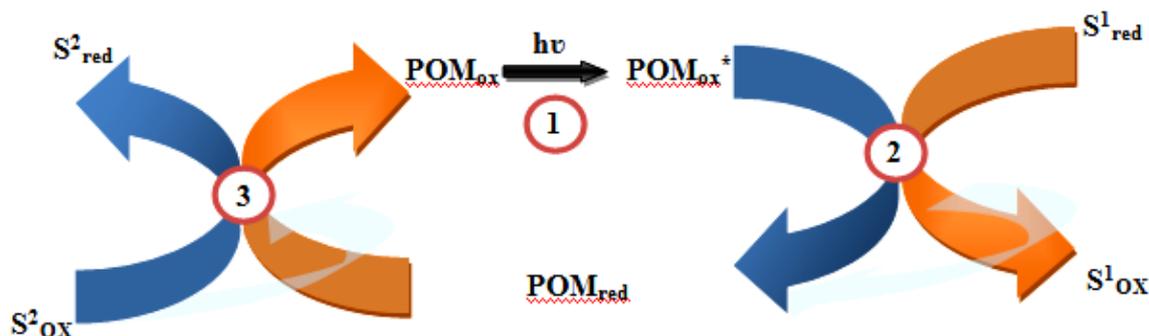
Ikegami et ses collaborateurs ont préparé un nouveau catalyseur insoluble d'un complexe réticulé constitué de [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> et N-isopropylacrylamide avec des cations ammonium. Ce matériau hybride catalyse l'oxydation de divers substrats, y compris les alcools allyliques, les amines et les sulfures avec du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueux à 30% dans des conditions réactionnelles douces sans solvants organiques [122]–[124].

Neumann et ses collègues ont appliqué cette stratégie au développement d'un système polyéthylèneimine alkylé / POM [121], [125].

### 1.5.2 Photochimie des POM

Bien que la photoréactivité des POM a été connue auparavant, l'étude systématique de la photocatalyse des polyoxométallates n'est devenue un sujet dominant que dans les années 1980 par les équipes de Hill, Papaconstantinou, Yamase et autres. [8], [103], [126]. Ces études ont été axées sur la photooxydation de substrats organiques en utilisant trois types de POM, des hétéropolyoxométallates de type Keggin [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> et Dawson [X<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>n-</sup>, respectivement (M = Mo, W, X = Si, P, etc.) ainsi que l'ion decatungstate [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>]<sup>4-</sup>. [127]

La photooxydation catalysée par polyoxométallate de substrats organiques suit un cycle photoréoxidé général tel qu'indiqué à la figure 17 où  $S_1$  = substrat organique (c'est-à-dire donneur d'électrons) et  $S_2$  = accepteur d'électrons, par ex.  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H^+$ . En général, deux mécanismes d'oxydation possibles sont discutés selon le déroulement de la réaction dans des conditions strictement inertes, en l'absence ou en présence de molécules d'eau.[128]



**Fig. 17:** Schéma général d'un cycle photocatalytique à base de polyoxométallate (1) Photoexcitation d'une  $POM_{ox}$  par absorption de photons ; (2) l'oxydation du substrat ( $S_1$ ) et la réduction de la POM donnant  $POM_{red}$ ; (3) Réduction d'un second substrat ( $S_2$ ) et réoxydation de la POM.

Cas 1 : En présence d'eau, on admet généralement que ces molécules sont préassociées à la coquille de la POM par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. Après la photoexcitation des liaisons M-O du groupe, cette pré-association permet l'abstraction facile de l'atome d'hydrogène par clivage homolytique des liaisons H-OH, conduit à la formation d'un radical hydroxyle  $OH^\cdot$  et d'unhydroxyde métallique M-OH.[128]

Cas 2 : En absence d'eau, le substrat se préassocie à la POM, et lors de la photoexcitation, l'extraction d'atomes d'hydrogène à partir du substrat est directement réalisée par le radical oxo de la POM.[127]

Au cours de la dernière décennie, il a été accepté dans le monde entier qu'un changement des sources d'énergie vers des systèmes durables et neutres en carbone est nécessaire pour limiter les effets du réchauffement climatique pour les générations futures.[129] Une approche prometteuse est l'utilisation de systèmes photochimiques où la lumière du soleil est convertie en énergie chimique utile. Les polyoxométallates ont été utilisés dans une gamme de réactions photoréductrices ayant un impact direct sur

l'environnement, l'activation photoréductrice homogène du CO<sub>2</sub> sur les POM et la production photoréductrice de l'hydrogène. En outre, les POM sont récemment devenus des candidats majeurs dans la recherche de catalyseurs d'oxydation de l'eau, légers et viables.

### 1.5.3 POM en solution

#### 1.5.3.1 Oxydation de l'eau par Ru- et Co-polyoxométallates

Au cours des dernières années, il a été démontré que les POM substituées par un métal de transition peuvent être utilisées comme catalyseurs inorganiques et homogènes pour l'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire et en protons.[2], [130]–[132]. L'oxydation de l'eau à 4 électrons représente l'étape critique de la réaction de fractionnement d'eau qui peut être utilisée pour générer de l'hydrogène à partir de l'eau pour une utilisation comme support d'énergie secondaire. Cependant ce système doit être piloté par la lumière solaire pour obtenir une conversion directe de l'énergie solaire en énergie chimique stockable. Le développement de catalyseurs stables et économiquement viables capables d'effectuer l'oxydation de l'eau par la lumière du soleil constituerait une avancée majeure vers les systèmes énergétiques neutres.

Récemment, des systèmes à base de POM ont été rapportés où le catalyseur d'oxydation de l'eau active (par exemple  $[\text{Ru}_4(\text{O})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$  ou  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  a été couplé à des photosensibilisateurs à base de ruthénium. Ces derniers ont permis le développement de complexes d'oxydation d'eau stables[133]–[135]. Le système à base de cobalt-POM rapporté par Hill et col. est un exemple remarquable où le cluster  $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  agit comme catalyseur d'oxydation d'eau et un couple rédox  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$  [bpy = 2,2' Bipyridine) agit comme une navette d'électrons résultant de l'oxydation d'eau par le Co-POM vers l'accepteur stœchiométrique d'électrons, Dans des conditions optimisées, le système présente plus de 220 cycles catalytiques avec des rendements quantiques élevés jusqu'à  $\phi = 0,30$ [136].

#### 1.5.3.2 Oxydation de l'eau par le polyoxoniobate

Très récemment, Peng et coll. ont démontré que l'oxydation de l'eau est également possible en utilisant des clusters de POM à base de niobium telles que  $[\{\text{Nb}_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}\}]^{10-}$  qui comprend des POM de Keggin à base de Niobium liées dans des chaînes infinies 1D par  $\text{Nb}_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [75]. Les études récentes montrent que le Nb-POM peut être combiné avec un hydrogène (c'est-à-dire lorsqu'une suspension du Nb-POM immergée dans l'eau pure est irradiée avec une lumière UV en présence du co-catalyseur NiO, la formation d'oxygène et d'hydrogène a été détectée, bien qu'à une vitesse de

rotation et nombre de cycles catalytiques relativement faibles. Les auteurs suggèrent que le système pourrait être combiné avec des photosensibilisateurs à base de Ru pour permettre à une photoactivité dans le domaine visible.

### 1.5.3.3 Oxydation de l'eau par des anions de Dawson dans des liquides ioniques

Un concept complètement différent pour l'oxydation de l'eau par les POM a été récemment rapporté par Bond et coll. Dans leur travail, ils ont démontré que l'irradiation UV des clusters classiques de Dawson  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  dans des liquides ioniques contenant (1-butyl-3-méthylimidazoliumtétrafluoroborate ou diéthanaminehydrogénosulfate) conduit à l'oxydation de l'eau, donnant ainsi de l'oxygène moléculaire et des protons. Cette réactivité est remarquable étant donné que l'anion Dawson  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  ne présente pas ce type de réactivité en phase purement aqueuse ou dans d'autres solvants tels que l'acétonitrile ou le dichlorométhane[75].

Les auteurs attribuent cette réactivité unique à deux effets qui sont tous les deux liés à l'utilisation de liquides ioniques. Tout d'abord, les potentiels rédox réversibles formels  $E_F^0$  de la POM dans les liquides ioniques sont beaucoup plus positifs par rapport à d'autres solvants organiques et des déplacements de plus de 500 mV sont observés. De plus, il a été rapporté que la structure des agrégats d'eau dans les liquides ioniques est très différente de celle bien connue liée à l'hydrogène de l'eau et pourrait donc faciliter l'oxydation de l'eau. Un inconvénient de la réaction est l'utilisation de la lumière UV au lieu de la lumière visible, et la photosensibilisation peut être utilisée comme une stratégie pour permettre l'utilisation de la lumière visible [75].

### 1.5.3.4 Activation du CO<sub>2</sub> par une photoréduction

Afin d'activer des petites molécules telles que le CO<sub>2</sub> sur des POM, un site de liaison doit être incorporé dans la coquille de la POM. Les interactions entre le CO<sub>2</sub> et l'anion oxoextérieur négativement polarisé étant électrostatiquement non favorisées et il a été suggéré que les anions Keggin du type  $[TM(L)AW_{11}O_{39}]^{n-}$  (TM = métal de transition, L = ligand, A = hétéroatome) pourraient être utilisés comme sites de liaison au CO<sub>2</sub>[137].

Un anion Keggin lacunaire Ru-substitué,  $[Ru^{III}(H_2O)SiW_{11}O_{39}]^{5-}$  a été utilisé dans une solution de toluène en présence de CO<sub>2</sub> en utilisant la triéthylamine comme donneur d'électrons sacrificiel. Après irradiation avec de la lumière UV, le CO a été identifié comme étant le seul produit de réaction à base de CO<sub>2</sub>. L'étude computationnelle des intermédiaires réactionnels proposés a montré que la triéthylamine ne joue pas seulement le rôle d'un

donneur d'électrons sacrificiel (agent réducteur), mais aussi agit comme stabilisateur supramoléculaire dans l'activation de CO<sub>2</sub> à base de cluster.

Dans une étude approfondie sur la photoréduction du CO<sub>2</sub> catalysée par [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] (Dmbpy = 4,4-diméthyl-2-bipyridine), Kou et coll. ont observé que le complexe initial de chlorure se transforme rapidement en complexe Re(I) coordonné par le DMF, qui évolue alors vers l'intermédiaire clé Re<sup>0</sup>(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>(COOH). Cette espèce a été identifiée au moyen d'une spectrométrie d'ionisation à froid. De leur part Carter et ses collaborateurs ont montré que le complexe Re(I) est actif après sa 2ème réduction électrochimique [137].

Sur cette base Coen et coll. ont proposé le mécanisme réactionnel représenté sur la figure 18 qui peut être résumé comme suit. Initialement, la réduction du {Re(L)-POM} par H<sub>2</sub> génère "1" avec deux électrons supplémentaires, délocalisés sur les atomes de tungstène du POM, et deux protons. Ensuite, la photoabsorption conduit à un état excité, "1\*", suivi par la libération du solvant, "2", et l'addition de CO<sub>2</sub>, "3". Ensuite, deux étapes de protonations consécutives, "4" et "5", conduisent à la génération du CO coordonné avec le {Re(L)-POM-CO} "5" et H<sub>2</sub>O. Enfin, le CO est libéré, "6", et en présence de solvant, le cycle catalytique est terminé.

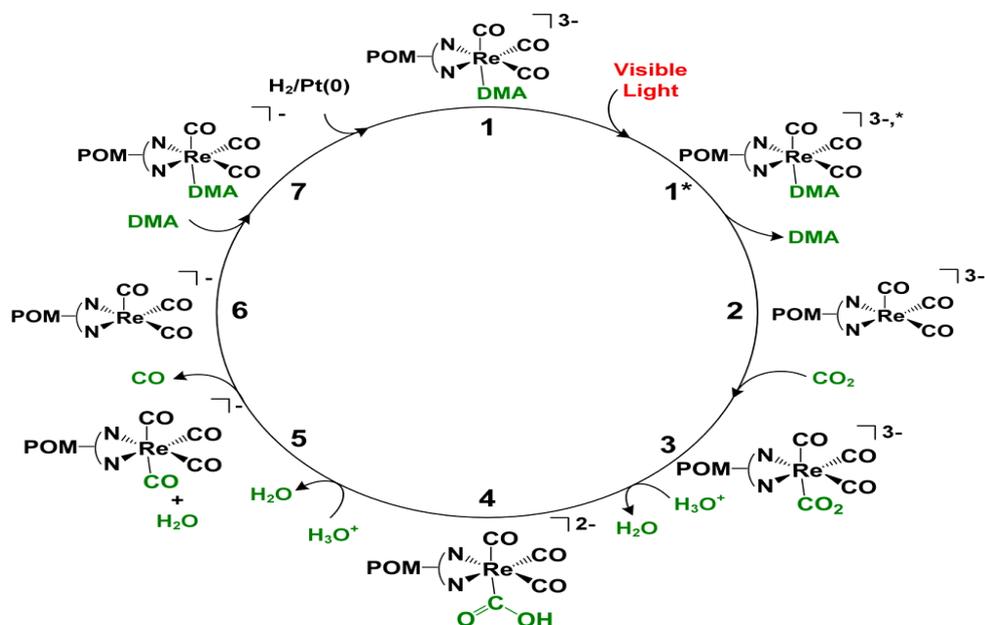


Fig. 18: Mécanisme réactionnel de la photoréduction du CO<sub>2</sub> (figure d'après la réf [137]).

### 1.5.3.5 Génération de H<sub>2</sub> par photoréduction

Une caractéristique remarquable qui a souvent été observée lors de la photo-oxydation de substrats organiques, cette dernière se manifeste par la capacité des espèces POM à réduire spontanément les protons en hydrogène moléculaire dans des conditions anaérobiques où la réoxydation des POM réduite peut se produire par transfert d'électrons aux protons (facile en présence de Pt colloïdal ou d'autres catalyseurs de formation d'hydrogène). Il a été montré par plusieurs groupes qu'il est crucial d'utiliser un cluster qui peut subir de multiples réductions d'électrons tout en empêchant la décomposition des POM. Des exemples typiques de ce comportement sont les anions Keggin et Dawson ainsi que le cluster décatungstate [W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>] [75].

### 1.5.4 POM Immobilisé sur des matériaux

Les efforts scientifiques récents dans le domaine de la photocatalyse supportée ont été adressés pour accroître la sélectivité du procédé photocatalytique pour l'oxydation partielle ou synthétique. Les oxydes métalliques semi-conducteurs qui sont traditionnellement utilisés comme photocatalyseurs, tel que le TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> et autres, ont mis en évidence plusieurs inconvénients.

Parmi ces inconvénients, on peut citer la faible quantité de photons absorbés dans la région visible, la vitesse de recombinaison élevée des paires d'électron-trou photoproduites, la difficulté d'accroître l'activité par chargement ou dopage du photocatalyseur et la désactivation en l'absence de vapeur d'eau. Plusieurs stratégies ont été envisagées pour réduire ces inconvénients et augmenter l'activité photocatalytique de ces photocatalyseurs [138].

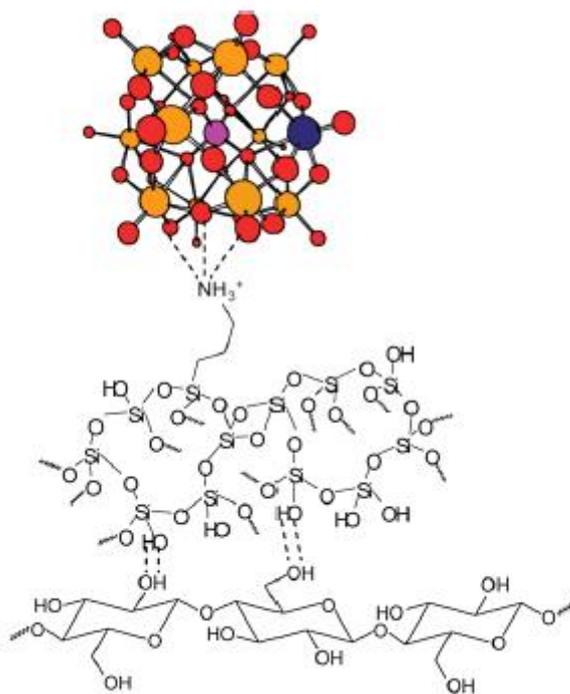
#### 1.5.4.1 POM Immobilisée sur des semi-conducteurs

Guo et coll. ont rapporté l'utilisation de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> et H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> préparé en incorporant les POM dans la matrice de silice par une technique sol-gel. L'activité photocatalytique des composites a été testée par dégradation de l'acide malique, qui était totalement minéralisé en deux heures par irradiation UV. Les produits intermédiaires formés sur l'électrode modifiée (SiO<sub>2</sub>-POM) ou sur TiO<sub>2</sub> nu ont été les mêmes, ce qui indique que dans les deux systèmes, le radical OH<sup>•</sup> était l'espèce oxydante principale. En variant, une silice fonctionnalisée par une amine, cette dernière peut être utilisée comme support pour le polyoxométallate substitué par un métal de transition (TMSP). Dans ces TMSP, le métal de transition additif est coordonné à cinq atomes d'oxygène, et selon Guo et coll., il possède le sixième site de coordination occupé par une molécule d'eau. La molécule d'eau de la plupart

des TMSP peut être substituée dans les milieux aqueux par des ligands tels que les pyridines ou l'ammoniac. Guo et coll. ont remplacé un atome W(VI) par un Ni(II). Le TMSP, [Ni(H<sub>2</sub>O)SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>], a été coordonné de manière covalente par les centres Ni à l'amine fixée sur la silice. Le colorant de la rhodamine B a été complètement minéralisé en utilisant ces photocatalyseurs hétérogènes et il n'y a pas eu de lixiviation d'hétéropolyacide.

Shen et coll. proposent l'utilisation de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/MCM-41 (tamis moléculaires mésoporeuses) supporté par imprégnation de Si-MCM-41 fluoré pour l'oxydation sélective d'alcools en aldéhydes en milieu liquide ionique. L'activité photocatalytique de ce matériau était supérieure à celle de l'HPA nu. Les auteurs ont observé une quantité de charge optimale de 30% en poids de HPA. L'utilisation d'un liquide ionique au lieu de CH<sub>3</sub>CN a amélioré la réactivité. D'autre part, le pesticide imidaclopride a été partiellement dégradé (58,0%) après 5 h d'irradiation à 365 nm en utilisant H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/MCM-41, préparé par imprégnation avec 50% en poids de HPA.

La préparation de matériaux hybrides cellulose/silice fonctionnalisés par des polyoxométallates de type Keggin utilisant la synthèse sol-gel dans des conditions douces a également été développée. Ces matériaux sont constitués de 37% de silice modifiée par la propylamine dispersée sur des fibres cellulosiques (56% en poids) et une petite quantité (2%) de polyoxoanions de type Keggin fixés électrostatiquement aux groupes amino protonés, comme indiqué sur la Fig.19. L'espèce HPA composée de groupes [PV<sub>2</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>40</sub>], [PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>] et [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ou [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>], fonctionnalisées par des interactions électrostatiques entre l'HPA et les groupes propylamino protonés de la silice modifiée. Aucune liaison covalente (C-O-Si) entre la cellulose et la silice n'a été détectée. Malgré leur teneur élevée en silice, l'hybride (cellulose / silice) conservent des propriétés cellulosiques basiques telles que la structure fibreuse, la cristallinité, la porosité élevée et la faible densité. Le matériau biologique, fonctionnalisé avec 2% de [PVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>], montre une activité élevée vers l'oxydation des composés organiques volatils [138].



**Fig. 19:** Représentation schématique des interactions chimiques dans les hybrides cellulose-silice fonctionnalisés par HPA (figure selon la réf[138]).

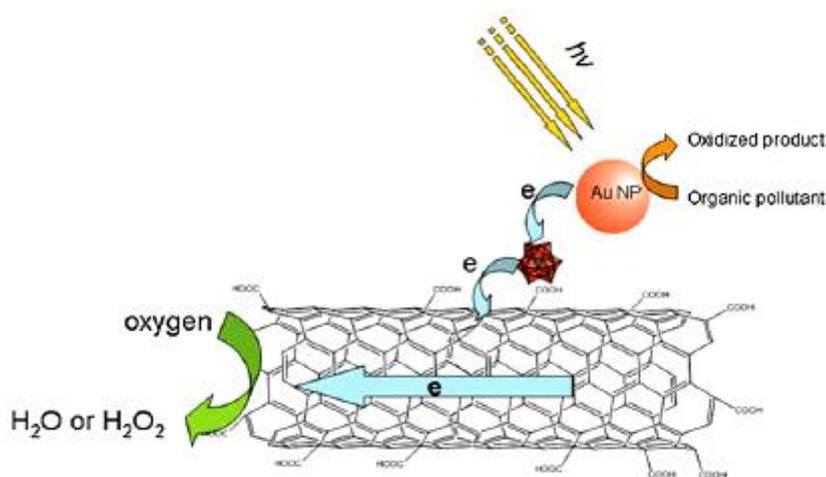
#### 1.5.4.2 POM sur les zéolites

L'utilisation d'une zéolite comme support de HPA a été explorée dans une étude classique par Ozer et Ferry, qui ont signalé l'utilisation d'une zéolithe NaY avec  $H_2NaPW_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  ou  $H_3PMo_{12}O_{40}$  comme photocatalyseurs pour la dégradation du 1,2-dichlorobenzène. Dans ce cas, l'HPA a été ajoutée à la suspension de zéolithe irradiée. Les auteurs attribuent un rôle important à la surface de la zéolithe dans l'amélioration de la vitesse de dégradation photocatalytique du substance. De plus, selon Ozer et Ferry, la surface de la zéolithe stabilise les états de transfert de charge et les espèces transitoires comme  $OH^\bullet$ .

De leur part, Leal Marchena et coll ont procédé à l'immobilisation d'un  $H_3PW_{12}O_{40}$  par imprégnation humide sur des zéolites  $NH_4Y$  et  $NH_4ZSM5$ . Ils ont remarqué que l'anion Keggin a été partiellement transformé en  $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$  pendant la synthèse et le séchage doux du composite (sous vide à  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les propriétés acides des deux séries de composites sont assez similaires, malgré la force acide élevée de  $NH_4ZSM5$ . Ces matériaux sont actifs pour la dégradation photocatalytique du 4-chlorophénol en régime liquide-solide et la production de radicaux  $OH^\bullet$  responsable de la dégradation de cette substance [138].

### 1.5.4.3 POM Immobilisé sur les Nanotubes de Carbone

Aussi les nanotubes de carbone ont été utilisés comme support d'HPA. L'utilisation d'une POM Keggin comme molécules réductrices et pondeuses entre les nanotubes de carbone et les nanoparticules métalliques d'Or conduit à un composite avec une importante activité photocatalytique sous lumière visible [138]. Une mince couche de HPA (environ 2 nm) autour des nanoparticules d'Or supportée sur la surface des CNT (nanotubes de carbone). Le composite Au / HPA / CNT était plus actif pour la dégradation photocatalytique de la rhodamine B sous lumière visible que le photocatalyseur mono ou bicomposé. Cette activité photocatalytique augmentée est attribuée à un effet synergique entre les trois composantes. En effet, l'excitation de lumière visible de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'Or induit le transfert d'électrons de l'Or vers le HPA. De cette manière, les nanoparticules d'Or déficientes en électrons peuvent oxyder les composés organiques. D'autre part, le transfert d'électrons de la HPA réduite vers les CNT peut diminuer la recombinaison électron-trou. Enfin, les électrons emprisonnés sur les CNT peuvent réagir avec O<sub>2</sub> comme indiqué dans la Fig. 20.



**Fig. 20:** Mécanisme photocatalytique d'un photocatalyseur hétérogène à base d'HPA/Au supporté sur des matériaux semi-conducteurs activés sous irradiation [138].

### 1.5.4.4 POM immobilisé sur Matrice polymérique

La conductivité des polymères organiques, leurs propriétés rédox réversibles combinés à leur coût relativement faible et à leur bonne aptitude au façonnage rendent ces matériaux comme d'excellents substrats pour l'intégration des POM. Un certain nombre de polymères peuvent être utilisés pour créer des matériaux hybrides avec POM; cependant, les plus courants sont le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PT),

polypyridine et leurs dérivés. Les procédures d'immobilisation des POM dans une matrice polymérique se répartissent en deux grandes catégories :

1- En suivant l'approche en deux étapes, un film de polymère est déposé sur un substrat par centrifugation ou électropolymérisation. Le film est ensuite trempé dans une solution POM permettant la diffusion et l'incorporation du POM dans la matrice polymérique.

2- La méthode la plus courante se manifeste à l'oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère pour former un film de polymère en présence d'une solution de POM.

Lors de la polymérisation électrochimique d'un monomère, la solution de POM est souvent utilisée comme électrolyte. L'application d'un potentiel d'oxydation adéquat induit le dépôt sur l'électrode de travail d'un film de polymère dopé par la molécule POM. Les techniques de polymérisation aboutissent à un matériau hybride nanostructuré dans lequel la molécule POM volumineuse est piégée dans une matrice polymérique.

Pour préparer des matériaux hybrides, Gomez-Romero a comparé la méthode chimique-électrochimique combinée avec la procédure de polymérisation électrochimique directe.

La méthode directe a impliqué l'électropolymérisation à partir d'une solution d'aniline et  $\text{PMo}_{12}$  alors que dans le procédé combiné, ils ont fait réagir l'aniline directement avec  $\text{PMo}_{12}$ , transférer le produit solide résultant dans une solution acide et puis l'électrodéposer sur une électrode. L'approche électrochimique directe a donné lieu à des films plus épais et plus poreux qui ont montré des courants faradiques plus importants que ceux préparés par l'approche chimique-électrochimique combinée [139].

#### **1.5.4.5 POM immobilisé par autoassemblage couche par couche**

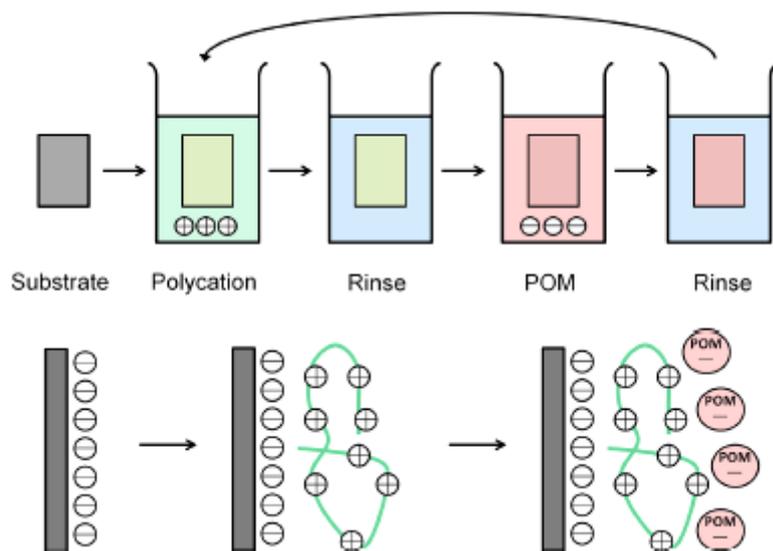
Le dépôt couche par couche (LbL), publié par Decher dans les années 1990 [140], implique l'adsorption alternée des couches positives et négatives sur une surface de support au moyen d'une attraction électrostatique. Deux molécules chargées de manière opposée sont revêtues séquentiellement sur la surface de support. Après chaque cycle de trempage, la charge de surface est inversée, ce qui permet le dépôt de la couche suivante. Cette technique aboutit à la formation de structures multicouches stabilisées principalement par de fortes forces électrostatiques et même par la présence des liaisons hydrogènes.

Depuis les travaux d'Ingersoll, Kulesza et Faulkner en 1994, la LbL est devenue une technique importante pour la préparation des films minces car elle combine un certain nombre

d'avantages distincts telle que la rentabilité. Cette technique simple peut être appliquée à une gamme diversifiée de matériaux, tout en permettant le contrôle de l'épaisseur du film déposé et autres.

Sachant qu'une couche de polyelectrolyte chargée positivement est nécessaire pour les dépôts de films par LbL sur des substrats et cela à cause de l'ionisation des POM en solution qui conduit à la formation d'une couche chargée négativement fig. 21.

Le principe de la technique se manifeste au trempage de substrat (habituellement préoxydé pour augmenter la charge de surface négative) dans une solution de polycations puis le rincer pour enlever les espèces libres en excès. Le nouveau substrat chargé positivement est ensuite trempé dans une solution de POM et rincé de nouveau fig.21. En raison de la forte attraction électrostatique, chaque étape de dépôt ne prend que quelques minutes, cette technique est beaucoup plus rapide que les dépôts par chimisorption. Le processus couche par couche peut être répété plusieurs fois pour construire rapidement et efficacement des films minces multicouches stabilisés électrostatiquement[139].



**Fig. 21:** Auto-assemblage couche par couche (LbL) d'un composite de couche mince POM par adsorption séquentielle de couches de polyelectrolyte et de POM (figure selon la réf [139]).

Finalement l'assemblage par LbL est une technique idéale pour la préparation des films minces d'électrode-POM et depuis l'étude de Decher, beaucoup de travaux ont été réalisés sur ces composites POM multicouches stabilisés électrostatiquement.

Il est important de noter que ces POM possèdent une large gamme d'applications autres que celle citées, telles que la médecine en vu de leur activité antivirale, antibactérienne...etc.

#### 1.5.4.6 POM et Nanoparticules métalliques

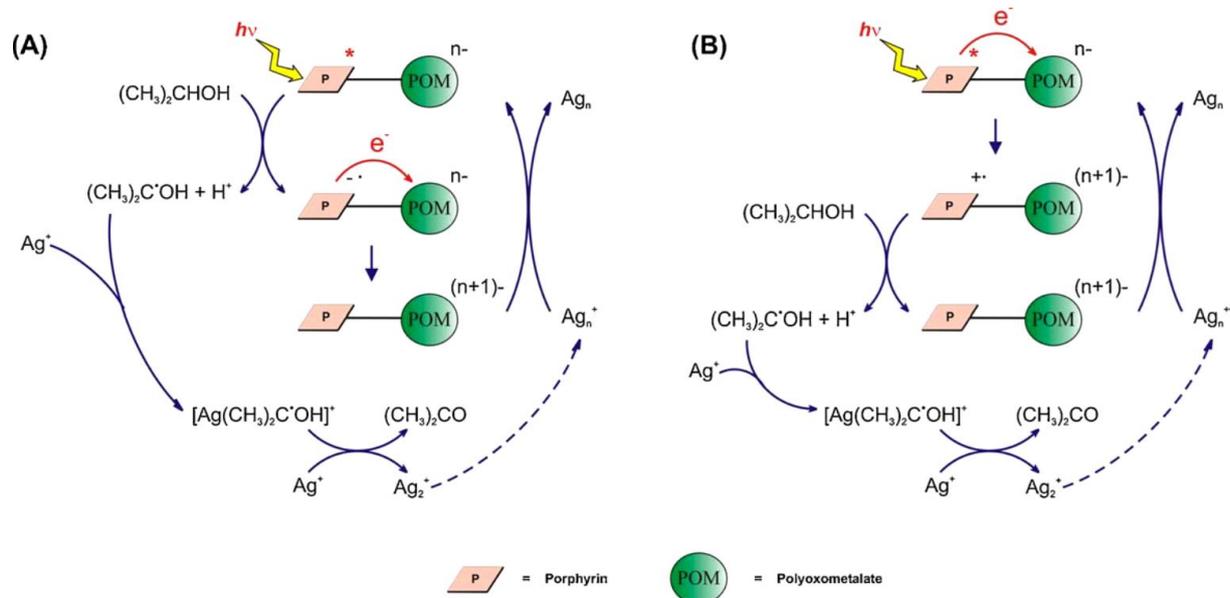
Les nanoparticules (nanoparticules) métalliques telles que Ag, Au, Pd et Pt possèdent un éventail de propriétés physico-chimiques fascinantes (tels que le paramagnétisme, les plasmons de surface et la transduction du rayonnement vers la chaleur) qui ne sont pas présentes dans les matériaux en poudre correspondants. Les propriétés dépendantes de la taille leur confèrent une grande variété d'applications dans différents domaines scientifiques, technologiques et biomédicaux tels que la catalyse chimique[141], la science des matériaux[142], mais aussi à des applications biotechnologiques telles que la photothermie[143], l'imagerie optoacoustique[144] ainsi que des biosenseurs colorimétriques et thermiques[145].

En raison de tout ce domaine d'applications et toutes ces caractéristiques, beaucoup de chercheurs ont tenté à comprendre l'influence des paramètres thermodynamiques (température et potentiel de réduction) et cinétiques (concentration des réactifs, diffusion, solubilité et temps d'irradiation...etc) sur la stabilité, les formes et les tailles des nanoparticules (NP)[146]–[152].

L'application récente des polyoxométallates à la synthèse et à la stabilisation d'AuNP a ouvert la porte à des méthodes respectueuses de l'environnement et d'économie d'énergie au moment où les propriétés redox des POMs leurs permettent de se recycler et d'être réutilisés[153]–[155]. Plusieurs revues de Nadjo[156], Mitchell[157], Weinstock[158] et Ruhlmann [149]–[152] ont souligné que les POM ou les matériaux à base de POM peuvent agir à la fois comme agents réducteurs et comme stabilisants pour la préparation de nanostructures métalliques (telles que Au, Ag, Pd et Pt).

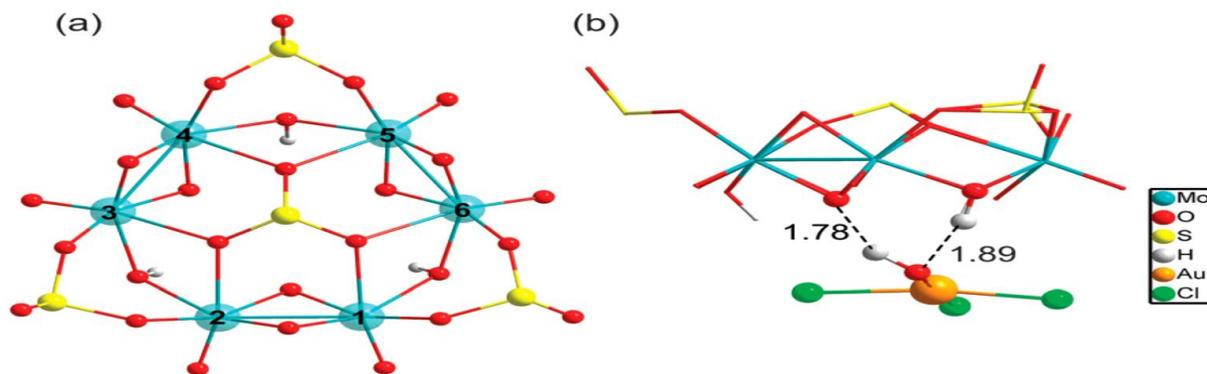
Ruhlmann et coll [151] ont utilisé de nouveaux complexes basés sur des interactions électrostatiques entre le polyanion sandwich  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{-17}$  et des porphyrines de zinc tétracationiques. Dans ces complexes, les porphyrines peuvent être excitées par la lumière visible et jouent alors le rôle de photosensibilisateurs capables de

donner des électrons au polyoxométallate (fig. 22). Par conséquent, ces complexes présentent un comportement photocatalytique dans le domaine visible. En effet, la réduction photocatalytique des ions argent en présence de ces complexes et du propan-2-ol est observée dans des solutions aqueuses aérées et désaérées mais les nanoparticules formées sont stables dans les conditions aérées sans illumination.



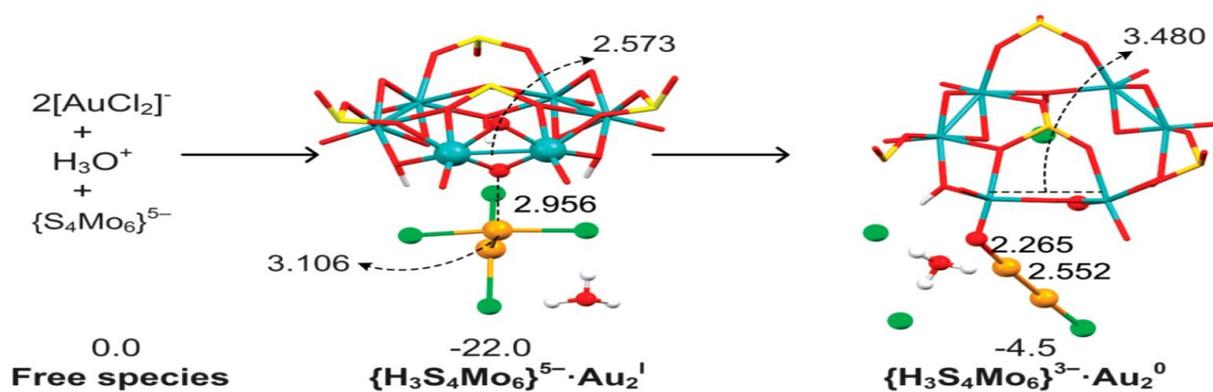
**Fig. 22:** Mécanismes possibles pour la photoréduction des ions argent par l'utilisation des complexes porphyrines-POM ( Fig. d'après la réf [151]).

Lopez et coll[159] ont étudié le mécanisme de formation d'AuNPs hautement stables obtenus à partir d'une solution aqueuse contenant  $[Au^{III}Cl_4]^-$  et d'une structure POM riche en électrons dans le but de comprendre les premières étapes de la formation d'AuNP à l'aide d'un POM modèle ( $\{H_3S_4Mo_6\}$ ). Ce travail décrit une voie mécanistique pour la réduction complète d'un sel d' $Au^{III}$  à  $Au^0$  en utilisant une source d'électrons nommé la POM Kabanos ( $[Na\{(Mo_2^V O_4)_3(\mu_2-O)_3(\mu_2-SO_3)_3\mu_6-SO_3\}_2]^{15-}$ ) (fig.23).



**Fig. 23:** (A) Vue de dessus des centres  $[(\{(\text{Mo}_2^{\text{V}}\text{O}_4)_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_2\text{-SO}_3)_3\mu_6\text{-SO}_3\})_2]^{15-}$ , Mo(d<sup>I</sup>) du POM et numérotés de 1 à 6.  
(B) Le mode de liaison le plus plausible pour  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{OH}]^-$  Attacher sur la surface de la POM, via une forte O... H et faible Cl...H interactions (Fig. d'après la réf [159]).

Le processus de réduction est fortement influencé par le processus couplé d'électrons et de transfert de protons. Les données théoriques et expérimentales présentées montrent que tous les centres Mo<sup>V</sup> de la POM Kabanos ont été complètement oxydés en Mo<sup>VI</sup> avec une perte concomitante de SO<sub>2</sub>(unités de la forme Kabanos originale), comme le suggèrent les données ICP et les calculs DFT. Si l'on considère l'étape Au<sup>I</sup> à Au<sup>0</sup> comme un processus clé, les calculs indiquent que le complexe Au<sup>I</sup> n'est pas étroitement lié à la surface de la POM et, en combinaison avec un gap énergétique HOMO (POM)-6s (Au<sup>I</sup>) élevé, n'est pas responsable directement de l'étape Au<sup>I</sup>-Au<sup>0</sup>. Au lieu de cela, un dimère Au<sup>I</sup> est formé avant que le premier atome Au<sup>0</sup> soit généré ; La présence de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en solution amplifie cette étape sans autre oxydation du POM (figure 24). Ceci est en rapport avec les conditions expérimentales les plus favorables rencontrées lorsque le pH varie de neutre à acide.



**Fig. 24:** Variations structurales (en Å) et énergétiques (en kcal mol<sup>-1</sup>) pendant la réduction du  $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  Dimère par l'initiale  $\{\text{H}_3\text{S}_4\text{Mo}_6\}$  en présence d'un H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (Fig. d'après la réf [159]).

Il est essentiel d'acquérir une compréhension plus approfondie des mécanismes de formation d'AuNP pour optimiser leur taille et leurs propriétés physico-chimiques dépendantes de la forme et donc essentielles pour exploiter leur plein potentiel dans les applications ultérieures.

## 2 Porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques planaires et omniprésents dans la nature [160]. Leurs complexes monométalliques sont impliqués dans de nombreux processus clés de la vie, telles que la respiration et la photosynthèse [161], [162]. Depuis leur découverte, ces systèmes exceptionnels ont suscité un énorme intérêt. Leur isolement, leur synthèse totale, leur constitution et leur fonction ont permis de mettre en lumière de nombreuses études, qui ont été récompensées par plusieurs prix Nobel [163]. Avec les procédures de synthèse, une série de modifications synthétiques [164] ont été rendues viables en utilisant l'attachement de divers molécules ou atomes au squelette, ou même le remplacement des unités sous-hétérocycliques qui conduit à la création de structures de porphyrinoïdes complètement nouvelles nommées: classe des porphyrines expansées [165]–[168][7-11]. Ces analogues de porphyrines, avec leurs plus grandes cavités fournissent des échafaudages de ligands capables de supporter des métaux de transition ou même des complexes bimétalliques [169], [170][14-16]. Sessler, Osuka, Kim, Latos-Grazynski, Chandrashekar et Vogel ont été les pionniers du domaine, qui s'est développé rapidement au cours des dernières années.

### 2.1 Structures des porphyrines

Cette molécule se compose de quatre motifs pyrroliques liés entre eux en quatre positions de carbone méso (fig25) via des ponts méthine. Ces macrocycles contiennent chez les méso deux autres carbones nommés  $\alpha$  et  $\beta$  situés sur les pyrroles. Il est important de rappeler que ces structures contiennent 22 électrons  $\pi$  ; dans lequel seuls 18 électrons des 22 contribuent à la «voie de conjugaison» délocalisée.

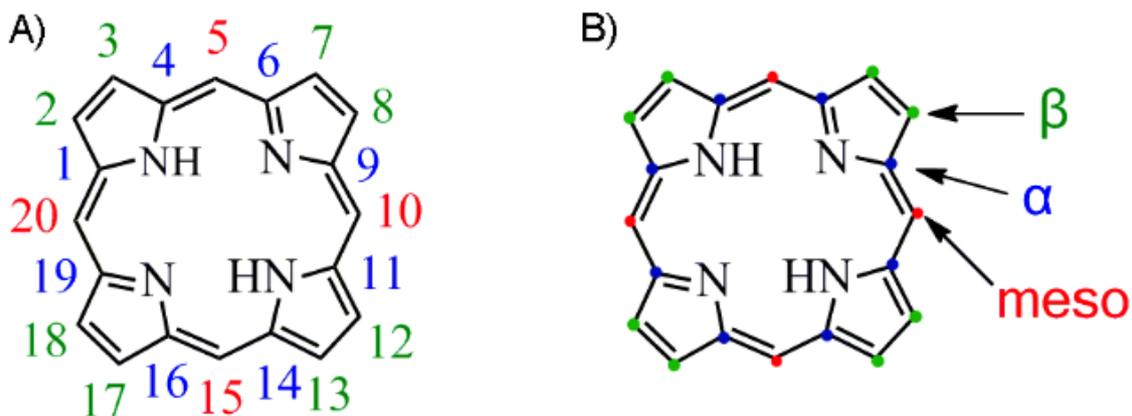


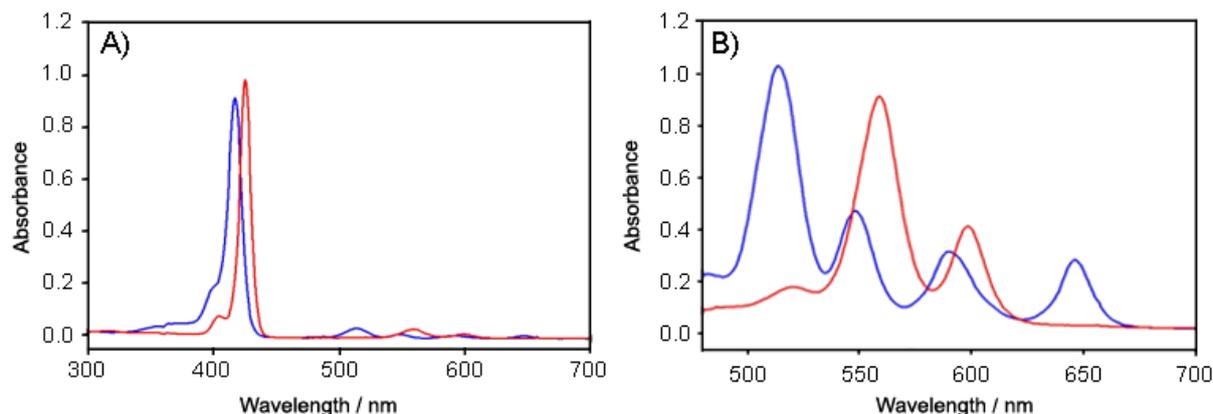
Fig. 25: Macrocycle Porphine avec localisation des positions  $\alpha$ ,  $\beta$  et méso.

Dans sa forme protonée nommée base libre, ces porphyrines peuvent être double déprotonées et conduisent donc à des ligands chélatants tétradentés qui offrent une cavité planaire carrée rigide (rayon de 0,6 - 0,7 Å). L'incorporation des ions métalliques de taille distincte dans cette cavité peuvent être formés dans les modes de coordination dans le plan et conduit à des porphyrines nommées les métalloporphyrines[171], [172].

## 2.2 Propriétés spectrales des porphyrines

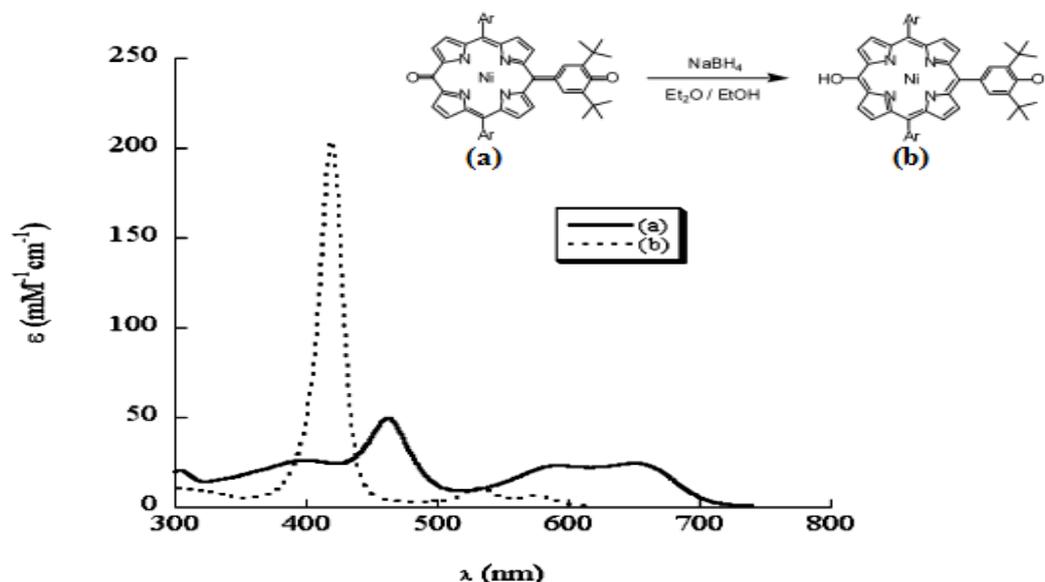
### 2.2.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Historiquement l'origine étymologique de la nomination " porphyrine" dérive du " porphura", (un mot grec qui désigne la teinte pourpre). On note qu'en raison de leur forte coloration les pionniers de la Chimie des macrocycles tétrapyrroliques vont ensuite les nommer "porphyrines". En effet ces hétérocycles absorbent dans le visible et se caractérisent par une large bande au voisinage de 400 nm dite bande de Soret [173]et quatre autres petites bandes dans le visible ( localisées entre 480 et 700 nm) appelées bandes Q ou annexe [174]. Ces bandes sont dues à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ [173].



**Fig. 26:** Spectres d'absorption UV-visible d'une solution (—) de tétraphénylporphyrine et (—) de tétraphénylporphyrine de zinc de concentration A)  $2,5 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> et B)  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> (seules les bandes Q sont représentées) dans le DMF.

Il est à noter qu'une modification de la position ou/et l'intensité de la bande Soret, est proportionnel à la déformation ou/et l'interruption de la conjugaison de cette bande qui caractérise l'aromaticité de la porphyrine [175] (Figure 27).



**Fig. 27:** Influence de la conjugaison du macrocycle sur les spectres d'absorption UV-vis (fig. d'après la réf[175]).

### 2.2.2 Spectroscopie RMN

Comme pour l'analyse spectrale par UV-vis ; le spectre RMN du proton <sup>1</sup>H d'une porphyrine présente une allure déterminante. Cette allure est le résultat d'un courant de cycle induit par le champ magnétique imposé par le spectromètre génère un important cône d'anisotropie magnétique avec lequel l'axe est perpendiculaire au plan de la porphyrine

(figure 28). Rapidement on remarque que les protons positionnés à l'intérieur de ce cône sont fortement blindés inversement aux protons situés à l'extérieur qui sont fortement déblindés "entre 7 et 10 ppm" à cause de leurs liaisons avec les carbones pauvres en électrons figure 29.

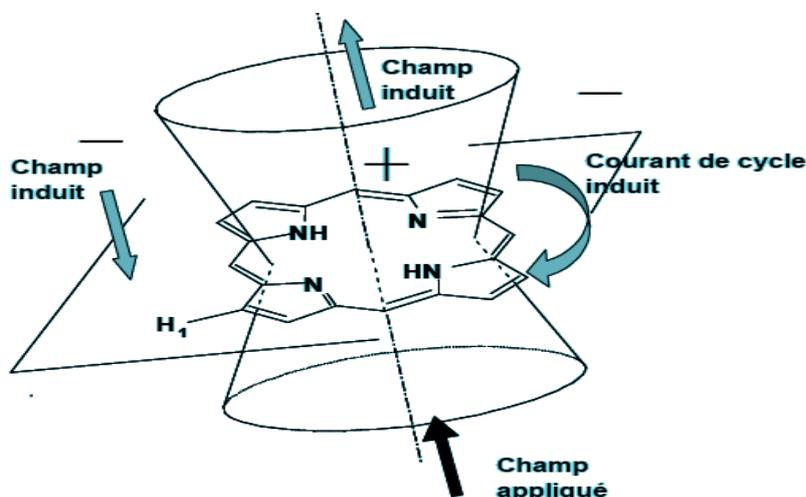


Fig. 28: Cône d'anisotropie magnétique d'une porphyrine.

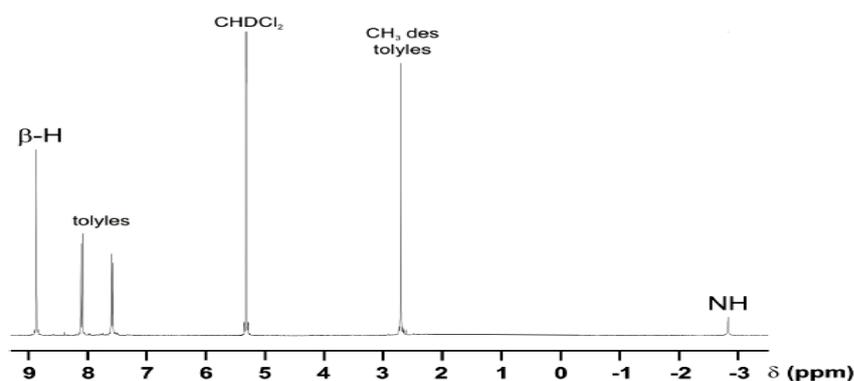


Fig. 29. Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une tétratolylporphyrine dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  pour une fréquence de 300 MHz.

### 2.3 Propriétés électrochimiques

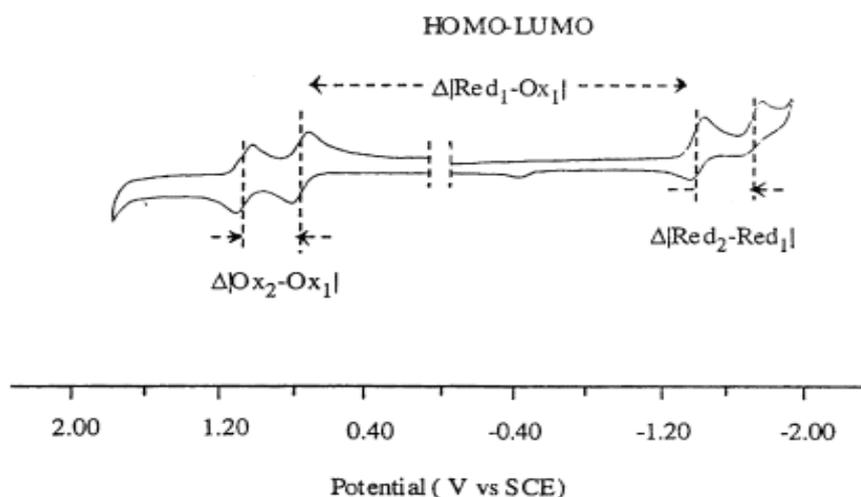
Un grand nombre de macrocycles ou métalloporphyrines ont été étudiés quant à leurs propriétés électrochimiques dans des milieux non aqueux [176]. Ces composés sont tous électroactifs et subissent tous des processus redox multiples, le nombre exact de ces processus dépend du domaine d'électroactivité du solvant utilisé, du type de macrocycle et / ou des

ligands axialement coordonnés. Les potentiels de demi vague auxquels ces processus redox se produisent et le site du transfert d'électrons lui-même (métal, macrocycle ou ligand axial) varieront avec plusieurs paramètres, dont certains sont liés au type et à la planéité du macrocycle, certains au type et à l'état d'oxydation de l'ion métallique central ou même au type et au nombre de ligands axiaux coordonnés [176].

Les premières porphyrines synthétiques étudiées électrochimiquement (tétraphénylporphyrine (TPP) et l'octaéthylporphyrine (OEP)) sont représentés sur la figure 30. L'étude présente des réactions d'oxydation en deux étapes monoélectroniques généralement réversibles, résultant ainsi à un radical monocationique puis un dication[177]–[179]. De même, leur réduction, pareillement réversibles en général, conduisent au radical monoanion et au dianion (Figure 30).

Les premières études électrochimiques sur les complexes des OEP et TPP ont utilisé la voltamétrie cyclique pour mesurer les potentiels de demi vague de chaque réaction et ont démontré que la plupart des porphyrines présentaient une différence de potentiel constante entre la première et la seconde oxydation et aussi la première et la seconde réduction ainsi qu'un intervalle HOMO-LUMO similaire de  $2,25 \pm 0,15$  V Fig. 30. Ces différences de potentiels (demi-vague) ont ensuite été utilisées comme critères pour distinguer les réactions centrées sur les macrocycles de celles centrées sur les métaux.

Il a également été souligné que pas plus d'un maximum de deux oxydations et réductions centrées sur le macrocycle pourraient être observées pour toute métalloporphyrine dans des milieux non aqueux, bien que des réactions supplémentaires aient été théoriquement prédites[180].



**Fig. 30.** Voltammogramme cyclique montrant le gap HOMO-LUMO de la tétraphénylporphyrine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (figure selon la réf [176]).

## 2.4 Applications des porphyrines

Avec des modifications synthétiques simples, la nature est capable d'utiliser des porphyrinoïdes pour accomplir des fonctions complètement différentes et difficiles à réaliser, comme la conversion de l'énergie solaire ou l'activation et le transport de l'oxygène. Pour cette raison, ces macrocycles ont attiré l'attention de chercheurs appartenant à des disciplines différentes, comme la biomédecine, les catalyseurs, la photonique, l'électronique moléculaire et le développement des capteurs, dans le but d'imiter ces fonctions pour des applications pratiques. Les porphyrines sont des jouets polyvalents pour les chimistes organiques, grâce à la possibilité de transférer leurs propriétés particulières d'une seule molécule à l'échelle mésoscopique, en obtenant des matériaux fonctionnels ou de nouveaux médicaments thérapeutiques.

### 2.4.1 Applications en photovoltaïque et optoélectronique

Les caractéristiques photochimiques et photophysiques d'un matériau photovoltaïque dépendent fortement de l'agrégation moléculaire dans le film solide. Comme il est largement rapporté dans la littérature, la formation de film porphyrinoïde Langmuir est profondément influencée par les substituants sur la périphérie macrocycle [181], [182] et l'agrégation

moléculaire du film flottant peut être géré au moyen de substances utilisées comme espaceurs et promoteurs de film tels que L'acide arachidique [183], [184] ou l'octadécylamine.

Ruhlmann et coll[150] ont développé un assemblage hybride multicouche  $[\text{H}_2\text{TPhN}\{(\text{Me})_3\text{P}^{4+}/\alpha_2\text{-Fe}(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{7-}\}]_n$  construit via une stratégie « couche par couche » (LBL) pour la génération de photocourant sous irradiation dans le visible.

Récemment, cette équipe a élaboré des copolymères covalents à base de POM du type Anderson et de porphyrines en employant une méthode d'électropolymerisation basée sur une attaque nucléophile de groupes pyridyles (groupements greffés sur la POM :  $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO}(4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\}_2]^{3-}$ ) sur les dications porphyrines électrogénérées (porphyrine bioxydées). Les réponses photoélectrochimiques montrent que les copolymères obtenus avec des POMs du type Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{9-}$  poly-POM-s4,4-ZnOEP, poly-POM-m3,3-ZnOEP, poly-POM-l4,4-ZnOEP et poly-POM-l3,3-ZnOEP, présentent les meilleurs photo-réponses sous irradiation dans le domaine du visible.

Lindsey et coll. ont également synthétisé une multiporphyrine dendritique composée de 20 porphyrines périphériques de Zn(II) pour une porphyrine centrale base-libre ou zinguée[185]. Un transfert d'énergie avec effet d'antenne a pu être mis en évidence vers la porphyrine centrale lorsque celle-ci est base-libre.

Solladié et coll ont développé un nouvel amino-acide dérivé de la L-lysine et fonctionnalisé par une porphyrine, puis élaboré par une réaction d'oligomérisation. Un chevauchement entre les porphyrines est remarqué par une conformation hélicoïdale (étude faite par le Dichroïsme Circulaire Vibrationnel VCD) conduit ainsi à la création d'un couplage excitonique entre les chromophores qui sont aptes de pousser la migration de l'état induit à l'excité[186].

#### 2.4.2 Applications enthérapie de cancers

Les porphyrines et les dérivés borés constituent une classe d'agents de délivrance de bore de troisième génération très prometteurs pour le BNCT (Boron neutron capture therapy). Ces acrocycles stables, spécifiques à la tumeur et fluorescents peuvent être synthétisés avec une teneur élevée en bore et peuvent délivrer des quantités thérapeutiques de bore aux sites cibles et permettre la détection des tumeurs et la planification du traitement par imagerie optique. De plus, les porphyrines borées ont montré une faible toxicité, une sélectivité tumorale et des temps de rétention accrus par rapport aux agents BNCT cliniquement

approuvés, BSH et BPA. Les stratégies actuelles pour améliorer l'efficacité biologique des agents BNCT impliquent leur association avec des molécules ciblant les tumeurs, telles que les polyamines et les peptides, pour améliorer la sélectivité et l'accumulation des tumeurs[187].

La thérapie photodynamique (PDT pour PhotoDynamic Therapy) antitumorale est une technique de traitement basée sur l'association de molécules photosensibilisantes (Ps) capables de se concentrer dans les cellules tumorales et d'une lumière focalisée de longueur d'onde appropriée (dépendante du Ps). Ce sera la combinaison de ces deux facteurs qui permettra de cibler spécifiquement les tissus tumoraux et les détruire.[188]

En 1942, Auler et Banzer, s'appuyant sur les travaux de Policar découvrent les propriétés sensibilisatrices de l'hématoporphyrine. Puis en 1948 Figge confirme l'affinité de cette substance pour les tissus tumoraux et suggère la possibilité d'utiliser l'hématoporphyrine pour localiser les zones tumorales chez l'homme. En 1955, une série d'expériences réalisées par Schwartz prouve que l'hématoporphyrine commerciale n'est pas un produit pur et tente de la purifier. Il constate que le produit pur est moins sélectif au niveau tumoral que le produit commercial. En 1961, Lipson propose de purifier l'hématoporphyrine par un lavage avec un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique. Le produit obtenu, appelé HpD pour « Hematoporphyrin Derivative » sera utilisé pour traiter des patients atteints de tumeurs cancéreuses du poumon. Dans les années soixante dix, Dougherty utilise avec succès l'HpD couplée à une lampe à arc à xénon pour soigner des tumeurs mammaires implantées chez la souris. Puis en 1976, il réalise les premiers essais chez l'homme qui donnent des résultats encourageants. Toujours pionnier dans ce domaine, il remplacera par la suite la lampe à arc par le laser qui permet d'irradier sélectivement la zone à traiter. Entre 1983 et 1985, il identifie les fractions actives de l'HpD conférant les propriétés photosensibilisantes au mélange initial (l'éther et l'ester de dihématoporphyrine).

Entre 1986 et 2000, le Photofrin sera le seul photosensibilisateur utilisé en clinique humaine. Il n'a reçu que récemment l'autorisation de mise sur le marché dans plusieurs pays (USA, France, Hollande, Japon...). [189]

## Références bibliographiques

- [1] J. J. Berzelius, "Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns," *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 369–392, Jan. 1826.
- [2] H. Lv *et al.*, "Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7572–7589, Oct. 2012.
- [3] N. Mizuno and K. Kamata, "Catalytic oxidation of hydrocarbons with hydrogen peroxide by vanadium-based polyoxometalates," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, no. 19–20, pp. 2358–2370, Oct. 2011.
- [4] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, and R. F. Schinazi, "Polyoxometalates in Medicine," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 327–358, Feb. 1998.
- [5] R. Prudent *et al.*, "Identification of Polyoxometalates as Nanomolar Noncompetitive Inhibitors of Protein Kinase CK2," *Chem. Biol.*, vol. 15, no. 7, pp. 683–692, Jul. 2008.
- [6] O. Oms, A. Dolbecq, and P. Mialane, "Diversity in structures and properties of 3d-incorporating polyoxotungstates," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7497–7536, 2012.
- [7] S.-T. Zheng and G.-Y. Yang, "Recent advances in paramagnetic-TM-substituted polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7623–7646, 2012.
- [8] T. Yamase, "Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 307–326, Feb. 1998.
- [9] P. Gouzerh and A. Proust, "Main-Group Element, Organic, and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 77–112, Feb. 1998.
- [10] D. E. Katsoulis, "A Survey of Applications of Polyoxometalates," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 359–388, Feb. 1998.
- [11] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, and D. Gatteschi, "Polyoxometalates: Very Large Clusters/Nanoscale Magnets," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 239–272, Feb. 1998.
- [12] J.-P. Jolivet and M. Henry, *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxyde*. EDP Sciences, 2012.
- [13] J. F. Keggin, "Structure of the Molecule of  $\text{i}2\text{-Phosphotungstic}$ ," *Nature*, vol. 131, no. 3321, pp. 908–909, Jun. 1933.
- [14] P. Gong *et al.*, " $\text{K}_5\text{Mo}_4\text{O}_{14}\text{F}$ : A Novel Fluorinated Polyoxomolybdate and Its Structural Stability," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 13, pp. 6066–6068, Jul. 2015.
- [15] Z. Zhang *et al.*, "Ultrathin inorganic molecular nanowire based on polyoxometalates," *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7731, Jul. 2015.
- [16] F. Sécheresse, *Polyoxometalate Chemistry: Some Recent Trends*. World Scientific, 2013.
- [17] X. López, J. J. Carbó, C. Bo, and J. M. Poblet, "Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7537–7571, 2012.
- [18] A. Saad *et al.*, "Design and optical investigations of a spironaphthoxazine/polyoxometalate/spiropyran triad," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 24, pp. 4748–4758, 2014.
- [19] M. Kurasawa, F. Arisaka, and T. Ozeki, "Asymmetrically Fused Polyoxometalate–Silver Alkynide Composite Cluster," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 1650–1654, Feb. 2015.
- [20] P. Fenter, "Dissolution processes: Stuffed structures," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 183–184, Feb. 2012.
- [21] M. Ammam, "Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 21, pp. 6291–6312, May 2013.

- [22] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*. Springer-Verlag, 1983.
- [23] S. Ogo *et al.*, “Determination of  $\alpha$ -Keggin structure of  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ . Reaction of  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$  with dimethyl sulfoxide to form  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmsO})]^{5-}$  and their structural characterization,” *Dalton Trans*, vol. 42, no. 7, pp. 2540–2545, 2013.
- [24] A. S. Assran *et al.*, “Alpha and beta isomers of tetrahafnium(iv) containing decatungstosilicates,  $[\text{Hf}_4(\text{OH})_6(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{x-SiW}_{10}\text{O}_{37})_2]_{12-}$  (x =  $\alpha$ ,  $\beta$ ),” *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 12, p. 2920, 2011.
- [25] F.-Q. Zhang, W. Guan, Y.-T. Zhang, M.-T. Xu, J. Li, and Z.-M. Su, “On the Origin of the Inverted Stability Order of the Reverse-Keggin  $[(\text{MnO}_4)(\text{CH}_3)_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_{24}]^{6-}$ : A DFT Study of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , and  $\varepsilon$  Isomers,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 12, pp. 5472–5481, Jun. 2010.
- [26] O. Sadeghi, L. N. Zakharov, and M. Nyman, “Aqueous formation and manipulation of the iron-oxo Keggin ion,” *Science*, vol. 347, no. 6228, pp. 1359–1362, Mar. 2015.
- [27] A. Kobayashi and Y. Sasaki, “The Crystal Structure of  $\alpha$ -Barium 12-Tungstosilicate,  $\alpha\text{-Ba}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 48, no. 3, pp. 885–888, Mar. 1975.
- [28] A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, and G. Hervé, “About the Keggin Isomers: Crystal Structure of  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ , the  $\gamma$ -Isomer of the Keggin Ion. Synthesis and  $^{183}\text{W}$  NMR Characterization of the Mixed  $\gamma\text{-}[\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]_n\text{-}$  (n = 4 or 6),” *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 9, pp. 2000–2004, Apr. 2001.
- [29] D. P. Smith and M. T. Pope, “Heteropoly 12-metallophosphates containing tungsten and vanadium. Preparation, voltammetry, and properties of mono-, di-, tetra-, and hexavanado complexes,” *Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 331–336, Feb. 1973.
- [30] G. Johansson, G. Lundgren, L. G. Sillén, and R. Söderquist, “On the Crystal Structure of a Basic Aluminium Sulfate and the Corresponding Selenate.,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 14, pp. 769–771, 1960.
- [31] R. Contant and G. Herveb, “THE HETEROPOLYOXOTUNGSTATES: RELATIONSHIPS BETWEEN ROUTES OF FORMATION AND STRUCTURES,” *Rev. Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 2, Jan. 2002.
- [32] Souchay, P., Tézé, A., and Hervé, G., “Isomérisation des 11- et 12-tungstosilicates et germanates,” *Compte rendu de l’Académie des Sciences Paris; série C*;275, 1972, pp. 1013–1016.
- [33] Gilbert. Herve and Andre. Teze, “Study of .alpha.- and .beta.-enneatungstosilicates and -germanates,” *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 8, pp. 2115–2117, Aug. 1977.
- [34] Rene. Massart, Roland. Contant, J. Marc. Fruchart, J. Pierre. Ciabrini, and Michel. Fournier, “Phosphorus-31 NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift,” *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 11, pp. 2916–2921, Nov. 1977.
- [35] L. C. W. Baker and D. C. Glick, “Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 3–50, Feb. 1998.
- [36] B. Dawson, “The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate,  $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,” *Acta Crystallogr.*, vol. 6, no. 2, pp. 113–126, Feb. 1953.
- [37] L. C. W. Baker and J. S. Figgis, “New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 12, pp. 3794–3797, Jun. 1970.

- [38] L. Vilà-Nadal, S. Romo, X. López, and J. M. Poblet, *Structural and Electronic Features of Wells-Dawson Polyoxometalates*. 2012.
- [39] S. Matsunaga, E. Miyamae, Y. Inoue, and K. Nomiya, “ $\beta,\beta$ -Isomer of Open-Wells–Dawson Polyoxometalate Containing a Tetra-Iron(III) Hydroxide Cluster:  $[\{\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5\}(\beta,\beta\text{-Si}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66})]^{9-}$ ,” *Inorganics*, vol. 4, no. 2, p. 15, May 2016.
- [40] R. G. Finke, Brian. Rapko, R. J. Saxton, and P. J. Domaille, “Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogs. III. Synthesis, characterization, phosphorus-31, silicon-29, vanadium-51, and 1- and 2-D tungsten-183 NMR, deprotonation, and proton mobility studies of organic solvent solute forms of  $\text{H}_x\text{Si}_9\text{W}_9\text{V}_3\text{O}_{40x-7}$  and  $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62x-9}$ ,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, no. 11, pp. 2947–2960, May 1986.
- [41] R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, A. Belhouari, B. Keita, and L. Nadjo, “Iron-Substituted Dawson-Type Tungstodiphosphates: Synthesis, Characterization, and Single or Multiple Initial Electronation Due to the Substituent Nature or Position,” *Inorg. Chem.*, vol. 36, no. 22, pp. 4961–4967, Oct. 1997.
- [42] J. S. Anderson, “Constitution of the Poly-acids,” *Nature*, vol. 140, no. 3550, pp. 850–850, Nov. 1937.
- [43] H. T. Evans, “THE CRYSTAL STRUCTURES OF AMMONIUM AND POTASSIUM MOLYBDOTELLURATES,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 3, pp. 1291–1292, Mar. 1948.
- [44] H. T. Evans, “The molecular structure of the hexamolybdotellurate ion in the crystal complex with telluric acid  $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot\text{Te}(\text{OH})_6\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,” *Acta Crystallogr. B*, vol. 30, no. 9, pp. 2095–2100, Sep. 1974.
- [45] J. Zhang *et al.*, “The proton-controlled synthesis of unprecedented diol functionalized Anderson-type POMs,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 11, pp. 2378–2381, Jan. 2016.
- [46] I. Lindqvist, “On the structure of the paratungstate ion,” *Acta Crystallogr.*, vol. 5, no. 5, pp. 667–670, Sep. 1952.
- [47] R. G. Finke and M. W. Droegge, “Trivacant heteropolytungstate derivatives. 2. Synthesis, characterization, and tungsten-183 NMR of  $\text{P}_4\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{O}_{11216-}$  (M = Co, Cu, Zn),” *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 1006–1008, Mar. 1983.
- [48] U. Kortz and S. Matta, “Novel, Trimeric Mn-Substituted Undecatungstosilicate,  $[(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{MnO}_3\text{OH})_3]^{15-}$ ,” *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 4, pp. 815–817, Feb. 2001.
- [49] T. Kurashina *et al.*, “Cyclic oligomer of oxide clusters through a siloxane bond. Synthesis and structure of reaction products of  $\alpha_2$ -mono-lacunary Dawson polyoxometalate with tetrachlorosilane and tetraethoxysilane,” *Dalton Trans.*, no. 28, pp. 5542–5550, Jul. 2009.
- [50] Y. Sakai *et al.*, “Encapsulation of Anion/Cation in the Central Cavity of Tetrameric Polyoxometalate, Composed of Four Trititanium(IV)-Substituted  $\alpha$ -Dawson Subunits, Initiated by Protonation/Deprotonation of the Bridging Oxygen Atoms on the Intramolecular Surface,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 6575–6583, Jul. 2011.
- [51] M. Zimmermann *et al.*, “New Lanthanide-Containing Polytungstates Derived from the Cyclic  $\text{P}_8\text{W}_{48}$  Anion:  $\{\text{Ln}_4(\text{H}_2\text{O})_{28}[\text{K}\subset\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}(\text{H}_4\text{W}_4\text{O}_{12})_2\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{13-}\}_x$ , Ln = La, Ce, Pr, Nd,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 5, pp. 1737–1740, Mar. 2007.
- [52] S. S. Mal and U. Kortz, “The Wheel-Shaped  $\text{Cu}_{20}$  Tungstophosphate  $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})]^{25-}$  Ion,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 24, pp. 3777–3780, Jun. 2005.
- [53] A. Müller *et al.*, “Archimedean Synthesis and Magic Numbers: ‘Sizing’ Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 38, no. 21, pp. 3238–3241, Nov. 1999.

- [54] A. Müller *et al.*, “[Mo<sub>154</sub>(NO)<sub>14</sub>O<sub>420</sub>(OH)<sub>28</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>](25 ± 5)<sup>-</sup>: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 34, no. 19, pp. 2122–2124, Oct. 1995.
- [55] A. Müller *et al.*, “A New Type of Supramolecular Compound: Molybdenum-Oxide-Based Composites Consisting of Magnetic Nanocapsules with Encapsulated Keggin-Ion Electron Reservoirs Cross-Linked to a Two-Dimensional Network,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, no. 19, pp. 3413–3417, Oct. 2000.
- [56] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, and A. Dress, “Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo<sub>368</sub> Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 7, pp. 1162–1167, Apr. 2002.
- [57] A. Müller *et al.*, “Giant Ring-Shaped Building Blocks Linked to Form a Layered Cluster Network with Nanosized Channels: [Mo<sub>124</sub>VIMo<sub>28</sub>VO<sub>429</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>28</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>66.5</sub>]<sub>16</sub><sup>-</sup>,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 5, no. 5, pp. 1496–1502, May 1999.
- [58] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, and F. Peters, “Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, no. 24, pp. 3359–3363, Dec. 1998.
- [59] A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, and P. Mialane, “Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 10, pp. 6009–6048, Oct. 2010.
- [60] I. Ahmed *et al.*, “Porphyrin–polyoxometalate hybrids connected via a Tris-alkoxo linker for the generation of photocurrent,” *Electrochimica Acta*, vol. 110, pp. 726–734, Nov. 2013.
- [61] J. J. Walsh, A. M. Bond, R. J. Forster, and T. E. Keyes, “Hybrid polyoxometalate materials for photo(electro-) chemical applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 306, Part 1, pp. 217–234, Jan. 2016.
- [62] S. Chinnathambi and M. Ammam, “A molecular hybrid polyoxometalate-organometallic moieties and its relevance to supercapacitors in physiological electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 284, pp. 524–535, Jun. 2015.
- [63] J. Hao, L. Ruhlmann, Y. Zhu, Q. Li, and Y. Wei, “Naphthylimido-Substituted Hexamolybdate: Preparation, Crystal Structures, Solvent Effects, and Optical Properties of Three Polymorphs,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 12, pp. 4960–4967, Jun. 2007.
- [64] C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, and B. Hasenknopf, “Hybrid Organic–Inorganic Porphyrin–Polyoxometalate Complexes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, no. 22, pp. 3433–3441, Aug. 2008.
- [65] J. Hao *et al.*, “Unprecedented Replacement of Bridging Oxygen Atoms in Polyoxometalates with Organic Imido Ligands,” *Angew. Chem.*, vol. 120, no. 14, pp. 2666–2670, Mar. 2008.
- [66] I. Azcarate *et al.*, “Synthesis and characterization of conjugated Dawson-type polyoxometalate– porphyrin copolymers,” *Dalton Trans.*, vol. 42, no. 35, pp. 12688–12698, 2013.
- [67] A. Yokoyama, T. Kojima, K. Ohkubo, M. Shiro, and S. Fukuzumi, “Formation of a Hybrid Compound Composed of a Saddle-Distorted Tin(IV)–Porphyrin and a Keggin-Type Heteropolyoxometalate To Undergo Intramolecular Photoinduced Electron Transfer,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 6, pp. 986–997, Feb. 2011.
- [68] M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gorman, and B. Krebs, “Bridging the Gap between Polyoxometalates and Classic Coordination Compounds: A Novel Type of Hexavanadate Complex,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 14, pp. 2523–2525, Jul. 2002.

- [69] D. Schaming *et al.*, “Formation of a new hybrid complex via coordination interaction between 5,10,15-tritoly-20-(4- and 3-pyridyl)porphyrin or 5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl)porphyrin and the  $\alpha$ -[MSiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>6-</sup> Keggin-type polyoxometalate (M = Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>),” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 363, no. 10, pp. 2185–2192, Jun. 2010.
- [70] D. Schaming *et al.*, “Synthesis and Photocatalytic Properties of Mixed Polyoxometalate–Porphyrin Copolymers Obtained from Anderson-Type Polyoxomolybdates,” *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 5101–5109, Apr. 2010.
- [71] D. Schaming *et al.*, “Formation of a new hybrid complex via coordination interaction between 5,10,15-tritoly-20-(4- and 3-pyridyl)porphyrin or 5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl)porphyrin and the  $\alpha$ -[MSiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>6-</sup> Keggin-type polyoxometalate (M = Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>),” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 363, no. 10, pp. 2185–2192, Jun. 2010.
- [72] C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, and B. Hasenknopf, “Hybrid Organic–Inorganic Porphyrin–Polyoxometalate Complexes,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, no. 22, pp. 3433–3441, Aug. 2008.
- [73] T. Wada, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences*, vol. 259, 553. 1964.
- [74] I. V. Kozhevnikov, “Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, Feb. 1998.
- [75] C. Streb, “New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis,” *Dalton Trans*, vol. 41, no. 6, pp. 1651–1659, 2012.
- [76] E. Papaconstantinou, “Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 18, no. 0, pp. 1–31, Jan. 1989.
- [77] L. Ruhlmann, L. Nadjo, J. Canny, R. Contant, and R. Thouvenot, “Di- and Tetranuclear Dawson-Derived Sandwich Complexes: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Electrochemical Behavior,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2002, no. 4, pp. 975–986, Mar. 2002.
- [78] M. Sadakane and E. Steckhan, “Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 219–238, Feb. 1998.
- [79] B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, and R. Contant, “Electrocatalysis by polyoxometalate/vb-polymer systems: Reduction of nitrite and nitric oxide,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 381, no. 1–2, pp. 243–250, Jan. 1995.
- [80] I. Ahmed, R. Farha, M. Goldmann, and L. Ruhlmann, “A molecular photovoltaic system based on Dawson type polyoxometalate and porphyrin formed by layer-by-layer self assembly,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 5, pp. 496–498, Dec. 2012.
- [81] Y. Xia, D. Schaming, R. Farha, M. Goldmann, and L. Ruhlmann, “Bis-porphyrin copolymers covalently linked by pyridinium spacers obtained by electropolymerization from  $\beta$ -octaethylporphyrins and pyridyl -substituted porphyrins,” *New J. Chem.*, vol. 36, no. 3, pp. 588–596, 2012.
- [82] Z. Huo *et al.*, “Copolymeric films obtained by electropolymerization of porphyrins and dipyrityl-spacers including Dawson-type polyoxometalates,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 9, pp. 2611–2621, Sep. 2015.
- [83] Z. Huo *et al.*, “Synthesis and characterization of Lindqvist-type polyoxometalate–porphyrin copolymers,” *Electrochimica Acta*, vol. 179, pp. 326–335, Oct. 2015.
- [84] L. Cheng, G. E. Pacey, and J. A. Cox, “Preparation and electrocatalytic applications of a multilayer nanocomposite consisting of phosphomolybdate and poly(amidoamine),” *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 26–27, pp. 4223–4228, Aug. 2001.

- [85] I. M. Mbomekalle, B. Keita, M. Nierlich, U. Kortz, P. Berthet, and L. Nadjo, "Structure, Magnetism, and Electrochemistry of the Multinickel Polyoxoanions [Ni<sub>6</sub>As<sub>3</sub>W<sub>24</sub>O<sub>94</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>17</sub>-, [Ni<sub>3</sub>Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(AsW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sub>11</sub>-, and [Ni<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>W<sub>24</sub>O<sub>94</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>17</sub>-," *Inorg. Chem.*, vol. 42, no. 17, pp. 5143–5152, Aug. 2003.
- [86] C. Sun, J. Zhao, H. Xu, Y. Sun, X. Zhang, and J. Shen, "Fabrication of multilayer films containing 1:12 phosphomolybdic anions on the surface of a gold electrode based on electrostatic interaction and its application as an electrochemical detector in flow-injection amperometric detection of hydrogen peroxide," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 435, no. 1–2, pp. 63–68, Sep. 1997.
- [87] X. Xi and S. Dong, "Electrocatalytic reduction of nitrite using Dawson-type tungstodiphosphate anions in aqueous solutions, adsorbed on a glassy carbon electrode and doped in polypyrrole film," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 257–265, Dec. 1996.
- [88] S. Zhai, J. Liu, J. Jiang, and S. Dong, "Multilayer Assemblies Consisting of Tri-Vanadium-Substituted Heteropolyanions and Its Electrocatalytic Properties," *Electroanalysis*, vol. 15, no. 14, pp. 1165–1170, Aug. 2003.
- [89] S. Liu and Z. Tang, "Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects," *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 267–281, Aug. 2010.
- [90] M. Zhao, S. Ou, and C.-D. Wu, "Porous Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Biomimetic Catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1199–1207, Apr. 2014.
- [91] Y. Yang, B. Zhang, Y. Wang, L. Yue, W. Li, and L. Wu, "A Photo-driven Polyoxometalate Complex Shuttle and Its Homogeneous Catalysis and Heterogeneous Separation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 39, pp. 14500–14503, Oct. 2013.
- [92] J. W. Vickers *et al.*, "Differentiating Homogeneous and Heterogeneous Water Oxidation Catalysis: Confirmation that [Co<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>( $\alpha$ -PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sub>10</sub>– Is a Molecular Water Oxidation Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 38, pp. 14110–14118, Sep. 2013.
- [93] C. M. Granadeiro *et al.*, "Monovacant polyoxometalates incorporated into MIL-101(Cr): novel heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 453, pp. 316–326, Feb. 2013.
- [94] X.-L. Hao, Y.-Y. Ma, H.-Y. Zang, Y.-H. Wang, Y.-G. Li, and E.-B. Wang, "A Polyoxometalate-Encapsulating Cationic Metal–Organic Framework as a Heterogeneous Catalyst for Desulfurization," *Chem. – Eur. J.*, vol. 21, no. 9, pp. 3778–3784, Feb. 2015.
- [95] M. Moo-Young, Ed., *Comprehensive biotechnology*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2011.
- [96] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, 2003.
- [97] G. A. Pasquale, D. M. Ruiz, J. L. Jios, J. C. Autino, and G. P. Romanelli, "Preyssler catalyst-promoted rapid, clean, and efficient condensation reactions for 3H-1,5-benzodiazepine synthesis in solvent-free conditions," *Tetrahedron Lett.*, vol. 54, no. 48, pp. 6574–6579, Nov. 2013.
- [98] N. Mizuno and M. Misono, "Heterogeneous Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 199–218, Feb. 1998.
- [99] M. N. Timofeeva, "Acid catalysis by heteropoly acids," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 19–35, Dec. 2003.
- [100] C. W. Hu, M. Hashimoto, T. Okuhara, and M. Misono, "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.*, vol. 143, no. 2, pp. 437–448, Oct. 1993.
- [101] I. V. Kozhevnikov, A. I. Tsyganok, M. N. Timofeeva, S. M. Kulikov, and V. N. Sidelnikov, “Alkylation of p-substituted phenols by heteropoly acids,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 46, no. 1, pp. 17–23, Jan. 1992.
- [102] N. Mizuno, K. Kamata, and K. Yamaguchi, “Green Oxidation Reactions by Polyoxometalate-Based Catalysts: From Molecular to Solid Catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 53, no. 13–14, pp. 876–893, Aug. 2010.
- [103] C. L. Hill, “Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems,” *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 1–2, Feb. 1998.
- [104] F. Cavani, “Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 73–86, May 1998.
- [105] N. Mizuno, K. Yamaguchi, and K. Kamata, “Molecular Design of Polyoxometalate-Based Compounds for Environmentally-Friendly Functional Group Transformations: From Molecular Catalysts to Heterogeneous Catalysts,” *Catal. Surv. Asia*, vol. 15, no. 2, pp. 68–79, Jun. 2011.
- [106] E. Caliman, J. A. Dias, S. C. L. Dias, and A. G. S. Prado, “Solvent effect on the preparation of H3PW12O40 supported on alumina,” *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 816–825, Oct. 2005.
- [107] S. G. Casuscelli *et al.*, “Effect of reaction conditions on limonene epoxidation with H2O2 catalyzed by supported Keggin heteropolycompounds,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 274, no. 1–2, pp. 115–122, Oct. 2004.
- [108] R. Richards, Ed., *Surface and nanomolecular catalysis*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [109] O. A. Kholdeeva, N. V. Maksimchuk, and G. M. Maksimov, “Polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for liquid phase selective oxidations: Comparison of different strategies,” *Catal. Today*, vol. 157, no. 1–4, pp. 107–113, Nov. 2010.
- [110] W. Qi, Y. Wang, W. Li, and L. Wu, “Surfactant-Encapsulated Polyoxometalates as Immobilized Supramolecular Catalysts for Highly Efficient and Selective Oxidation Reactions,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 16, no. 3, pp. 1068–1078, Jan. 2010.
- [111] P. Madhusudhan Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, and M. V. Landau, “Immobilization of molecular H3PW12O40 heteropolyacid catalyst in alumina-grafted silica-gel and mesostructured SBA-15 silica matrices,” *J. Catal.*, vol. 232, no. 1, pp. 210–225, May 2005.
- [112] Y. Liu, K. Murata, T. Hanaoka, M. Inaba, and K. Sakanishi, “Syntheses of new peroxo-polyoxometalates intercalated layered double hydroxides for propene epoxidation by molecular oxygen in methanol,” *J. Catal.*, vol. 248, no. 2, pp. 277–287, Jun. 2007.
- [113] T. Okuhara, “Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 213–224, Dec. 2003.
- [114] S. Shylesh, V. Schünemann, and W. R. Thiel, “Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 20, pp. 3428–3459, May 2010.
- [115] I. C. M. S. Santos *et al.*, “Catalytic homogeneous oxyfunctionalization with hydrogen peroxide in the presence of a peroxotungstate,” *Appl. Catal. Gen.*, vol. 351, no. 2, pp. 166–173, Dec. 2008.
- [116] Z. Zhang, W. Zhao, B. Ma, and Y. Ding, “The epoxidation of olefins catalyzed by a new heterogeneous polyoxometalate-based catalyst with hydrogen peroxide,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 4, pp. 318–322, Dec. 2010.

- [117] W. Zhao, B. Ma, H. Hua, Y. Zhang, and Y. Ding, "Environmentally friendly and highly efficient alkenes epoxidation system consisting of  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{PW}_4\text{O}_{32}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ethyl acetate/olefin}]$ ," *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 14, pp. 2455–2459, Aug. 2008.
- [118] W. Zhao and Y. Ding, "A kinetic and spectroscopic study on the polyoxometalate species in a reaction-controlled phase transfer catalytic epoxidation system," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 109, no. 2, pp. 509–524, Aug. 2013.
- [119] Z. Karimi, A. R. Mahjoub, and S. M. Harati, "Polyoxometalate-based hybrid mesostructured catalysts for green epoxidation of olefins," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 376, no. 1, pp. 1–9, Oct. 2011.
- [120] E. Poli, J.-M. Clacens, and Y. Pouilloux, "Synthesis of peroxophosphotungstate immobilized onto polymeric support as heterogeneous catalyst for the epoxidation of unsaturated fatty esters," *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 429–435, Apr. 2011.
- [121] A. Haimov, H. Cohen, and R. Neumann, "Alkylated Polyethyleneimine/Polyoxometalate Synzymes as Catalysts for the Oxidation of Hydrophobic Substrates in Water with Hydrogen Peroxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 38, pp. 11762–11763, Sep. 2004.
- [122] Y. M. A. Yamada, H. Tabata, M. Ichinohe, H. Takahashi, and S. Ikegami, "Oxidation of allylic alcohols, amines, and sulfides mediated by assembled triphase catalyst of phosphotungstate and non-cross-linked amphiphilic copolymer," *Tetrahedron*, vol. 60, no. 18, pp. 4087–4096, Apr. 2004.
- [123] Y. M. A. Yamada, M. Ichinohe, H. Takahashi, and S. Ikegami, "Development of a New Triphase Catalyst and Its Application to the Epoxidation of Allylic Alcohols," *Org. Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 1837–1840, Jun. 2001.
- [124] Y. M. A. Yamada, H. Guo, and Y. Uozumi, "Tightly Convuluted Polymeric Phosphotungstate Catalyst: An Oxidative Cyclization of Alkenols and Alkenoic Acids," *Org. Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 1501–1504, Apr. 2007.
- [125] M. V. Vasylyev and R. Neumann, "New Heterogeneous Polyoxometalate Based Mesoporous Catalysts for Hydrogen Peroxide Mediated Oxidation Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 3, pp. 884–890, Jan. 2004.
- [126] E. Papaconstantinou and A. Hiskia, "Photochemistry and Photocatalysis by Polyoxometalates," in *Polyoxometalate Molecular Science*, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, and M. Pope, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003, pp. 381–416.
- [127] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, and M. T. Pope, *Polyoxometalate Molecular Science*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [128] "Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer—A Biomimetic Approach - Piera - 2008 - Angewandte Chemie International Edition - Wiley Online Library." [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200700604>. [Accessed: 30-May-2019].
- [129] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. Ten Brink, and A. Dijkman, "Green, catalytic oxidations of alcohols," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 774–781, Sep. 2002.
- [130] X.-B. Han *et al.*, "Polyoxometalate-Based Cobalt–Phosphate Molecular Catalysts for Visible Light-Driven Water Oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 14, pp. 5359–5366, Apr. 2014.
- [131] Z. Huang *et al.*, "Efficient Light-Driven Carbon-Free Cobalt-Based Molecular Catalyst for Water Oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 7, pp. 2068–2071, Feb. 2011.

- [132] Q. Yin *et al.*, “A fast soluble carbon-free molecular water oxidation catalyst based on abundant metals,” *Science*, vol. 328, no. 5976, pp. 342–345, Apr. 2010.
- [133] S. M. Lauinger *et al.*, “Stabilization of Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts on Hematite by Atomic Layer Deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 40, pp. 35048–35056, Oct. 2017.
- [134] S. Piccinin and S. Fabris, “Water Oxidation by Ru-Polyoxometalate Catalysts: Overpotential Dependency on the Number and Charge of the Metal Centers,” 2015.
- [135] J. Gao *et al.*, “Molecule-Based Water-Oxidation Catalysts (WOCs): Cluster-Size-Dependent Dye-Sensitized Polyoxometalates for Visible-Light-Driven O<sub>2</sub> Evolution,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1853, May 2013.
- [136] A. Mylonas, A. Hiskia, E. Androulaki, D. Dimotikali, and E. Papaconstantinou, “New aspect of the mechanism of photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometalates in aqueous solutions. The selective photooxidation of propan-2-ol to propanone: The role of OH radicals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 3, pp. 437–440, Jan. 1999.
- [137] C. Ci, J. J. Carbó, R. Neumann, C. de Graaf, and J. M. Poblet, “Photoreduction Mechanism of CO<sub>2</sub> to CO Catalyzed by a Rhenium(I)–Polyoxometalate Hybrid Compound,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 10, pp. 6422–6428, Oct. 2016.
- [138] J. C. Colmenares and Y.-J. Xu, Eds., *Heterogeneous Photocatalysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [139] M. Genovese and K. Lian, “Polyoxometalate modified inorganic–organic nanocomposite materials for energy storage applications: A review,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 126–137, Apr. 2015.
- [140] G. Decher and J.-D. Hong, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces,” *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 46, no. 1, pp. 321–327, Jun. 1991.
- [141] A. Corma and H. Garcia, “Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 9, pp. 2096–2126, Aug. 2008.
- [142] L. He *et al.*, “Colloidal Au-Enhanced Surface Plasmon Resonance for Ultrasensitive Detection of DNA Hybridization,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 38, pp. 9071–9077, Sep. 2000.
- [143] M. Pérez-Hernández *et al.*, “Dissecting the Molecular Mechanism of Apoptosis during Photothermal Therapy Using Gold Nanoprisms,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 52–61, Jan. 2015.
- [144] C. Bao *et al.*, “Gold Nanoprisms as Optoacoustic Signal Nanoamplifiers for In Vivo Bioimaging of Gastrointestinal Cancers,” *Small*, vol. 9, no. 1, pp. 68–74, Jan. 2013.
- [145] E. Polo, P. del Pino, B. Pelaz, V. Grazu, and J. M. de la Fuente, “Plasmonic-driven thermal sensing: ultralow detection of cancer markers,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 35, p. 3676, 2013.
- [146] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzán, “Shape control in gold nanoparticle synthesis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 9, pp. 1783–1791, Aug. 2008.
- [147] S. J. Soenen, P. Rivera-Gil, J.-M. Montenegro, W. J. Parak, S. C. De Smedt, and K. Braeckmans, “Cellular toxicity of inorganic nanoparticles: Common aspects and guidelines for improved nanotoxicity evaluation,” *Nano Today*, vol. 6, no. 5, pp. 446–465, Oct. 2011.
- [148] B. Pelaz, V. Grazu, A. Ibarra, C. Magen, P. del Pino, and J. M. de la Fuente, “Tailoring the Synthesis and Heating Ability of Gold Nanoprisms for Bioapplications,” *Langmuir*, vol. 28, no. 24, pp. 8965–8970, Jun. 2012.

- [149] J. Lesage de la Haye, P. Beaunier, L. Ruhlmann, B. Hasenknopf, E. Lacôte, and J. Rieger, "Synthesis of Well-Defined Dawson-Type Poly( *N*, *N* -diethylacrylamide) Organopolyoxometalates," *ChemPlusChem*, vol. 79, no. 2, pp. 250–256, Feb. 2014.
- [150] I. Ahmed *et al.*, "Photocatalytic synthesis of silver dendrites using electrostatic hybrid films of porphyrin–polyoxometalate," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 447–448, pp. 89–99, Dec. 2012.
- [151] D. Schaming, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, and I. Lampre, "Photocatalytic reduction of Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanion," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 160–167, Jan. 2010.
- [152] D. Schaming, R. Farha, H. Xu, M. Goldmann, and L. Ruhlmann, "Formation and Photocatalytic Properties of Nanocomposite Films Containing Both Tetracobalt Dawson-Derived Sandwich Polyanions and Tetracationic Porphyrins," *Langmuir*, vol. 27, no. 1, pp. 132–143, Jan. 2011.
- [153] B. Keita, I.-M. Mbomekalle, L. Nadjo, and C. Haut, "Tuning the formal potentials of new VIV-substituted Dawson-type polyoxometalates for facile synthesis of metal nanoparticles," *Electrochem. Commun.*, vol. 6, no. 10, pp. 978–983, Oct. 2004.
- [154] A. Dolbecq *et al.*, "Hexa- and Dodecanuclear Polyoxomolybdate Cyclic Compounds: Application toward the Facile Synthesis of Nanoparticles and Film Electrodeposition," *Chem. – Eur. J.*, vol. 15, no. 3, pp. 733–741, Jan. 2009.
- [155] S. G. Mitchell and J. M. de la Fuente, "Simultaneous Synthesis of Polyoxometalates and Metal Nanoparticles from Molecular Precursors – Redox-Active Microreactors and Functional Nanomaterials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 32, pp. 5517–5522, Nov. 2013.
- [156] B. Keita, T. Liu, and L. Nadjo, "Synthesis of remarkably stabilized metal nanostructures using polyoxometalates," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 1, pp. 19–33, 2009.
- [157] S. G. Mitchell and J. M. de la Fuente, "The synergistic behavior of polyoxometalates and metal nanoparticles: from synthetic approaches to functional nanohybrid materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 35, pp. 18091–18100, Aug. 2012.
- [158] Y. Wang and I. A. Weinstock, "Polyoxometalate-decorated nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7479–7496, Oct. 2012.
- [159] Z. Lang *et al.*, "On the formation of gold nanoparticles from [AuIII Cl<sub>4</sub>]<sup>–</sup> and a non-classical reduced polyoxomolybdate as an electron source: a quantum mechanical modelling and experimental study," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 1029–1038, Feb. 2016.
- [160] D. Dolphin, Ed., *The porphyrins. Vol. 6: Biochemistry Pt. A*. New York: Acad. Press, 1979.
- [161] A. Messerschmidt, Ed., *Handbook of metalloproteins*. Chichester ; New York: Wiley, 2001.
- [162] I. Bertini, Ed., *Biological inorganic chemistry: structure and reactivity*. Sausalito, Calif: University Science Books, 2007.
- [163] "All Nobel Prizes in Chemistry." [Online]. Available: [https://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/](https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/). [Accessed: 14-Feb-2017].
- [164] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Synthesis and organic chemistry*. Elsevier, 2000.
- [165] S. Saito and A. Osuka, "Expanded Porphyrins: Intriguing Structures, Electronic Properties, and Reactivities," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 19, pp. 4342–4373, May 2011.

- [166] M. Stępień, N. Sprutta, and L. Latos-Grażyński, "Figure Eights, Möbius Bands, and More: Conformation and Aromaticity of Porphyrinoids," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, no. 19, pp. 4288–4340, May 2011.
- [167] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Heteroporphyrins, expanded porphyrins and related macrocycles*. Academic Press, 2000.
- [168] J. L. Sessler and D. Seidel, "Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, no. 42, pp. 5134–5175, Nov. 2003.
- [169] J. L. Sessler *et al.*, "Actinide expanded porphyrin complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 216–217, pp. 411–434, Jun. 2001.
- [170] J. L. Sessler and E. Tomat, "Transition-Metal Complexes of Expanded Porphyrins," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 5, pp. 371–379, May 2007.
- [171] C. M. Lemon, P. J. Brothers, and B. Boitrel, "Porphyrin complexes of the period 6 main group and late transition metals," *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 25, pp. 6591–6609, Jun. 2011.
- [172] O. Q. Munro, J. C. Bradley, R. D. Hancock, H. M. Marques, F. Marsicano, and P. W. Wade, "Molecular mechanics study of the ruffling of metalloporphyrins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 18, pp. 7218–7230, Aug. 1992.
- [173] S. Soret, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. 1883.
- [174] J. E. Falk and K. M. Smith, Eds., *Porphyrins and metalloporphyrins: a new edition based on the original volume by J. E. Falk*. Amsterdam ; New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1975.
- [175] M. Kamo *et al.*, "Metal-Dependent Regioselective Oxidative Coupling of 5,10,15-Triarylporphyrins with DDQ-Sc(OTf)<sub>3</sub> and Formation of an Oxo-quinoidal Porphyrin," *Org. Lett.*, vol. 5, no. 12, pp. 2079–2082, Jun. 2003.
- [176] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, Eds., *The porphyrin handbook*. San Diego: Academic Press, 2000.
- [177] J. H. Furhop, K. M. Kadish, and D. G. Davis, "Redox behavior of metallo octaethylporphyrins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 16, pp. 5140–5147, Aug. 1973.
- [178] A. Wolberg and J. Manassen, "Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 10, pp. 2982–2991, May 1970.
- [179] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, and R. H. Felton, "π-Cation radicals and dications of metalloporphyrins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 11, pp. 3451–3459, Jun. 1970.
- [180] K. M. Kadish and E. Van Caemelbecke, "Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 5, pp. 254–258, May 2003.
- [181] J. M. Kroon, E. J. R. Sudhoelter, A. P. H. J. Schenning, and R. J. M. Nolte, "Self-Organization of Amphiphilic Porphyrins at the Air-Water Interface," *Langmuir*, vol. 11, no. 1, pp. 214–220, Jan. 1995.
- [182] G. Giancane and L. Valli, "State of art in porphyrin Langmuir–Blodgett films as chemical sensors," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 171–172, pp. 17–35, Mar. 2012.
- [183] D. P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, and L. Valli, "Porphyrin Dimers Linked by a Conjugated Alkyne Bridge: Novel Moieties for the Growth of Langmuir–Blodgett Films and Their Applications in Gas Sensors," *Langmuir*, vol. 13, no. 22, pp. 5951–5956, Oct. 1997.
- [184] M. I. Viseu, A. M. Gonçalves da Silva, P. Antunes, and S. M. B. Costa, "Organization of Cationic Porphyrins in Mixed Langmuir–Blodgett Films. An Absorption and Steady-State Fluorescence Study," *Langmuir*, vol. 18, no. 15, pp. 5772–5781, Jul. 2002.

- [185] M. del R. Benites *et al.*, “Synthesis and properties of weakly coupled dendrimeric multiporphyrin light-harvesting arrays and hole-storage reservoirs,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 65–80, Jan. 2002.
- [186] M. Fujitsuka *et al.*, “Fast Exciton Migration in Porphyrin-Functionalized Polypeptides,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 1, pp. 33–35, Jan. 2005.
- [187] “Boron Neutron Capture Therapy - A Literature Review.”  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5296588/>.
- [188] “Photodynamic therapy for cancer. - PubMed - NCBI.”  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12724736..>
- [189] J. F. Evensen, “The Use Of Porphyrins And Non-Ionizing Radiation For Treatment Of Cancer,” *Acta Oncol.*, vol. 34, no. 8, pp. 1103–1110, Jan. 1995.

## *CHAPITRE II*

---

*FILMS COMPOSITES TYPE POLY-ZNOEP /  
PREYSSLER/MNP POUR LA GÉNÉRATION DE  
PHOTOCOURANT*

## Table des Matières

1. Introduction .....	64
2. Formation de deux films poly-ZnOEP .....	66
2.1 Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP <sub>1</sub> et poly-ZnOEP <sub>2</sub> .....	68
2.2 Caractérisation des copolymères (ZnOEP <sub>1</sub> et ZnOEP <sub>2</sub> ) .....	70
2.2.1 Voltammétrie cyclique des copolymères .....	70
2.2.2 Coulométrie .....	72
2.2.3 Analyses quantitatives .....	75
2.2.3.1 UV-vis .....	75
2.2.3.2 EQCM .....	76
2.2.3.3 AFM .....	77
3 Application des électrodes modifiées à la génération d'un photocourant .....	78
3.1 Influence du nombre de scan n .....	80
3.2 Différents BIAS potentiels .....	81
4 Matériaux hybrides .....	82
4.1 Synthèse des POM@NP .....	82
4.2 Préparation des hybrides et mesure des photocourants .....	85
4.3 Énergie de gap .....	86
5 Conclusion .....	88
Références bibliographiques .....	89

## Liste des figures

- Fig. 1:** A) Mécanisme schématique proposé pour la photoréduction de cations d'argent en utilisant les films  $[H_2TPhN(Me)_3P]^{4+} / \alpha_2-[Fe(P_2W_{17}O_{61})^{7-}]_n$ . B) MET des dendrites d'argent. C) Modification du spectre d'absorption UV-vis d'une solution aqueuse désaérée de  $8,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> d'Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de 0,13 mole L<sup>-1</sup> de propane-2-ol contenant une lame de quartz modifiée par un film de  $[\alpha_2-Fe^{III}P_2W_{17}O_{61}]^{7-} / H_2TPhN(Me)_3P^{4+}]_{15}$  sous illumination. D et E) Représentation de  $[H_2TPhN(Me)_3P]^{4+}$  et  $\alpha_2-[Fe(P_2W_{17}O_{61})]^{7-}$  (figure selon la réf [22]). ..... 65
- Fig. 2:** Deux électrodes modifiées à base de ZnOEP avec deux espaceurs ..... 66
- Fig. 3:** Schéma général de polymérisation en "zig-zag" de ZnOEP en présence de ..... 68
- Fig. 4:** Voltamétrie cyclique d'une solution de ZnOEP (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) dans 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (8/2) en présence de A) 4, 4'-bPy et B) (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) et TBAPF<sub>6</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) enregistrés pendant 10 balayages itératifs effectués entre -1.30 V et +2.00 V /ECS. E.T: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. V = 0,2 V s<sup>-1</sup>. (\*) Cette vague est attribuée à la réduction d'un isoporphyrine intermédiaire..... 69
- Fig. 5:** Voltamogrammes cycliques de poly-ZnOEP<sub>1</sub>(A,B) et ZnOEP<sub>2</sub> (C,D) obtenus après 40 cycles de balayage itératif entre -0.9V et 2V dans CH<sub>3</sub>CN et 0,1 mol L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub>. ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. E<sub>réf</sub>:ECS CE:Pt.V = 0,1 V s<sup>-1</sup>. ..... 71
- Fig. 6:** Voltammogramme cyclique du film poly-ZnOEP-Bis-viologène obtenu après 25 balayages itératifs en milieu 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (4/1) et 0,1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub> ..... 73
- Fig. 7:** Spectres UV-vis de A) Polu-ZnOEP<sub>1</sub> et B) Poly-ZnOEP<sub>2</sub> obtenus après n balayages itératifs (n = 1, 2, 3,5, 10, 15, 20, 25,30 et 40) entre -1,9 V/ECS et + 1,60 V/ECS sur une électrode d'ITO..... 75
- Fig.8:** Spectres d'absorption UV-visible des solutions mères, contenant du ZnOEP et l'espaceur de départ (figure d'après la réf [61]). ..... 76
- Fig.9:** Voltamogrammes cycliques consécutifs (25 premiers balayages) entre 0.00 et +1,6 V/ECS et mesures de microbalance électrochimiques à cristal de quartz au cours de l'électropolymérisation de 0,25 mmol de ZnOEP avec 0,25 mmol de (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> dans du CH<sub>3</sub>CN / 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol de TBAPF<sub>6</sub>. Électrode de travail : ITO (A = 0,2 cm<sup>2</sup>) déposée sur un cristal de quartz taillé à 9,08 MHz. v = 100 mV s<sup>-1</sup>. ..... 77
- Fig. 10:** A) Cartes de topographie AFM enregistrées avec l'analyse de poly-ZnOEP<sub>2</sub> (dépôt sur +1.90 V/ECS, 40scans) et B) Agrégat marqué d'une ligne bleue. .... 78

<b>Fig.11:</b> Voltamétrie cyclique de A) poly-ZnOEP <sub>1</sub> , B) électrodes poly-ZnOEP <sub>2</sub> dans l'acétonitrile contenant I <sub>2</sub> 5 mmol/L et NaI 0,5 mol/L à 5 scan v = 2mv/s. ....	79
<b>Fig.12:</b> Voltamétrie cyclique de A) poly-ZnOEP <sub>1</sub> , B) électrodes poly-ZnOEP <sub>2</sub> dans l'acétonitrile contenant I <sub>2</sub> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> à 5 scan v = 2 mV/s sous et sans illumination. ....	80
<b>Fig. 13:</b> Photocourant de A) poly-ZnOEP <sub>1</sub> et B) poly-ZnOEP <sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm). Dans une solution d'acetonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et I <sup>-</sup> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potentiel BIAS : 0,2 V. en fonction de l'épaisseur de film.....	81
<b>Fig. 14:</b> Réponse photoélectrochimique A) poly-ZnOEP <sub>1</sub> , B) électrodes poly-ZnOEP <sub>2</sub> à (5 scans) sous irradiation à partir d'une lampe à arc 300 W Xe (avec un filtre passe-haut de 385 nm) dans CH <sub>3</sub> CN contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 Mmol L <sup>-1</sup> et I <sup>-</sup> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , a différents BIAS potentiel.....	82
<b>Fig. 15:</b> Mécanisme schématique de la synthèse photochimique catalysée par POM de nanoparticules Ag <sup>+</sup> à Ag (0), la structure du modèle de P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @ AgNPs. ....	83
<b>Fig. 16:</b> Spectres d'absorption de nanoparticules métalliques (Au et Ag) en solution aqueuse, obtenues par irradiation UV-vis K <sub>14</sub> [NaP <sub>5</sub> W <sub>30</sub> O <sub>110</sub> ] (P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> ) avec les ions métalliques correspondants A)KAuCl <sub>4</sub> (0,4 mM) B) 2Ag <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (0,2 mM), en présence de 0,13 M de propan-2-ol. Encart : photo de l'obtention de nanoparticules métalliques dans des solutions. Images TEM de C) P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @ Au et D) P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @ Ag. ....	84
<b>Fig. 17:</b> Photocourant de A) poly-ZnOEP <sub>1</sub> (P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @AgNP), B) poly-ZnOEP <sub>1</sub> (P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @AuNP), C) poly-ZnOEP <sub>2</sub> (P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @AgNP) et D) poly-ZnOEP <sub>2</sub> (P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @AuNP), sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm). Dans une solution d'acetonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et I <sup>-</sup> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potentiel BIAS : 0,2V/ECS en fonction du temps de trempage des électrodes modifiées dans les solutions contenant des nanoparticules.....	85
<b>Fig. 18:</b> Diagramme de niveaux d'énergie illustrant les processus de transfert d'électrons.....	87
<b>Fig. 19:</b> Représentation schématique du processus de génération de photocourant ou de récupération photocatalytique de métal avec l'électrode ITO modifiée par poly-ZnOEP <sub>1</sub> sous éclairage visible.....	88

## **1. Introduction**

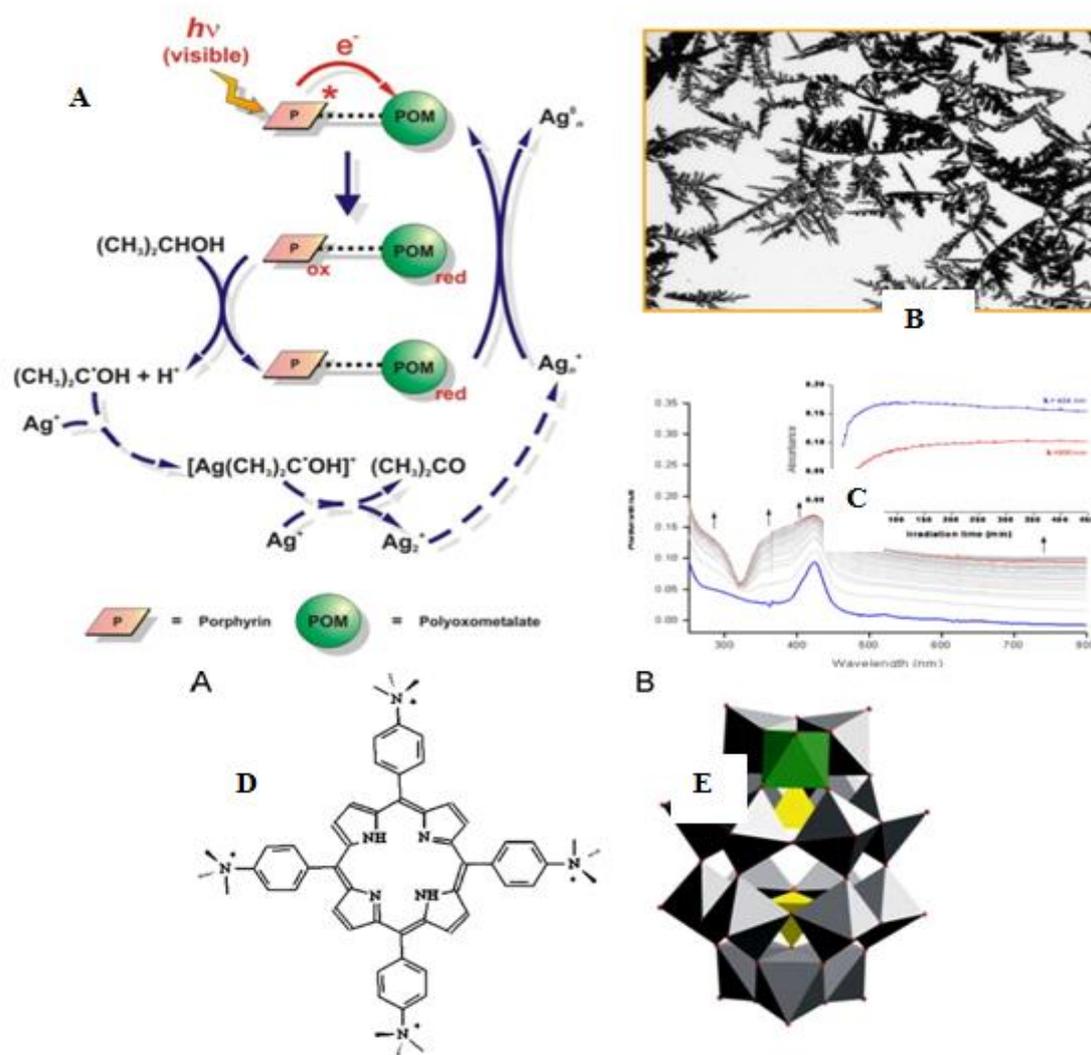
Ces dernières années, les cellules solaires ont été largement étudiées avec l'exigence croissante pour la production d'électricité à partir de la lumière solaire, y compris les cellules sensibilisées par colorant, les cellules solaires organiques, les cellules solaires pérovskite etc...[1], [2] en tant que composants de base dans la cellule solaire. Le développement de matériaux semi-conducteurs a attiré une attention considérable en raison de la demande urgente de production à faible coût et de la conversion d'énergie solaire de haute efficacité[3]. Cependant, la plupart des matériaux semi-conducteurs appliqués dans les cellules solaires souffrent d'une efficacité quantique insatisfaisante. En général, l'efficacité est fortement limitée par un taux de recombinaison électron-trou élevé ou un faible taux de transfert de charge photogénéré[4], [5]. Pour résoudre ces problèmes, diverses stratégies ont été adoptées, y compris le contrôle morphologique, la modification des métaux et la combinaison avec d'autres matériaux, etc...[6].

En raison de leurs caractéristiques physico-chimiques particulières et variétés structurales, les POM ont montré des propriétés fondamentales et une très forte capacité d'accepter des électrons. En outre, les POM peuvent subir des réactions rédox réversibles multiélectroniques en conservant une structure intacte [7]–[9]; cela a fait des POM un piège électronique efficace pour capturer et transporter des électrons photogénérés par le semi-conducteur et améliorer ensuite la réponse photovoltaïque.

D'autre part, ces POM peuvent réduire les ions métalliques en nanoparticules métalliques sous irradiation UV avec leurs propres structures sans aucun changement, et les stabiliser en se réunissant sur la surface externe des nanoparticules dans la solution aqueuse[10]–[22]. Ceci peut fournir des propriétés électrochimiques et électrocatalytiques intéressantes de la nouvelle structure des POM@NP. Par ailleurs, ces polyoxométalates peuvent être composés avec des porphyrines de manière covalente ou électrostatique[20], [23]–[32]. Les composites obtenus servent comme photosensibilisateurs et de réservoirs d'électrons dans les systèmes photovoltaïques.

Des hybrides électrostatiques peuvent être fabriqués avec des chromophores cationiques tels que des colorants organiques, des complexes [33]–[38]Ru ou Repolypyridyle, [39]–[43] ou des porphyrines et des phtalocyanines, [25], [28], [31], [44], [45].

Ruhlmann et coll.[22] ont préparé des films basés sur des interactions électrostatiques entre la porphyrine tétracationique, (le tétra (p-toluènesulfonate) de 5,10,15,20- (4-triméthylammoniophényl) porphyrine (TTMAP),  $[H_2TPhN(Me)_3P]^{4+}$ ) et un polyoxométalate type Dawson  $\alpha_2-[Fe(P_2W_{17}O_{61})]^{7-}$  par la stratégie d'auto-assemblage Layer-By-Layer (LBL) (Figure 1).



**Fig. 1:** A) Mécanisme schématique proposé pour la photoréduction de cations d'argent en utilisant les films  $[H_2TPhN(Me)_3P]^{4+} / \alpha_2-[Fe(P_2W_{17}O_{61})]^{7-}$ . B) MET des dendrites d'argent. C) Modification du spectre d'absorption UV-vis d'une solution aqueuse désaérée de  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  d' $Ag_2SO_4$  et de  $0,13 \text{ mole L}^{-1}$  de propane-2-ol contenant une lame de quartz modifiée par un film de  $[\alpha_2-Fe^{III}P_2W_{17}O_{61}]^{7-} / H_2TPhN(Me)_3P^{4+}]_{15}$  sous illumination. D et E) Représentation de  $[H_2TPhN(Me)_3P]^{4+}$  et  $\alpha_2-[Fe(P_2W_{17}O_{61})]^{7-}$  (figure selon la réf [22]).

## 2. Formation de deux films poly-ZnOEP

Dans le présent chapitre, on adsorbe  $P_5W_{30}@MNP$  (ou  $M=Au$  ou  $Ag$ ) sur deux sortes de films de poly-ZnOEP (fig.2.) électropolymérisés, en choisissant séparément un espaceur ( $V_1$ ) ou le ( $V_2^+-(CH_2)_3-V_2^+$ ) Entre les macrocycles ZnOEP. Des analyses spectroscopique d'absorption UV-visible ont été effectuées pour déterminer le spectre des films avant l'incorporation de  $P_5W_{30}@MNP$  (ou  $M= Au$  ou  $Ag$ ). Le  $P_5W_{30}@MNP$  était une navette électronique efficace entre le ZnOEP excité et le viologène (ou le bis-viologène) qui retardait efficacement la recombinaison de la paire de charges rapides. Nous avons systématiquement étudié la génération de photocourants de poly-ZnOEP /  $P_5W_{30}@MNP$  sous illumination de lumière visible en présence de  $I_3^- / I^-$  en tant que médiateur redox.

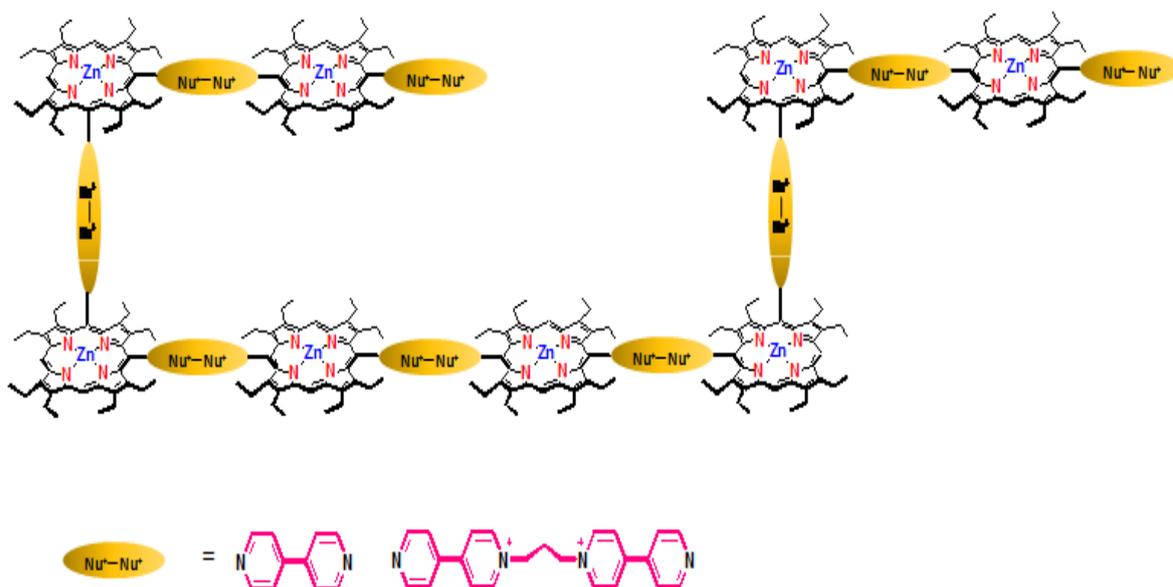


Fig. 2: Deux électrodes modifiées à base de ZnOEP avec deux espaceurs

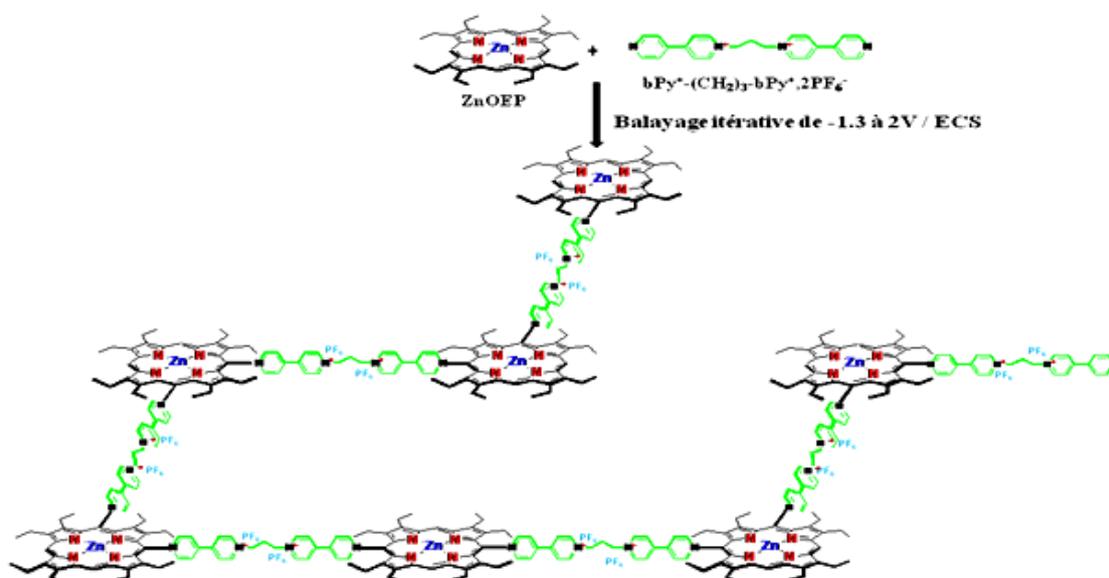
Fajer et coll. [46], ont montré que l'oxydation de la liaison  $\pi$  cyclique d'une porphyrine s'effectue via deux étapes monoélectroniques, générant ainsi un radical cationique et un dication. La réactivité de ces radicaux cationique ou dicationiques des porphyrines avec des composés nucléophiles a été intensément étudiée. Dolphin & Felton, [47] ont observé pour la première fois la réactivité des porphyrines oxydées avec des solvants nucléophiles ou des

halogénures. Dans le cas des dérivés de  $\beta$ -octaéthylporphyrine, des porphyrines méso-substituées stables ont été obtenues cela a conduit ainsi au premier exemple de substitution nucléophile à la périphérie du noyau porphyrine, permettant ensuite le développement d'une nouvelle voie de synthèse pratique et simple pour obtenir des porphyrines substituées variées. En effet, plusieurs autres travaux rapportent l'attaque de nucléophiles azotés, phosphorés ou sulfureux (ion nitrite, pyridine, phosphine, thiocyanate ...) sur des radicaux cationiques  $\pi$  en position méso de  $\beta$ -octaéthylporphyrines ou en position  $\beta$  de méso-tétraphénylporphyrines (Barnett et Smith,[48], Barnett et coll., [49], Rachlewicz et Latos-Grażyński, [50], Shine et coll.,[51]).

Cependant, il faut noter que les cations de radicaux  $\pi$  ont été dans la plupart des cas préparés par voie chimique, principalement par oxydation de macrocycles avec de l'iode, du brome ou du peroxyde.

Giraudeau et El Kahef [52]. ont étudié pour la première fois la réactivité du radical cationique de la méso-tétraphénylporphyrine de zinc (ZnTPP), obtenu par oxydation électrochimique directe (électrolyse), en présence de pyridine en tant que base de Lewis, conduisant à un macrocycle substitué par un pyridinium en  $\beta$ -position. Par la suite, un travail similaire réalisé par Giraudeau et coll.[53], [54] a permis d'obtenir la  $\beta$ -octaéthylporphyrine de zinc (ZnOEP) avec du pyridinium méso-substitué.

Dans ce sens, le procédé général d'électropolymérisation utilisé pour déposer les polymères à base de porphyrine sur des surfaces d'électrodes ITO repose sur la polarisation de l'électrode de travail, suivi d'un balayage itératif du potentiel pour oxyder la porphyrine et produire une entité nommée  $ZnOEP^{*+}$ , qui est facilement impliquée dans une série de réactions en cascade intermoléculaire avec des espaceurs[53], [55], [56] conduisant à la formation d'oligomères et de copolymères (figure 3).



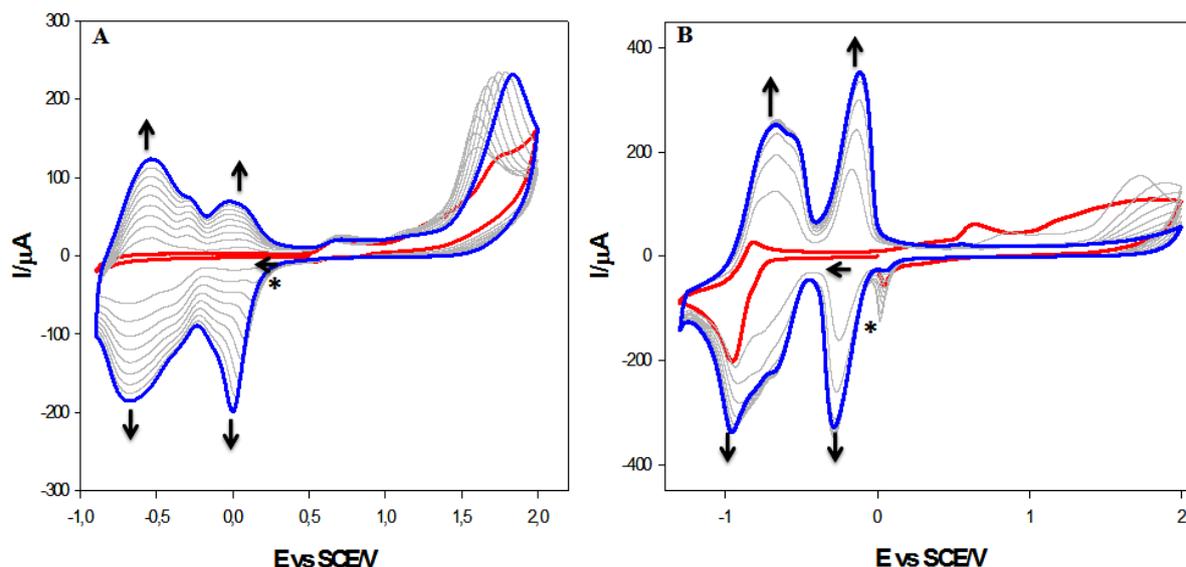
**Fig. 3:**Schéma général de polymérisation en "zig-zag" de ZnOEP en présence de  $bPy^+-(CH_2)_3-bPy^+, 2PF_6^-$ .

## 2.1 Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP<sub>1</sub> et poly-ZnOEP<sub>2</sub>

Les voltammogrammes cycliques des copolymères obtenus par balayage itératif (figure 4) présentent une augmentation progressive du courant, montrant la formation d'un polymère conducteur enrobant l'électrode.

Il est à noter qu'après le premier cycle du balayage itératif du ZnOEP<sub>1</sub> (fig4.A), trois pics de réduction sont apparus. Les pics de réduction à  $E = 0,00$  V/ECS et  $-0,69$  V/ECS correspondent à la réduction des espaceurs viologènes et le petit pic de réduction à potentiel  $-0,36$  V/ECS correspond à la réduction des entités bipyridinium substituées[56].

Contrairement au ZnOEP<sub>1</sub>, dans la préparation du poly-ZnOEP<sub>2</sub> (figure 4.B), le premier cycle vers les potentiels négatifs présente un pic de réduction irréversible centré sur le pyridinium[57], tandis que le côté anodique présente plusieurs vagues d'oxydation irréversibles à  $E_p = +0,68$  V/ECS et  $+0,94$  V/ECS attribuées à la première et deuxième oxydation du monomère porphyrinique ZnOEP.



**Fig. 4:** Voltamétrie cyclique d'une solution de ZnOEP ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dans 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$  (8/2) en présence de A) 4, 4'-bPy et B) (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et TBAPF<sub>6</sub> ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) enregistrés pendant 10 balayages itératifs effectués entre -1.30 V et +2.00 V /ECS. E.T: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. V = 0,2 V s<sup>-1</sup>. (\*) Cette vague est attribuée à la réduction d'un isoporphyrine intermédiaire.

Des changements sur les voltammogrammes sont remarqués. En effet toutes les vagues correspondants à l'oxydation de la porphyrine disparaissent à l'exception d'une seule irréversible observée au-dessus de +1.5V/ECS, cela est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur du film déposé en fonction du nombre de cycles .

Ces vagues d'oxydation du macrocycle sont progressivement décalées vers des valeurs plus anodiques (plus élevées) lors de l'électropolymérisation irréversible, ce qui suggère la réactivité de dication. Ce décalage est une conséquence de l'effet d'arrachement des électrons des espaces viologène formés entre les porphyrines au cours du procédé de polymérisation.[58] (figure 4).

Trois vagues de réduction de l'espaceur (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sont observées (fig.4.B) à -0.26V/ECS , -0.73/ECS et -0.93v/ECS. Ces vagues ont été attribuées à des transferts d'électrons centrés sur les unités viologène électrogénérées introduites entre deux porphyrines[53], [59]–[61].

On note que, l'attaque nucléophile pourrait potentiellement se produire avec une probabilité égale à n'importe quelle position "libre" meso (5, 10, 15 et 20) du squelette ZnOEP. L'oxydation des oligomères intermédiaires pourrait également favoriser l'introduction

de jusqu'à quatre substituants pyridine par cycle porphyrinique et conduire finalement à la formation d'une grande variété de matériaux polymères.

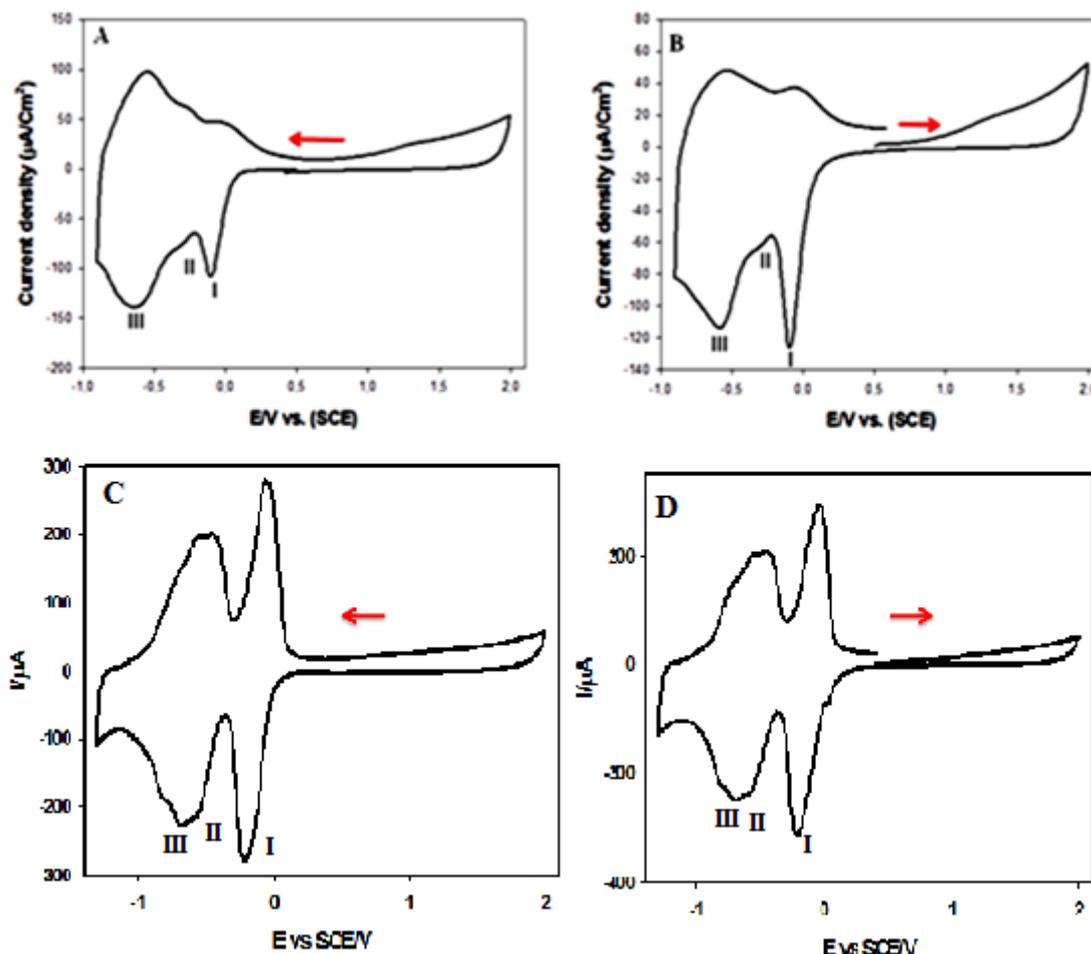
Des travaux antérieurs soutiennent cependant l'hypothèse selon laquelle le procédé d'électropolymérisation conduit en fait essentiellement à des copolymères en "zigzag" 15,10 où seules deux unités viologène sont liées de manière covalente aux positions 5,10 ou 5,20 des anneaux porphyrines (Fig. 5.1). Ruhlmann et coll ont également découvert que la cinétique de l'attaque nucléophile sur le radical  $\text{ZnOEP}^+ \cdot$  est lente et que les réactions de substitution attendues ne se produisent pas à la surface de l'électrode, mais seulement dans l'électrolyte. Une autre conséquence de ces problèmes cinétiques est que le degré de substitution des produits de porphyrine évolue de manière significative avec la valeur de potentiel appliquée pendant les électrolyses[54], [62]–[64]. Comme mentionné ci-dessus, les électropolymérisations décrites dans ce travail impliquant une attaque nucléophile de Lewis basés sur les sites porphyrinique électrogénérés in situ par oxydation à 0,94 V/ECS conduisent principalement à des copolymères "en zigzag" adsorbés à l'électrode[65].

## 2.2 Caractérisation des copolymères (ZnOEP<sub>1</sub> et ZnOEP<sub>2</sub>)

### 2.2.1 Voltammétrie cyclique des copolymères

Avant de procéder à la caractérisation par voltamétrie cyclique, un procédé de lavage au dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) a été effectué aux électrodes modifiées.

Les polymères électroactifs déposés par voltampérométrie cyclique à différentes épaisseurs sur des surfaces ITO ont été caractérisés par des méthodes électrochimiques. La fig.5 (balayage (A) et (C) réduction et (B) et (D) oxydation) illustre des courbes CV des films polymériques ZnOEP<sub>1</sub> et ZnOEP<sub>2</sub> déposés suite à des scans itératifs (40 cycles) entre -0,9 V/ECS et +2,0 V/ECS avec une vitesse de balayage de 100 mV/s dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub>.



**Fig. 5:** Voltammogrammes cycliques de poly-ZnOEP<sub>1</sub>(A,B) et ZnOEP<sub>2</sub> (C,D) obtenus après 40 cycles de balayage itératif entre -0.9V et 2V dans CH<sub>3</sub>CN et 0,1 mol L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub>. ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. E<sub>réf</sub>:ECS CE:Pt. V = 0,1 V s<sup>-1</sup>.

Les pics de réduction au voisinage de 0,00 V/ECS (pic I) et -0,67 V/ECS (pic III) correspondent à la réduction des espaceurs viologènes; par contre l'épaule de réduction au voisinage de -0,36V/ECS (pic II) provient de la réduction des substituants bipyridinium (Figure 5.A et B). Dans le cas du poly-ZnOEP<sub>2</sub>, cinq vagues réversibles sont observées dans le domaine cathodique (Tableau 1 et Figure 5.C et D). La première vague de réduction bien définie en forme de cloche observée à -0,12 V/ECS (pic I) est attribuée à la formation du radical cationique du viologène dans le polymère ( $V^{2+} \rightarrow V^{+\cdot}$ ). Le deuxième transfert d'électrons centré sur le viologène ( $V^{+\cdot} \rightarrow V^0$ ) est alors étonnamment observé sous forme de deux vagues successives à -0,52 V/ECS et -0,66 V/ECS (pics II et III).(figure 5).

Le même phénomène est observé lors de la réduction centrée sur la porphyrine. Deux vagues de réduction distinctes et bien séparées à -1,33 V/ECS et -1,58 V/ECS sont illustrées par les pics III<sub>a</sub> et III<sub>b</sub> (figure 6). Le nombre relatif d'électrons impliqués dans chaque

processus redox a été estimé par l'intégration des pics successifs observés sur la courbe CV.

En accord avec la réversibilité apparente de la première réduction centrée sur le viologène, une charge a été observée par intégration des pics cathodiques ( $-333 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) et anodiques ( $332 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) correspondant au couple rédox  $V^{+}/V$ . Une charge similaire de  $-351 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$  a été observée par intégration simultanée des deux signaux IIa et IIb et là encore il a été vérifié la possibilité d'inversion par intégration des ondes de réoxydation correspondantes donnant une charge de  $+350 \pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$ . En prenant comme référence la première vague de réduction centrée sur le viologène, (attribuée à la réduction à deux électrons de l'agent bis-bipyridinium donnant le polymère réduit  $[\text{ZnOEP-V}^{+} - (\text{CH}_2)_3 - \text{V}^{+}]_n$ ) les autres signaux supportent fortement la supposition que les vagues de réduction notées IIa et IIb impliquent 2 électrons par sous-unité répétée.

**Tab:1:** Vague d'oxydoréduction.

Composés	Vague d'oxydation <sup>a</sup>		Réduction de py <sup>+</sup> ou viologène ( $V^{2+}$ ) <sup>b</sup>			Vague de réduction <sup>b</sup>
	0.92	1.18				
ZnOEP <sup>c</sup>	0.92	1.18				-1.36
bpy <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> bpy <sup>+</sup> 2PF <sub>6</sub> <sup>-c</sup>					-0.52	
poly-ZnOEP <sub>1</sub> <sup>d</sup>	1.23 <sup>irr</sup>	1.80 <sup>irr</sup>	-0.02	-0.35	-0.62	
poly-ZnOEP <sub>2</sub> <sup>d</sup>	1.25 <sup>irr</sup>	1.82 <sup>irr</sup>	-0.12	-0.47	-0.59	

<sup>a</sup> Potentiels d'oxydation en V/ENH obtenus par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile 0.1M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> avec une vitesse  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Potentiels de réduction en V/ENH obtenus par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile 0.1M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> avec une vitesse  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

<sup>c</sup> Electrode de travail : carbone vitreux.

<sup>d</sup> Electrode de travail : ITO,  $S = 1 \text{ cm}^2$ .

Les potentiels de demi-vague donnés sont égaux à  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$ .

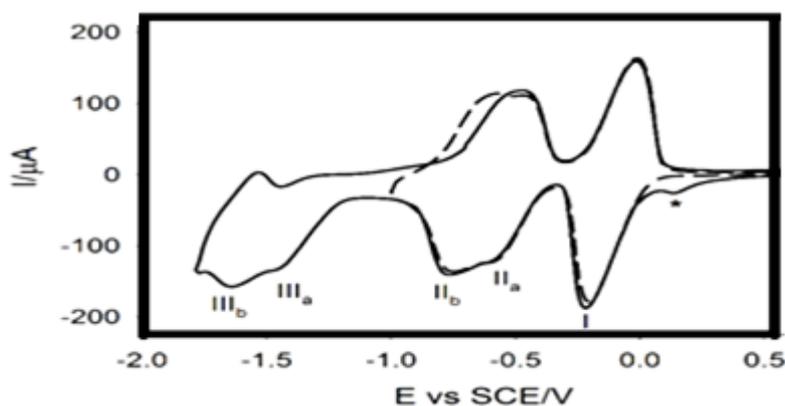
### 2.2.2 Coulométrie

En vue d'estimer la quantité du copolymère théorique et ou l'épaisseur du film déposé, une intégration du voltamogramme a été procédé pour mesurer la quantité d'électricité mise en jeu.

Pour cela, la loi de Faraday électrochimique  $\Gamma = Q / nFA$  (où  $\Gamma$  est la quantité déposée par unité de surface ( $\text{mol.cm}^{-2}$ ),  $Q$  la quantité d'électricité mise en jeu,  $A$  la surface couverte en  $\text{cm}^2$  et  $n$  le nombre d'électrons transférés lors du dépôt électrochimique) a été appliquée. Une variation de  $\Gamma = 1,82 \text{ mol.cm}^{-2}$  et  $\Gamma = 1,72 \text{ mol. cm}^{-2}$  a été observé selon que l'on tient compte du premier ou du second pic de réduction à base de viologène.

Une remarque importante s'est manifestée par l'absence du phénomène de fractionnement des vagues au niveau du premier transfert d'électrons conduisant à la formation du radical ( $V^{+\cdot}-(\text{CH}_2)_3-V^{+\cdot}$ ) par rapport au fractionnement des vagues du deuxième transfert conduisant à la génération des espèces ( $V^{+\cdot}-(\text{CH}_2)_3-V^0$ ) et ( $V^0-(\text{CH}_2)_3-V^0$ ) lors de développement du polymère.

Ce phénomène a été aussi observé par Ruhlmann et coll. [61] qui ont supposé qu'un lieur Bis-viologène et un ZnOEP sont impliqués dans l'unité mère [ $\text{ZnOEP-V}^{2+}-(\text{CH}_2)_3-V^{2+}$ ] et ce motif se répète dans tout le polymère. Cette équipe a prolongé le voltammogramme vers des potentiels plus négatifs et ont observé deux autres réductions successives, à  $-1.33\text{V/ECS}$  et  $-1.58 \text{ V/ECS}$  (fig.6.) correspondants à la réduction de la porphyrine.



**Fig. 6:** Voltammogramme cyclique du film poly-ZnOEP-Bis-viologène obtenu après 25 balayages itératifs en milieu 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{CN}$  (4/1) et  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  TBAPF<sub>6</sub>

Ils ont supposé que ces vagues sont attribuées soit à la première et à la seconde réduction centrée sur la porphyrine ( $\text{Pr} \rightarrow \text{Pr}^{\cdot-} \rightarrow \text{Pr}^{2-}$ ) ou à la première réduction correspondant aux deux réductions non équivalentes des porphyrines dans le polymère ( $\text{Pr}_a \rightarrow \text{Pr}_a^{\cdot-}$  et  $\text{Pr}_b \rightarrow \text{Pr}_b^{\cdot-}$ ). Cependant, le nombre d'électrons mis en jeu mesuré pour les vagues de réduction notées IIIa

et IIIb (Réduction des unités ZnOEP) (fig.6.) est seulement de 1 électron par unité mère, ce qui est plus favorable à la seconde proposition. En outre, dans le cas du copolymère déjà rapporté avec un seul espaceur viologène (poly-ZnOEP<sub>1</sub>), la réduction des unités ZnOEP était toujours proche de -1,3 V/ECS (sans fractionnement de la vague), proche de la première réduction de la porphyrine pour le film de poly-ZnOEP<sub>2</sub> (pic IIIb) [53], [66].

Ces phénomènes proviennent très probablement de la structure spécifique du polymère et des processus d'interaction qui se produisent entre les fragments redox actifs voisins dans la chaîne ou même entre les chaînes. La structure exacte du polymère n'est pas encore bien établie, mais le résultat le plus important est que cette réponse électrochimique n'a jamais été observée précédemment avec d'autres matériaux d'électrode à base de porphyrine / bipyridinium construits à partir de viologènes simples, le matériau d'électrode résultant montre des vagues de réduction à base de bipyridinium et de porphyrine larges et non résolues.[62], [63], [67], [68].

On note que, la réponse électrochimique inhabituelle observée lorsque le bis-viologène flexible lié à un alkyle est impliqué, pourrait s'expliquer par une désymétrisation locale qui se produit dans le film après la formation des radicaux cationiques du viologène. L'introduction d'un coordinateur propylique dans le polymère a en fait de nombreux effets électroniques et structuraux qui pourraient être responsables des réponses électrochimiques observées ; le matériau élaboré était par exemple beaucoup moins organisé, plus souple et moins conjugué que celui basé sur la sous-unité rigide de 4,4'-bis-bipyridine[61].

Les processus d'anion non dopés et/ou d'attraction ou encore de répulsions électrostatiques associées à l'électrogénération des unités V<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- V<sup>+</sup> dans le matériau poly-ZnOEP<sub>2</sub> pourrait par exemple déclencher une série de réorganisations moléculaires à l'intérieur du film menant à la rupture de la symétrie. La souplesse relative du copolymère pourrait en outre potentiellement autoriser la formation de phénomènes complexes donneur-accepteur d'électron (CT) impliquant les accepteurs pyridiniques et les donneurs porphyriniques.

En l'absence de données structurales supplémentaires sur le copolymère et sur les propriétés redox de l'unité récurrente isolée, que nous n'avons pas pu isoler jusqu'à présent, il est assez difficile de donner une explication définitive des données expérimentales observées. Comme on l'a mentionné ci-dessus, le fractionnement observé dans les vagues de réduction à

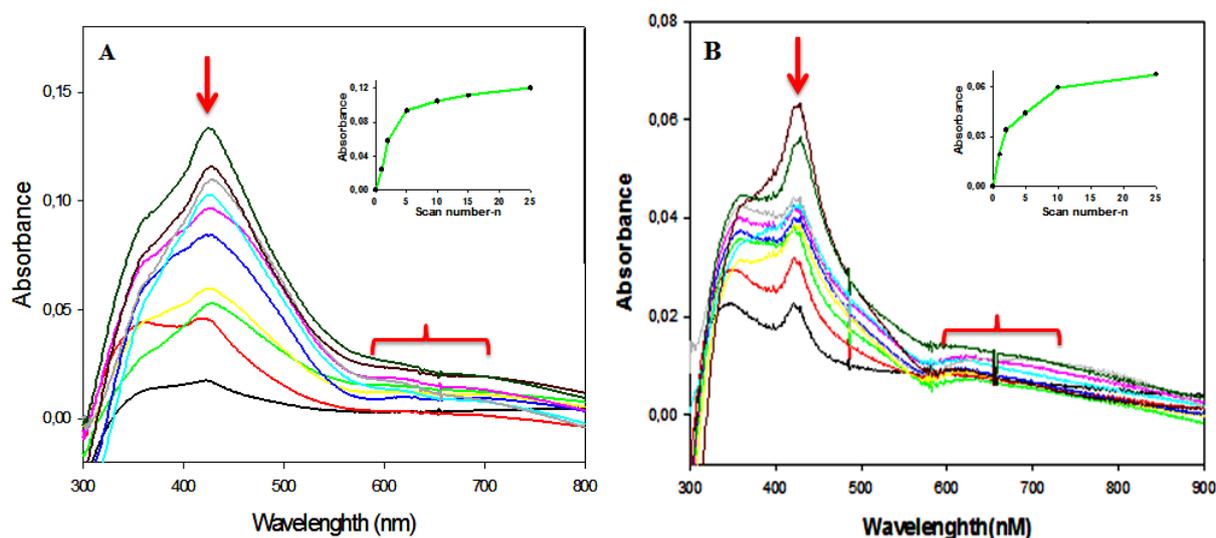
base de viologène et de porphyrine peuvent être dû à des réarrangements structuraux se produisant dans le film après la première réduction centrée sur le viologène donnant l'unité doublement réduite de  $V^{+}-(CH_2)_3-V^{+}$ .

## 2.2.3 Analyses quantitatives

### 2.2.3.1 UV-vis

Nous avons examiné les effets de divers paramètres expérimentaux utilisés pour la polymérisation sur les propriétés des polymères revêtus sur l'ITO. Dans la première expérience, différentes électrodes modifiées ont été préparées par voltamétrie cyclique en variant le nombre de cycles  $n$  et leur comportement a été suivi par spectrophotométrie UV-vis (figure .7.)

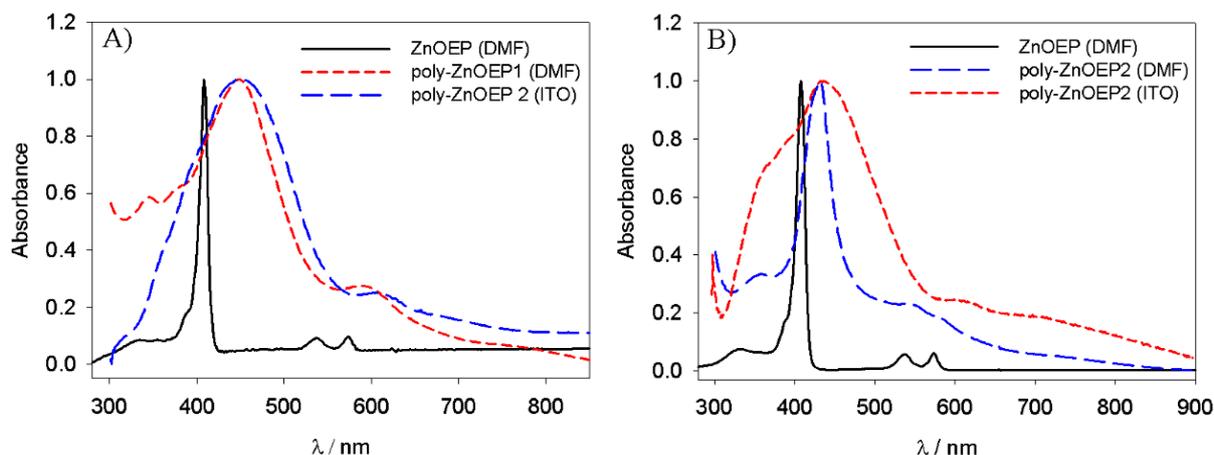
Le tracé de l'absorbance de la bande de Soret enregistrée pour le poly-ZnOEP<sub>1</sub> et le poly-ZnOEP<sub>2</sub> en fonction du nombre de balayages itératifs (encadré de la figure .7.) conduit à des courbes superposées présentant une augmentation exponentielle atteignant un plateau après près de 25 balayages.



**Fig. 7:** Spectres UV-vis de A) Poly-ZnOEP<sub>1</sub> et B) Poly-ZnOEP<sub>2</sub> obtenus après  $n$  balayages itératifs ( $n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30$  et  $40$ ) entre  $-1,9$  V/ECS et  $+1,60$  V/ECS sur une électrode d'ITO.

Ruhlmann et coll[61] ont confirmé qu'il n'y a pas de démétallation de la porphyrine en solution avant ou après l'élaboration des électrodes modifiées. En effet, après le dépôt de plusieurs films, l'analyse UV-vis ne montre aucune démétallation du ZnOEP de départ et aucune démétallation des unités ZnOEP des films)(figure 8).

Il est à remarquer que ces films étaient complètement solubles dans le DMF. L'analyse des solutions résultantes par spectroscopie d'absorption UV-Vis a révélé une bande de Soret beaucoup plus nette que celle enregistrée sur le film solide (figure 8).



**Fig. 8:** Spectres d'absorption UV-visible des solutions mères, contenant du ZnOEP et l'espaceur de départ (figure d'après la réf [61]).

### 2.2.3.2 EQCM

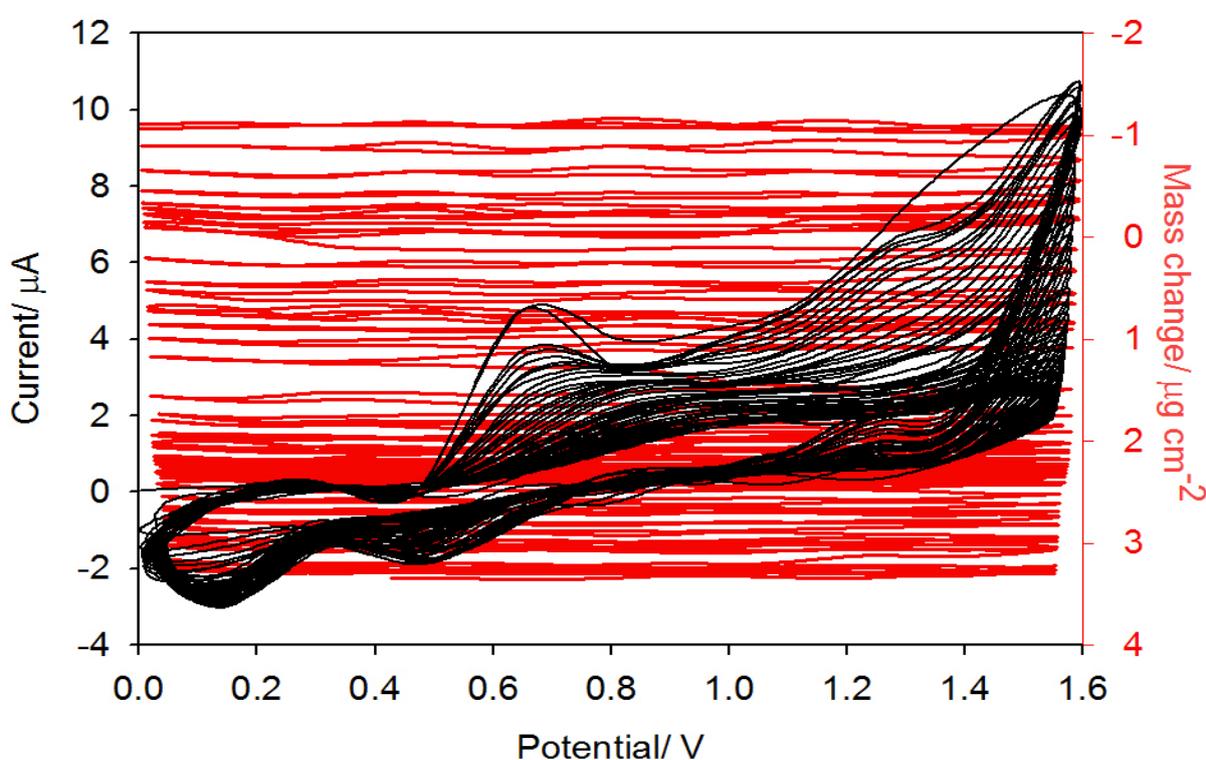
L'électrosynthèse par des balayages itératifs entre -1,00 et +1,90 V de poly-ZnOEP<sub>1</sub> et de poly-ZnOEP<sub>2</sub> a été suivie par EQCM [69]. Des balayages itératifs de potentiel ont été effectués à une vitesse de balayage de 100 mV s<sup>-1</sup> à température ambiante avec enregistrement simultané de la fréquence de résonance du quartz. Les variations de la fréquence de résonance du quartz ( $\Delta f$ ) ont été converties en variations de masse ( $\Delta m$ ) sur le quartz recouvert d'ITO pendant le cycle itératif en appliquant l'équation de Sauerbrey (Eq.1) :

$$\Delta f = -2f_0^2 \cdot \Delta m / A(\mu \cdot \rho)^{1/2} \quad (\text{Équation 1}) \text{ Où :}$$

- $f_0$  représente la fréquence de résonance du mode fondamental ;
- $\rho$  est la densité du cristal (2,684 g.cm<sup>-3</sup>) ;
- $A$  est la surface de l'électrode de travail (0,2 cm<sup>2</sup>) du résonateur à quartz ITO ;
- $\mu$  est le module de cisaillement du quartz (2,947×10<sup>11</sup> m<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>).

L'équation de Sauerbrey (Eq. 1) a été utilisée pour calculer  $\Delta m$  en considérant une masse rigide et uniformément répartie sur la surface du résonateur.

A partir de l'EQCM, (équation de Sauerbrey) la diminution de la fréquence de résonance du quartz ( $\Delta f$ ) observée au niveau de la mesure expérimentale au fil du temps en voltamétrie cyclique, correspond à l'augmentation de la masse du copolymère lors de l'électrosynthèse (figure 9). Le changement de masse de l'électrode de travail pendant l'électropolymérisation a été quantifiée à partir des changements de la fréquence de résonance. Dans la présente étude, les couvertures après 25 scans sont d'environ 3,9 et 4,7  $\mu\text{g cm}^{-2}$  pour le poly-ZnOEP<sub>1</sub> respectivement pour le poly-ZnOEP<sub>2</sub>, et la couverture de surface calculée  $\Gamma = 7,57 \times 10^{-9}$  et  $4,68 \times 10^{-9}$  mol/  $\text{cm}^2$  pour le poly-ZnOEP<sub>1</sub> et le poly-ZnOEP<sub>2</sub>, respectivement. De plus, dans le cas du poly-ZnOEP<sub>2</sub>, la masse de copolymère expérimentale déposée par unité de charge donne 0,326 mg / C.



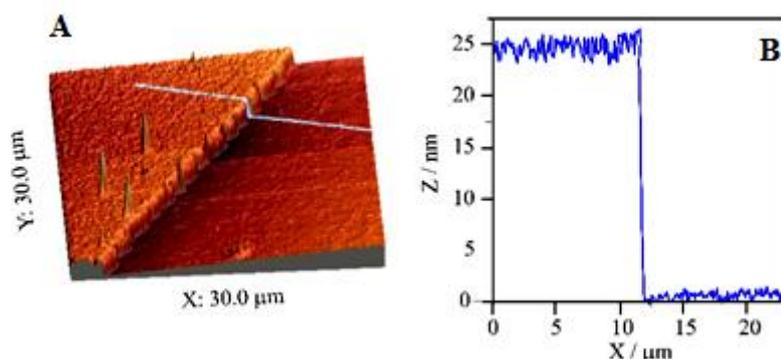
**Fig. 9:** Voltamogrammes cycliques consécutifs (25 premiers balayages) entre 0.00 et +1,6 V/ECS et mesures de microbalance électrochimiques à cristal de quartz au cours de l'électropolymérisation de 0,25 mmol de ZnOEP avec 0,25 mmol de (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>) ,2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> dans du CH<sub>3</sub>CN / 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol de TBAPF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Électrode de travail : ITO (A = 0,2 cm<sup>2</sup>) déposée sur un cristal de quartz taillé à 9,08 MHz.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 2.2.3.3 AFM

Une étude morphologique sur les deux types d'électrodes modifiées a été réalisée. Pour cela, divers copolymères revêtus sur des électrodes ITO ont été préparés simplement en changeant le nombre de balayages itératifs  $n$  pendant l'électropolymérisation (fig.4).

Des mesures d'épaisseur ont été réalisées par grattage des films avec une pointe métallique mouillée de DMF. L'épaisseur a été ensuite estimée en comparant la hauteur de chaque côté de la rayure (figure 10). L'épaisseur mesurée par AFM s'est révélée augmentée et même atteindre un plateau avec l'augmentation du nombre de scans suivant une tendance similaire à celle obtenue par spectroscopie d'absorption UV-vis.

L'absorbance à  $\lambda = 433$  nm et  $\lambda = 426$  nm (bande de Soret de poly-ZnOEP<sub>1</sub> et de poly-ZnOEP<sub>2</sub>) en fonction du nombre de balayages  $n$  (figure 7) montre une augmentation de l'épaisseur pendant les premiers 25 scans pour atteindre un plateau correspondant à une épaisseur d'environ 31 nm et 40 nm pour le poly-ZnOEP<sub>1</sub> et le poly-ZnOEP<sub>2</sub>, respectivement.



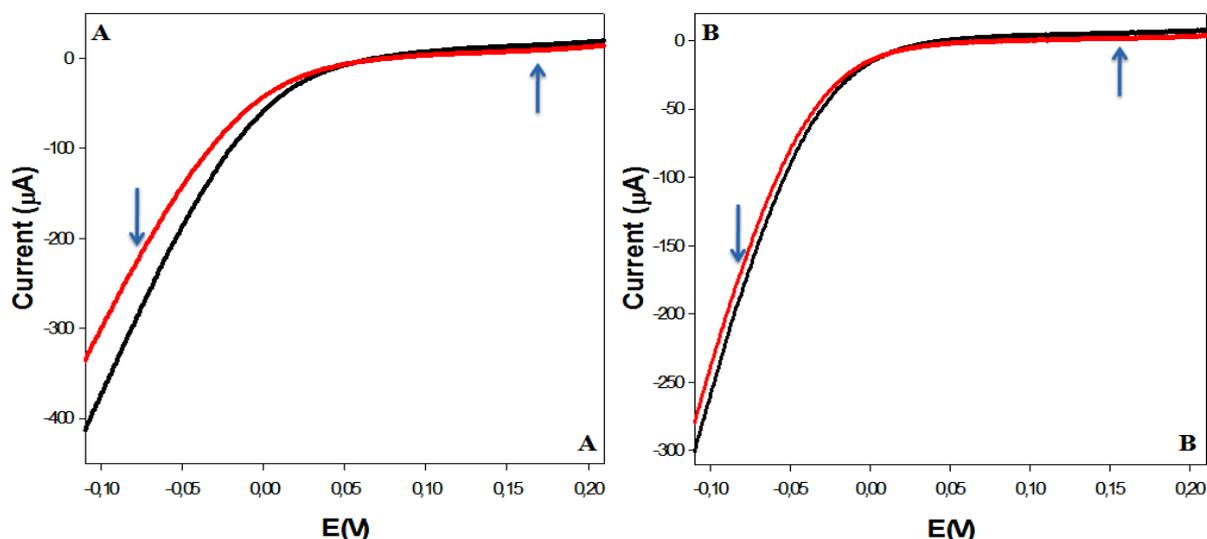
**Fig. 10:A)** Cartes de topographie AFM enregistrees avec l'analyse de poly-ZnOEP<sub>2</sub> (depot sur +1.90 V/ECS, 40scans) et **B)** Agregat marque d'une ligne bleue.

### 3 Application des electrodes modifiees a la generation d'un photocourant

Dans l'objectif de generer des photocourants, nous avons trace des courbes  $I = f(E)$  dans l'obscurite (courbe rouge) et sous illumination (courbe noire) (figure 11). L'evaluation de la performance photochimique de ces deux copolymeres ainsi que du choix des potentiels de

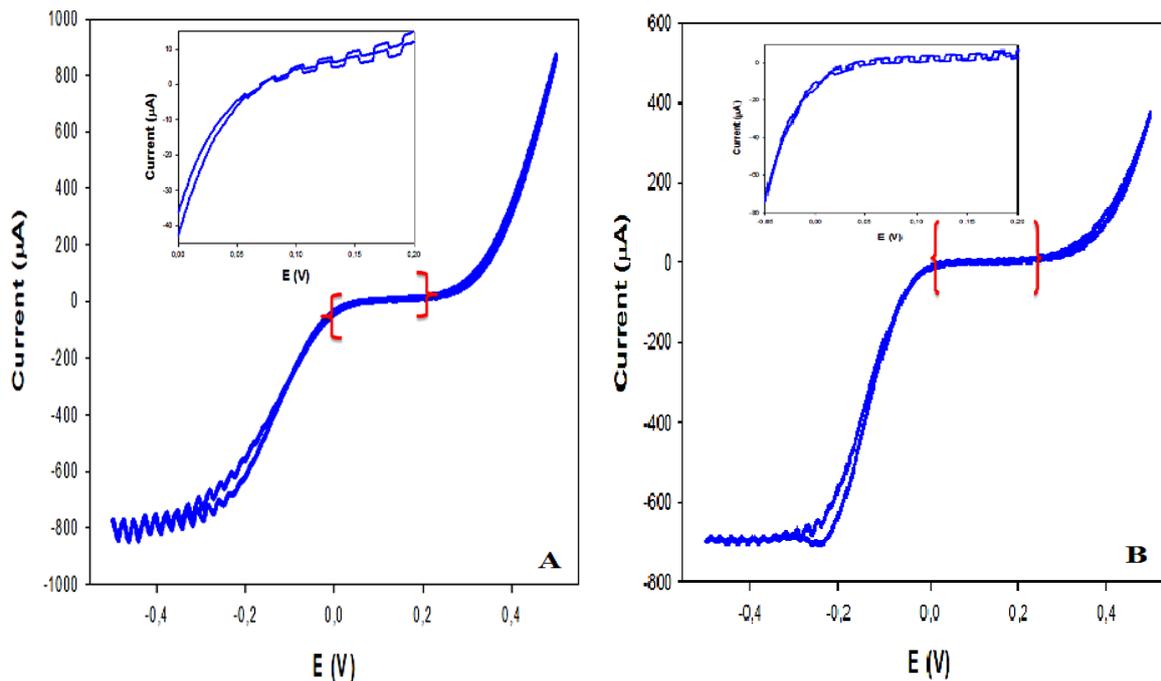
circuits ouverts dit (BIAS POTENTIEL), dépendent des réponses des photocourants en fonction de l'épaisseur des films déposés. Cette étude a été réalisée dans une solution d'acétonitrile contenant 5 mM de  $I_3^-$  et 0,5 M de  $I^-$  à différents potentiels de circuits ouverts (BIAS Potentiel).

Les deux électrodes ITO modifiées par les copolymères porphyriniques donnent naissance à un photocourant sous éclairage. Ce dernier se présente au niveau du décalage des deux courbes CV sous l'influence de la lumière (figure 11).



**Fig. 11:** Voltamétrie cyclique de A) poly-ZnOEP<sub>1</sub>, B) électrodes poly-ZnOEP<sub>2</sub> dans l'acétonitrile contenant  $I_2$  5 mmol/L et NaI 0,5 mol/L à 5 scan  $v = 2\text{mv/s}$ .

Nous avons remarqué qu'avec la naissance d'un photocourant sous illumination dans la zone située entre -0,1V/ECS et 0,2V/ECS, on note que des perturbations sur le voltamogramme sont observées dans la zone de la diffusion située entre -0,2V/ECS et -0,5V/ECS. Ces perturbations sont dues au changement du coefficient de diffusion ( $D$ ) provoqué par le changement de température (fig. 12).

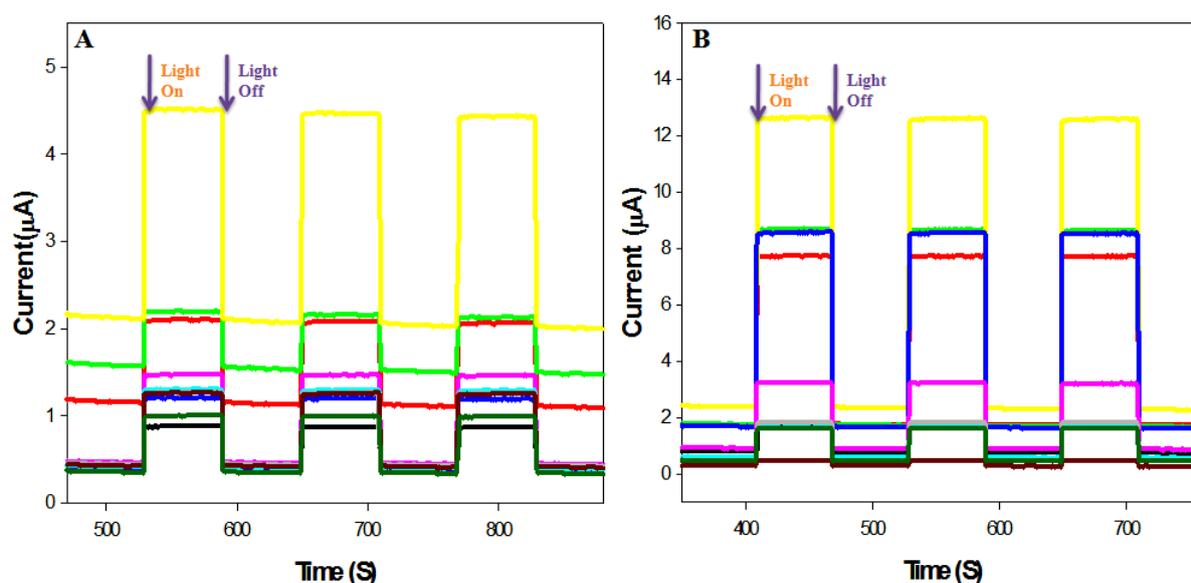


**Fig. 12:** Voltamétrie cyclique de A) poly-ZnOEP1, B) électrodes poly-ZnOEP2 dans l'acétonitrile contenant  $I_2$  5 mmol  $L^{-1}$  et NaI 0,5 mol  $L^{-1}$  à 5 scan  $v = 2$  mV/s sous et sans illumination.

### 3.1 Influence du nombre de scan n

Il est important de signaler qu'une étude détaillée a été réalisée dans le but de tirer le meilleur photocourant. Cette étude consiste à mesurer le photocourant dans le plateau d'electroactivité détecté dans le domaine (-0.1V/ECS - 0.2V/ECS) en fonction du BIAS potentiel choisi (figure 12). Ces potentiels sont choisis après le tracé des voltamogrammes des deux électrodes modifiées sous illumination et sous obscurité (fig.11) à différentes épaisseurs des films déposer sur la surface d'ITO.

Les mesures  $I=f(t)$  présentées sur la figure 13 indiquent que les réponses photocourant des électrodes de films poly-ZnOEP<sub>1</sub> et poly-ZnOEP<sub>2</sub> dépendent clairement de l'épaisseur de la couche déposée sur l'ITO. Il est facilement à remarquer qu'à 0,2 V/ECS imposé (fig. 12), la réponse photoélectrochimique des l'hybrides poly-ZnOEP<sub>1</sub> et poly-ZnOEP<sub>2</sub> croit jusqu'à 5 scans puis perd progressivement le signal. Cette augmentation de l'épaisseur écarte l'électron de la surface d'ITO et conduit à une propagation électronique multidirectionnelle.



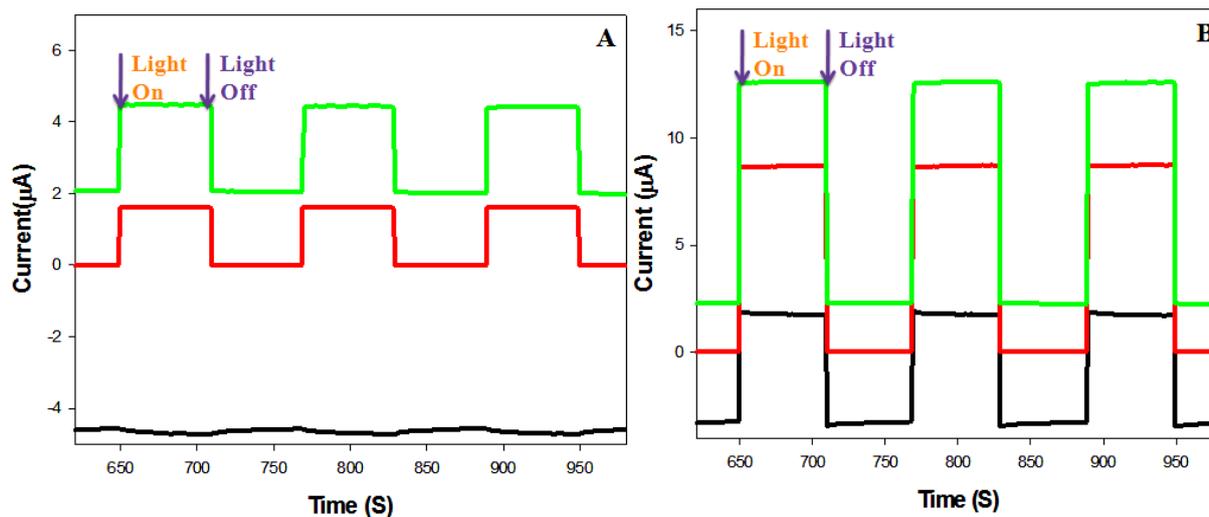
**Fig. 13:** Photocourant de A) poly-ZnOEP<sub>1</sub> et B) poly-ZnOEP<sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm). Dans une solution d'acétonitrile contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Potentiel BIAS : 0,2 V. en fonction de l'épaisseur de film.

### 3.2 Différents BIAS potentiels

La Figure 14 montre la réponse photocourant des films poly-ZnOEP<sub>1</sub> et poly-ZnOEP<sub>2</sub> obtenus à différents BIAS potentiels -0.1V/ECS, 0.0V/ECS et 0.2V/ECS dans une solution d'acétonitrile contenant des médiateurs redox I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol/L et I<sup>-</sup> 0,5 mol/L qui agissent également comme électrolytes afin d'améliorer la conductivité du milieu et sous irradiation au Xe ( $\lambda > 385$  nm).

Les intermédiaires transitoires résultants de photocourants sont actifs, stables et reproductibles après l'extinction de la lumière de Xe. Ces réponses photoélectrochimiques sont dues au mouvement de l'électron. Le choix du BIAS potentiel pour une bonne réponse photoélectrochimique est une étape déterminante.

On peut remarquer que ces photocourants atteignent un maximum à 0.2V/ECS par rapport aux autres BIAS potentiels (-0.1V/ECS et 0.0V/ECS) d'où le choix de ce potentiel au cours de cette étude. En effet les photocourants mesurés à -0.1V/ECS et 0.0 V/ECS dépendent de l'épaisseur du film déposé et atteignent aussi un maximum de 5 scans cela suit la même concordance citée dans le paragraphe précédent.



**Fig. 14:** Réponse photoélectrochimique A) poly-ZnOEP1, B) électrodes poly-ZnOEP2 à (5 scans) sous irradiation à partir d'une lampe à arc 300 W Xe (avec un filtre passe-haut de 385 nm) dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  contenant  $\text{I}_3^-$  5 Mmol  $\text{L}^{-1}$  et  $\text{I}^-$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , a différents BIAS potentiel — -0.1V/ECS, — 0 V/ECS et — 0,20 V/ECS.

## 4 Matériaux hybrides

L'amélioration des photocourants de ces copolymères nous a conduit à synthétiser des nanoparticules métalliques enrobées par des POM, en vu de les incorporer dans la matrice polymérique par simple trempage des électrodes modifiées dans une solution contenant ces matériaux solubles.

### 4.1 Synthèse des POM@NP

En raison des applications potentielles des nanomatériaux porphyriniques dans une large gamme de domaines tels que l'électronique moléculaire ou la photonique et pour la sensibilisation des semi-conducteurs, il ya eu un grand intérêt à utiliser la chimie supramoléculaire comme moyen de fabriquer des composants pour des dispositifs à l'échelle nanométrique.

Cependant, pour réaliser des nanoarchitectures solides et utiles, les systèmes auto-assemblés et auto-organisés doivent être transférés de la solution sur une surface tout en maintenant la même structure ou fonction au moins prévisible. Le dépôt sur des surfaces peut être difficile car les équilibres et donc les structures dans les systèmes supramoléculaires peuvent changer de manière significative en modifiant l'environnement. Ces facteurs

comprennent le solvant, la concentration, la température, l'humidité et le taux d'évaporation. Pour les molécules faiblement interagissantes déposées à partir de solvants (coulée en gouttes, centrifugation et immersion), la dynamique des solvants, en termes d'écoulement microscopique et de cisaillement, joue un rôle crucial dans la morphologie du film résultant. Des anneaux, des tiges et des fibres microscopiques et nanométriques peuvent être formés à la suite des interactions intermoléculaires et de la dynamique des solvants[70], [71].

Nous présentons ici une méthode de photolyse à faible force ionique avec lumière UV et quasi visible, qui conduit à la formation de nanoparticules métalliques à travers un processus dans lequel les POM servent à la fois de réactifs réducteurs et de stabilisants. Plus précisément, deux ions métalliques ( $\text{Ag}^+$  et  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ ) peuvent former des nanoparticules métalliques en présence de POM réduites par voie photochimique dans des solutions aqueuses. Cette réaction a lieu à température ambiante et sans ajout de stabilisant.

Un polyoxométallate de structure de Preyssler,  $\text{K}_{14}[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]$  nommé ( $\text{P}_5\text{W}_{30}$ ) a été choisi pour former les  $\text{P}_5\text{W}_{30}@\text{MNP}$ . L'ion  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{-15}$  réduit a été obtenu par photolyse d'une solution aqueuse  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{-14}$  désaérée avec une lumière de  $\lambda > 240 \text{ nm}$ , en présence de propan-2-ol comme donneur d'électrons sacrificiel[72].

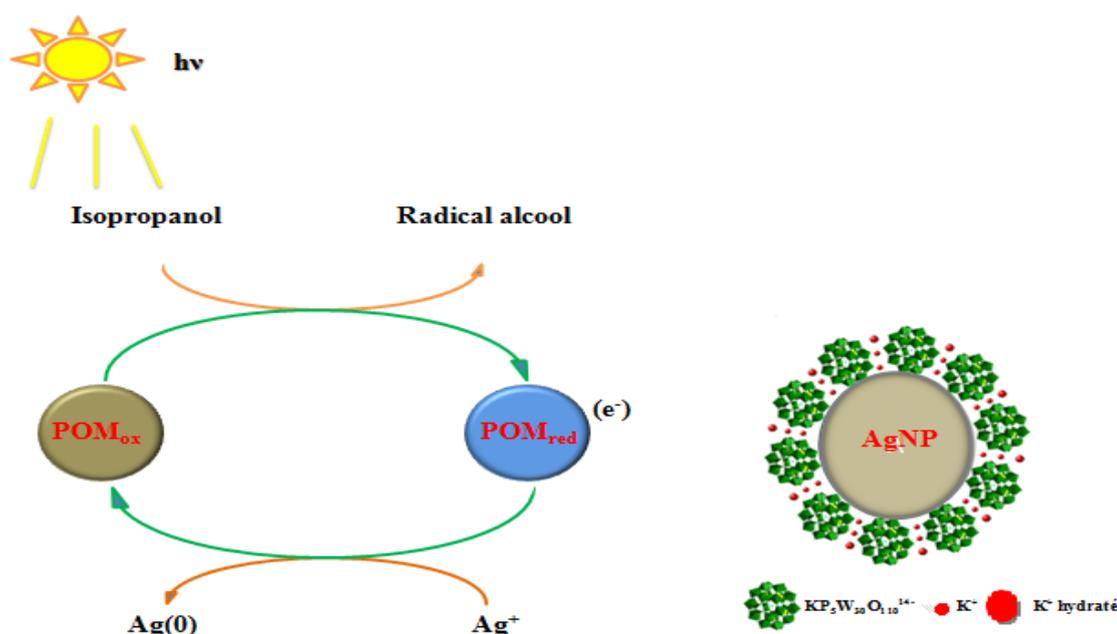
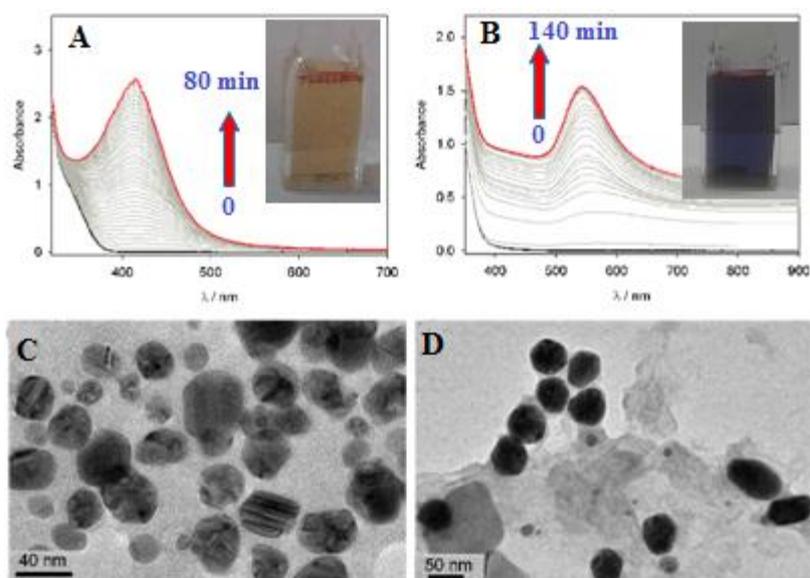


Fig. 15: Mécanisme schématisé de la synthèse photochimique catalysée par POM de nanoparticules  $\text{Ag}^+$  à  $\text{Ag}(0)$ , la structure du modèle de  $\text{P}_5\text{W}_{30} @ \text{AgNPs}$ .

Les figures 16A et 16B montrent la variation des spectres UV-vis au cours de la photocatalyse pour la formation des nanoparticules  $P_5W_{30} @ Au$  et  $P_5W_{30} @ Ag$  respectivement. Les bandes de plasmon caractéristiques de la nanostructure d'Ag obtenue (figure 16A,  $\lambda_{max} = 433$  nm, couleur jaune) et de la nanostructure d'Ag (figure 16B,  $\lambda_{max} = 542$  nm, couleur Gris) ont augmenté avec le temps.

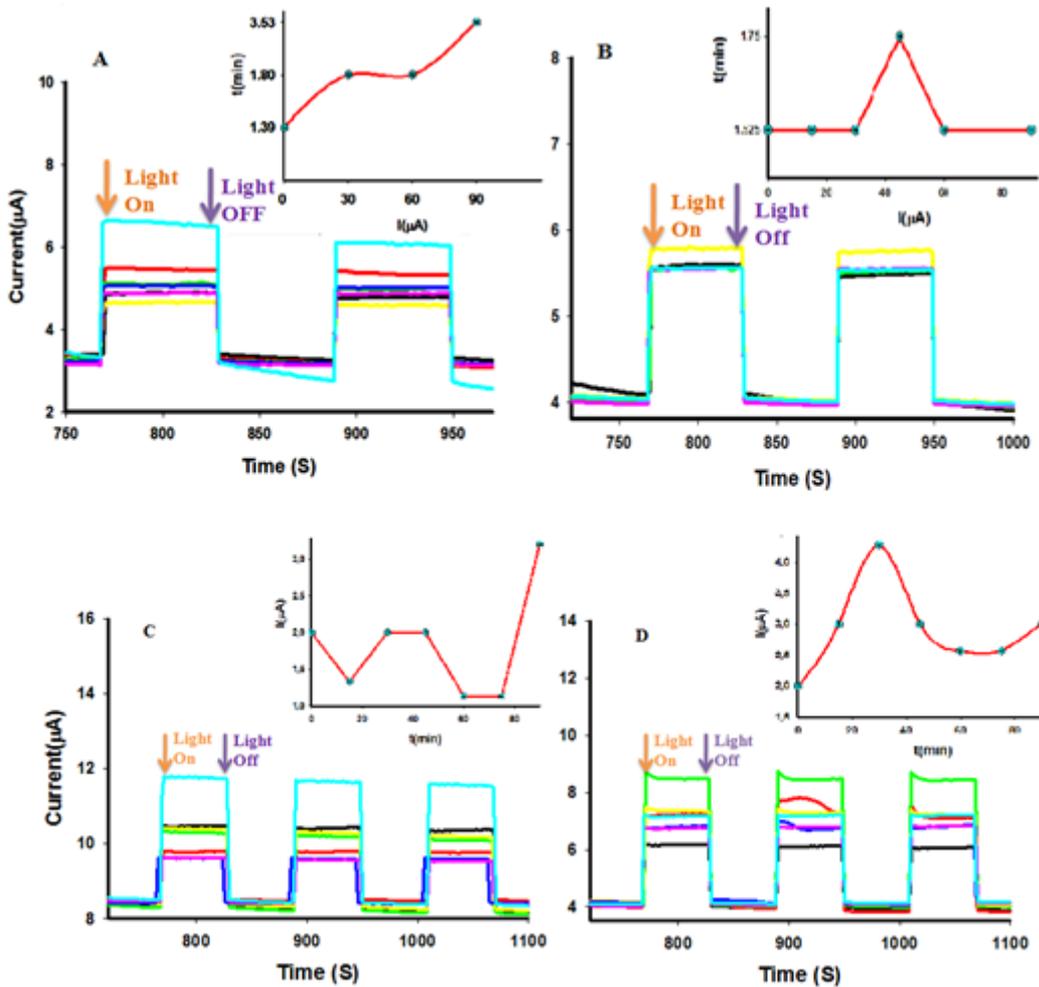


**Fig. 16:** Spectres d'absorption de nanoparticules métalliques (Au et Ag) en solution aqueuse, obtenues par irradiation UV-vis  $K_{14} [NaP_5W_{30}O_{110}] (P_5W_{30})$  avec les ions métalliques correspondants A)  $KAuCl_4(0,4$  mM) B)  $2Ag^+SO_4^{2-} (0,2$  mM), en présence de 0,13 M de propan-2-ol. Encart : photo de l'obtention de nanoparticules métalliques dans des solutions. Images TEM de C)  $P_5W_{30} @ Au$  et D)  $P_5W_{30} @ Ag$ .

L'image de microscopie électronique à transmission (TEM) des particules métalliques indiquées dans Fig. 16C et 16D a vérifié la formation de nanoparticules métalliques dans le procédé. Les nanoparticules d'Ag produites étaient presque sphériques avec un diamètre de 20–40 nm. Les particules d'Ag obtenues étaient de  $50 \pm 5$  nm avec la morphologie du mélange quasi-hexagone / sphéroïdité. Les colloïdes obtenus sont stables pendant plus de deux mois.

## 4.2 Préparation des hybrides et mesure des photocourants

Pour réaliser l'amélioration de l'injection d'électrons dans les deux électrodes des films poly-ZnOEP /  $P_5W_{30}@MNP$ , nous avons du préparer au préalable une série de copolymères ( $ZnOEP_1$  et  $ZnOEP_2$ ) par trempage de ces électrodes dans des solutions aqueuses contenant  $P_5W_{30}@Au$  et  $P_5W_{30}@Ag$  à différents temps (15, 30, 45, 60 et 90 min). La mesure des réponses photoélectrochimiques à 0.2V/ECS comme BIAS potentiel sont illustrées dans la figure 17.



**Fig. 17:** Photocourant de A) poly-ZnOEP<sub>1</sub>(P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AgNP), B) poly-ZnOEP<sub>1</sub>(P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AuNP), C) poly-ZnOEP<sub>2</sub>(P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AgNP) et D) poly-ZnOEP<sub>2</sub>(P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AuNP), sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm). Dans une solution d'acetonitrile contenant  $I_3^-$  5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Potentiel BIAS : 0,2V/ECS en fonction du temps de trempage des électrodes modifiées dans les solutions contenant des nanoparticules.

Cette figure montre clairement l'augmentation du photocourant et sa meilleure valeur obtenue à un temps de trempage de 90 min pour poly-ZnOEP<sub>1</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AgNP et poly-

ZnOEP<sub>2</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AgNP (fig.17 A et C) et respectivement à un temps de trempage compris entre 30 min et 45 min pour poly-ZnOEP<sub>1</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AuNP et poly-ZnOEP<sub>2</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@AuNP (fig 17.B et D), cela est probablement due à la taille des nanoparticules métalliques.

Ce résultat est en concordance avec ceux obtenus par Ruhlmann et coll. qui sont arrivés à mesurer la quantité de POM incorporée dans la matrice polymérique des électrodes modifiées en fonction du temps de trempage par des mesures EQCM. Sur la base de ces mesures, le rapport molaire de l'unité ZnOEP-V<sup>2+</sup> / [NaP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>14-</sup> (60 min) et le poly-ZnOEP-V<sup>2+</sup> - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>2+</sup> / [NaP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>14-</sup> (30 min) sont 41,71 et 26,89 [73].

### 4.3 Énergie de gap

Dans les électrodes modifiées par des copolymères, il est facile de déterminer les valeurs des énergies LUMO et HOMO à partir des potentiels d'oxydoréduction obtenus par injection d'électrons (réduction du copolymère) et par injection de trous (oxydation du copolymère) facile à mesurer par simple voltamétrie cyclique.

En effet, les niveaux HOMO et LUMO peuvent être déterminés à partir des potentiels mesurés au sommet de la vague des pics d'oxydation et de réduction respectivement. Pour le calcul, on se base sur les potentiels du POM seul (1er potentiel de réduction) et de la porphyrine (1er potentiel en oxydation de la porphyrine pour le polymère même si celui-ci est irréversible). Enfin, on prend la bande Q du copolymère pour faire le calcul à l'état excité. Il faut convertir tout d'abord la longueur d'onde en eV pour la première bande Q du polymère (plus énergétique).

Dans le cas de ce polymère l'oxydation de la porphyrine est à 1,23 V/ENH (P/P+.). Il présente une bande Q à 600 nm, l'énergie de gap  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$  c'est-à-dire  $E_g = \frac{1240}{600} = 2.06$  eV.

On niveau de l'échelle absolue : cela devient -4.5 (V) - 1.23 (V)= -5.73 V pour P/P+. à l'état non excité.

A l'état excité (P\*/P+.) : E (P\*/P+.) = E (P/P+.) + 2.06 (calculé à partir de 600 nm)= -6,00 +2,06 = -3,94 eV.

Pour les autres potentiels, il suffit de prendre directement le potentiel mesuré par rapport à ENH.

Par exemple pour le couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>3</sub> mesuré à 0.63 V / ENH : à l'échelle absolue cela devient -4.5 -0.63 = -5.13 eV.

Pour le POM mesuré à -0.54 V/ENH, cela devient  $-4.5 - (-0.54) = -3.96$  eV

Pour le pyridinium ( $\text{Py}^+/\text{Py}^{\cdot}$ ) mesuré à -0.36 V : cela devient  $-4.5 - (-0.36) = -4.18$  eV).

Toutefois cette méthode possède deux inconvénients à savoir ; le premier se manifeste par l'irréversibilité de la majorité des réactions électrochimiques qui conduisent à la dégradation des copolymères d'où l'importance d'analyser le 1<sup>er</sup> cycle, le deuxième se traduit par l'erreur causée par la lecture graphique des potentiels d'oxydoréduction.

Les transitoires de photocourants sont prompts, stables et reproductibles sous des cycles continus de 4 heures sous l'extinction de la lumière Xe. En fonction du niveau d'énergie des composants (ZnOEP, M@NP,  $\text{P}_5\text{W}_{30}$ , viologène (ou bis-viologène) et  $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ ), l'entité  $\text{P}_5\text{W}_{30}@\text{NP}$  agit comme un médiateur de relais électronique efficace (en deux étapes (figure 18 et 19)) pour transporter des électrons du ZnOEP excité afin de réduire le viologène (ou bis-viologène) dans les radicaux cations viologènes (bis-viologène), de sorte qu'il renforce la séparation des paires électron-trou générées dans le poly-ZnOEP.

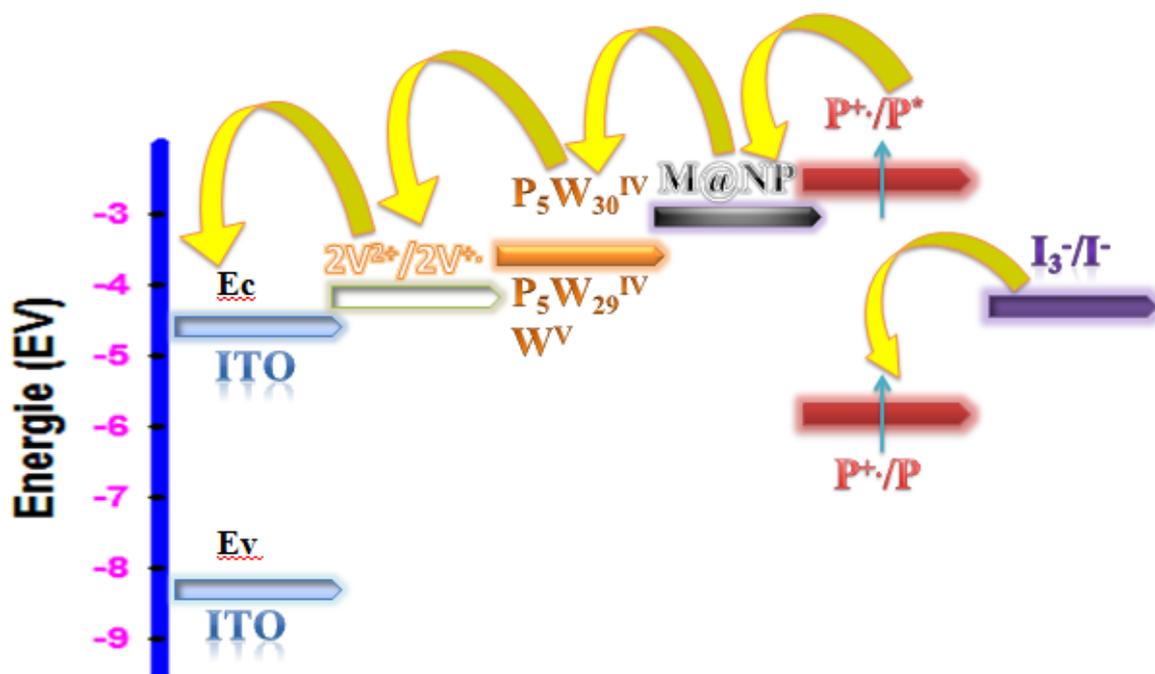


Fig. 18: Diagramme de niveaux d'énergie illustrant les processus de transfert d'électrons (V = viologène, P = porphyrine).

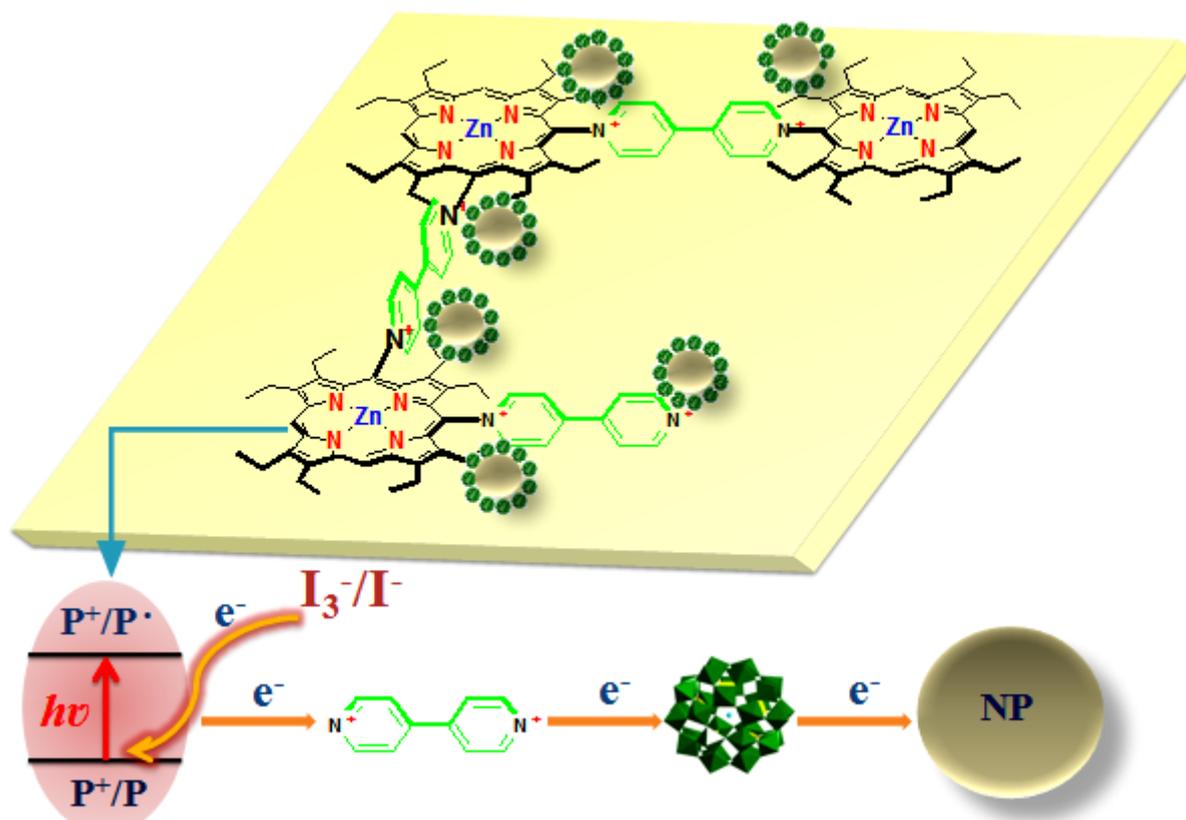


Fig. 19: Représentation schématique du processus de génération de photocourant ou de récupération photocatalytique de métal avec l'électrode ITO modifiée par poly-ZnOEP<sub>1</sub> sous éclairage visible.

## 5 Conclusion

Quatre Hybrides poly-ZnOEP<sub>1</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@MNP (où M= Au ou Ag) et poly-ZnOEP<sub>2</sub> / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@MNP (où M= Au ou Ag) ont été obtenus par incorporation du P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@MNP par échange ionique avec le contre-ion initial (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Les quatre électrodes modifiées à film composite poly-ZnOEP / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@MNP possèdent une réponse photocourant plus ou moins supérieure à celle des électrodes poly-ZnOEP qui peut être attribuée à P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> et les nanoparticules (Au et Ag) incorporées dans la matrice polymérique qui joue le rôle d'intermédiaire énergétique entre le ZnOEP et les espaceurs.

Notons que les photocourants obtenus après incorporation des POM@NP étaient inattendus, cela est probablement dû à la préparation des films pendant la période d'été (température élevée) influençant ainsi sur la diffusion de la matière dans la cellule électrochimique d'où la nécessité d'élaborer des copolymères à température contrôlée.

## Références bibliographiques

- [1] A. Yella *et al.*, “Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency,” *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 629–634, Nov. 2011.
- [2] G. Li *et al.*, “High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 11, pp. 864–868, Nov. 2005.
- [3] R. F. Service, “SOLAR ENERGY: Can the Upstarts Top Silicon?,” *Science*, vol. 319, no. 5864, pp. 718–720, Feb. 2008.
- [4] H. Kikuchi, M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, M. Anpo, and P. V. Kamat, “Extending the Photoresponse of TiO<sub>2</sub> to the Visible Light Region: Photoelectrochemical Behavior of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 11, pp. 5537–5541, Mar. 2006.
- [5] A. Hagfeldt and M. Grätzel, “Molecular Photovoltaics,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 269–277, May 2000.
- [6] P. D. Cozzoli, M. L. Curri, and A. Agostiano, “Efficient charge storage in photoexcited TiO<sub>2</sub> nanorod-noble metal nanoparticle composite systems,” *Chem. Commun.*, no. 25, pp. 3186–3188, Jun. 2005.
- [7] C. P. Pradeep, D.-L. Long, and L. Cronin, “Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly,” *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 40, pp. 9443–9457, Oct. 2010.
- [8] F. Li and L. Xu, “Coordination assemblies of polyoxomolybdate cluster framework: From labile building blocks to stable functional materials,” *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 16, pp. 4024–4034, Apr. 2011.
- [9] M. T. Pope and A. Müller, “Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 30, no. 1, pp. 34–48, Jan. 1991.
- [10] M. D. Symes and L. Cronin, “Decoupling hydrogen and oxygen evolution during electrolytic water splitting using an electron-coupled-proton buffer,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 403–409, May 2013.
- [11] C. Zhang *et al.*, “Highly Active Hydrogen Evolution Electrodes via Co-Deposition of Platinum and Polyoxometalates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11648–11653, Jun. 2015.
- [12] D. I. Garcia-Gutierrez, C. E. Gutierrez-Wing, L. Giovanetti, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, and M. Jose-Yacaman, “Temperature Effect on the Synthesis of Au–Pt Bimetallic Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 9, pp. 3813–3821, Mar. 2005.
- [13] N. Atar, M. L. Yola, and T. Eren, “Sensitive determination of citrinin based on molecular imprinted electrochemical sensor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 315–322, Jan. 2016.
- [14] M. L. Yola, V. K. Gupta, and N. Atar, “New molecular imprinted voltammetric sensor for determination of ochratoxin A,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 61, pp. 368–375, Apr. 2016.
- [15] U. Jameel, M. Zhu, X. Chen, and Z. Tong, “Recent progress of synthesis and applications in polyoxometalate and nanogold hybrid materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 2181–2198, Mar. 2016.
- [16] S. Omwoma, W. Chen, R. Tsunashima, and Y.-F. Song, “Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 258–259, pp. 58–71, Jan. 2014.

- [17] Y. Ji, L. Huang, J. Hu, C. Streb, and Y.-F. Song, "Polyoxometalate-functionalized nanocarbon materials for energy conversion, energy storage and sensor systems," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 776–789, Mar. 2015.
- [18] T. Hsu-Yao, K. P. Browne, N. Honesty, and Y. J. Tong, "Polyoxometalate-stabilized Pt nanoparticles and their electrocatalytic activities," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 16, pp. 7433–7438, Apr. 2011.
- [19] S. G. Mitchell and J. M. de la Fuente, "Simultaneous Synthesis of Polyoxometalates and Metal Nanoparticles from Molecular Precursors – Redox-Active Microreactors and Functional Nanomaterials," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2013, no. 32, pp. 5517–5522, Nov. 2013.
- [20] D. Schaming, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, L. Ruhlmann, and I. Lampre, "Photocatalytic reduction of Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanion," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 160–167, Jan. 2010.
- [21] L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, and I. Lampre, "Photocatalytic Reduction of Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Dawson-Derived Sandwich Complex," *Macromol. Symp.*, vol. 270, no. 1, pp. 117–122, Aug. 2008.
- [22] I. Ahmed *et al.*, "Photocatalytic synthesis of silver dendrites using electrostatic hybrid films of porphyrin–polyoxometalate," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 447–448, pp. 89–99, Dec. 2012.
- [23] M. García, M. J. Aguirre, G. Canzi, C. P. Kubiak, M. Ohlbaum, and M. Isaacs, "Electro and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide on multimetallic porphyrins/polyoxotungstate modified electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 146–154, Jan. 2014.
- [24] S. ul Hassan *et al.*, "Remarkable Enhancement in the Nonlinear Optical Responses of Porphyrins Realized by Combination with Polyoxometalates via Covalent Bonding: A Case Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 14, pp. 7757–7766, Apr. 2016.
- [25] K. Pamin, M. Prończuk, S. Basąg, W. Kubiak, Z. Sojka, and J. Połtowicz, "A new hybrid porphyrin-heteropolyacid material: Synthesis, characterization and investigation as catalyst in Baeyer–Villiger oxidation. Synergistic effect," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 59, pp. 13–16, Sep. 2015.
- [26] N. Karakostas *et al.*, "Photophysical, electro- and spectroelectro-chemical properties of the nonplanar porphyrin [ZnOEP(Py)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>,4Cl<sup>-</sup>] in aqueous media," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 213, no. 1, pp. 52–60, Jun. 2010.
- [27] H. Wu, T. Zhang, L. Yan, and Z. Su, "Exploration of charge transfer and absorption spectra of porphyrin–polyoxometalate hybrids to search for high performance sensitizers," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 113, pp. 93659–93665, Oct. 2015.
- [28] C. Costa-Coquelard, S. Sorgues, and L. Ruhlmann, "Photocatalysis with Polyoxometalates Associated to Porphyrins under Visible Light: An Application of Charge Transfer in Electrostatic Complexes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 22, pp. 6394–6400, Jun. 2010.
- [29] C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann, and B. Hasenknopf, "Hybrid Organic–Inorganic Porphyrin–Polyoxometalate Complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2008, no. 22, pp. 3433–3441, Aug. 2008.
- [30] J. R. Swierk and T. E. Mallouk, "Design and development of photoanodes for water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2357–2387, Feb. 2013.

- [31] J. Zhang, C. Gong, X. Zeng, J. Shu, P. Xiao, and J. Xie, "Fabrication of crystalline porphyrinic polyoxometalate cluster with high thermal stability and exploration of its photocatalytic activity," *Polyhedron*, vol. 121, pp. 95–100, Jan. 2017.
- [32] C. Li, K.-M. Park, and H.-J. Kim, "Ionic assembled hybrid nanoparticle consisting of tin(IV) porphyrin cations and polyoxomolybdate anions, and photocatalytic hydrogen production by its visible light sensitization," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 60, pp. 8–11, Oct. 2015.
- [33] J. Xie, B. F. Abrahams, and A. G. Wedd, "Facile assembly of hybrid materials containing polyoxometalate cluster anions and organic dye cations: crystal structures and initial spectral characterization," *Chem. Commun.*, no. 5, pp. 576–578, Jan. 2008.
- [34] P. Xiao *et al.*, "Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 32–66, Feb. 2015.
- [35] S. Nie *et al.*, "Two inorganic–organic hybrid materials based on polyoxometalate anions and methylene blue: Preparations, crystal structures and properties," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 12, pp. 2957–2962, Dec. 2010.
- [36] Z.-M. Zhang, T. Zhang, C. Wang, Z. Lin, L.-S. Long, and W. Lin, "Photosensitizing Metal–Organic Framework Enabling Visible-Light-Driven Proton Reduction by a Wells–Dawson-Type Polyoxometalate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 9, pp. 3197–3200, Mar. 2015.
- [37] S. Zhao, Y.-Q. Zhang, T.-R. Zheng, L.-L. Shi, B.-L. Li, and Y. Zhang, "Synthesis, structure and photocatalytic properties of an unusual tetranuclear copper(II) coordination polymer," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 73, pp. 134–137, Nov. 2016.
- [38] H. Zhang *et al.*, "Hybrid microtubes of polyoxometalate and fluorescence dye with tunable photoluminescence," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 37, pp. 4462–4464, Apr. 2012.
- [39] L. Ruhlmann *et al.*, "Association of ruthenium complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  or  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Mebpy-py})]^{2+}$  with Dawson polyanions  $\alpha\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  or  $\alpha_2\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$ ," *Can. J. Chem.*, vol. 86, no. 11, pp. 1034–1043, Nov. 2008.
- [40] J. Ettetdgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, and R. Neumann, "Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 2, pp. 188–190, Jan. 2011.
- [41] J. J. Walsh, A. M. Bond, R. J. Forster, and T. E. Keyes, "Hybrid polyoxometalate materials for photo(electro-) chemical applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 306, Part 1, pp. 217–234, Jan. 2016.
- [42] M. K. Seery *et al.*, "Photophysics of Ion Clusters Formed between  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  and the Polyoxotungstate Anion  $[\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$ ," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 36, pp. 7399–7405, Sep. 2004.
- [43] N. Anwar *et al.*, "Surface Immobilization of a Tetra-Ruthenium Substituted Polyoxometalate Water Oxidation Catalyst Through the Employment of Conducting Polypyrrole and the Layer-by-Layer (LBL) Technique," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 11, pp. 8022–8031, Jun. 2014.
- [44] S.-X. Zhang, L. Liu, F.-B. Li, and Z.-L. Du, "Synthesis, characterization and photoelectric properties of Dawson-type polyoxometalate covalently linked to zinc(II) porphyrin," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 453, pp. 179–185, Nov. 2016.
- [45] I. C. M. S. Santos *et al.*, "Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 35–45, Apr. 2005.

- [46] D. C. Borg, J. Fajer, R. H. Felton, and D. Dolphin, "The pi-Cation Radical of Chlorophyll a," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 67, no. 2, pp. 813–820, Oct. 1970.
- [47] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, D. Dolphin, and L. Vegh, "The cation radicals of free base and zinc bacteriochlorin, bacteriochlorophyll, and bacteriopheophytin," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 71, no. 3, pp. 994–998, Mar. 1974.
- [48] I. S. Pace and S. Barnett, "Part I-Smith form and common divisor of polynomial matrices," *Int. J. Syst. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 403–411, May 1974.
- [49] G. H. Barnett, B. Evans, K. M. Smith, S. Besecke, and J.-H. Fuhrhop, "Synthesis of meso-pyridinium porphyrin salts," *Tetrahedron Lett.*, vol. 17, no. 44, pp. 4009–4012, Oct. 1976.
- [50] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, and K. Rachlewicz, "5,10,15,20-Tetraphenylsapphyrin-Identification of a Pentapyrrolic Expanded Porphyrin in the Rothmund Synthesis," *Chem. - Eur. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 68–73, Apr. 1995.
- [51] H. J. Shine, A. G. Padilla, and S.-M. Wu, "Ion radicals. 45. Reactions of zinc tetraphenylporphyrin cation radical perchlorate with nucleophiles," *J. Org. Chem.*, vol. 44, no. 23, pp. 4069–4075, Nov. 1979.
- [52] L. E. Kahef, M. E. Meray, M. Gross, and A. Giraudeau, "Electrochemical synthesis of  $\beta$ -pyridinium zinc tetraphenylporphyrin," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 8, pp. 621–622, Jan. 1986.
- [53] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, and M. Gross, "Electrosynthesis and Characterization of Symmetrical and Unsymmetrical Linear Porphyrin Dimers and Their Precursor Monomers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 12, pp. 2969–2979, Jan. 1996.
- [54] A. Giraudeau, S. Lobstein, L. Ruhlmann, D. Melamed, K. M. Barkigia, and J. Fajer, "Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrroliumyl- $\beta$ -octaethylporphyrin," *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 05, no. 11, pp. 793–797, Nov. 2001.
- [55] M. E. Baraka, J. M. Janot, L. Ruhlmann, A. Giraudeau, M. Deumié, and P. Seta, "Photoinduced energy and electron transfers in the porphyrin triad (zinc octaethylporphyrin-4,4' bipyridinium-tetraphenylporphyrin) $^{2+}$ ,  $2C_{10}O_4^{-}$ )," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 113, no. 2, pp. 163–169, Feb. 1998.
- [56] D. Schaming *et al.*, "Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 28, pp. 10454–10463, Dec. 2011.
- [57] D. Schaming *et al.*, "Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 11, pp. 2534–2543, 2011.
- [58] D. Schaming *et al.*, "Oxidation of Porphyrins in the Presence of Nucleophiles: From the Synthesis of Multisubstituted Porphyrins to the Electropolymerization of the Macrocycles," in *Electropolymerization*, E. Schab-Balcerzak, Ed. InTech, 2011.
- [59] S. Hünig and H. Berneth, "Two step reversible redox systems of the weitz type," in *Organic Chemistry*, vol. 92, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1980, pp. 1–44.
- [60] L. E. Kahef, M. Gross, and A. Giraudeau, " $\beta$ -Substitutions on meso-tetraphenylporphyrin by direct electrochemical oxidation in the presence of nucleophiles," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, no. 14, pp. 963–963, Jan. 1989.
- [61] Z. Huo *et al.*, "Alternating electro-copolymerization of zinc- $\beta$ -octaethylporphyrin with a flexible bipyridinium," *Electrochimica Acta*, vol. 122, pp. 108–117, Mar. 2014.

- [62] L. Ruhlmann, J. Hao, Z. Ping, and A. Giraudeau, "Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 621, no. 1, pp. 22–30, Sep. 2008.
- [63] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, and J.-H. Fuhrhop, "A Polycationic Zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen Wire," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 28, pp. 6664–6667, Jul. 1999.
- [64] L. Ruhlmann and A. Giraudeau, "A First Series of Dimeric Porphyrins Electrochemically Linked with Diphosphonium Bridges," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2001, no. 3, pp. 659–668, Mar. 2001.
- [65] A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann, and L. Ruhlmann, "A simple way for the electropolymerization of porphyrins," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 638, no. 1, pp. 70–75, Jan. 2010.
- [66] K. Rachlewicz and L. Latos-Grazynski, "Novel Reactions of Iron(III) Tetraphenylporphyrin .pi.-Cation Radicals with Pyridine," *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 3, pp. 718–727, Feb. 1995.
- [67] L. Ruhlmann, M. Gross, and A. Giraudeau, "Bisporphyrins with Bischlorin Features Obtained by Direct Anodic Coupling of Porphyrins," *Chem. – Eur. J.*, vol. 9, no. 20, pp. 5085–5096, Oct. 2003.
- [68] M. Gervaldo *et al.*, "A photo- and electrochemically-active porphyrin–fullerene dyad electropolymer," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 890–900, Jul. 2010.
- [69] S. Bruckenstein and M. Shay, "Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution," *Electrochimica Acta*, vol. 30, no. 10, pp. 1295–1300, Oct. 1985.
- [70] R. van Hameren *et al.*, "Macroscopic Hierarchical Surface Patterning of Porphyrin Trimers via Self-Assembly and Dewetting," *Science*, vol. 314, no. 5804, pp. 1433–1436, Dec. 2006.
- [71] J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, and A. E. Rowan, "Molecular Materials by Self-Assembly of Porphyrins, Phthalocyanines, and Perylenes," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 1251–1266, May 2006.
- [72] A. Mylonas, A. Hiskia, E. Androulaki, D. Dimotikali, and E. Papaconstantinou, "New aspect of the mechanism of photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometalates in aqueous solutions. The selective photooxidation of propan-2-ol to propanone: The role of OH radicals," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 3, pp. 437–440, Jan. 1999.
- [73] Z. Huo *et al.*, "Photovoltaic properties of supramolecular assemblies obtained by incorporation of Preysler's type polyoxometalate in a polycationic copolymer of porphyrin," *Electrochimica Acta*, vol. 274, pp. 177–191, Jun. 2018.
- [74] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, "Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 22, pp. 6555–6559, Oct. 1983.

### *CHAPITRE III*

*FILMS HYBRIDES POLYOXOVANADATE MÉTAL  
NANOPARTICULE - PORPHYRINE POUR LA  
GÉNÉRATION DE PHOTOCOURANT.*

## Table des matières

1. Introduction .....	97
2. Formation de deux films poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P .....	99
2.1. Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP1 et poly-ZnOEP2 .....	100
2.2. Caractérisation des films (H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> et H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> ) .....	102
2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères. ....	102
2.2.2. Analyse quantitative des dépôts de copolymère .....	105
3. Application à la génération d'un photocourant : .....	107
3.1. Influence du nombre de scan n .....	109
3.2. Différents BIAS potentiels .....	110
4. Matériaux hybrides .....	113
4.1. Préparation des hybrides et mesure des photocourants .....	113
4.2. Étude de la perméabilité des films : .....	114
4.3. Diagramme d'énergie: .....	116
5. Conclusion: .....	118
Référence bibliographique .....	120

## Liste des Figures.

<b>Fig. 1.</b> Substitution nucléophile d'une base de Lewis sur un radical monocationique de porphyrine électrogénérée.....	99
<b>Fig. 2.</b> Deux copolymères à base de H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P avec deux espaceurs.....	99
<b>Fig. 3.</b> Electropolymérisation de H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P en présence de bpy(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> bpy, 2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> .....	100
<b>Fig. 4.</b> Voltamétrie cyclique d'une solution de H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) dans 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> CN (8/2) en présence de A) 4, 4'-bPy et B) (bPy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -bPy <sup>+</sup> ), 2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) c) et d) un seul cycle pour les deux copolymère, et TBAPF <sub>6</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) enregistrés pendant 10 scans effectués entre -1.20 V et +2.00 V/ECS. E.T :ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . V = 0,1 V.s <sup>-1</sup> . (*).....	101
<b>Fig. 5.</b> Voltammogrammes cycliques de poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> et poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> obtenus après 20 cycles de balayage itératif entre -0.9V/ECS et 2V/ECS dans 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> CN (8/2) et 0,1 mol L <sup>-1</sup> de TBAPF <sub>6</sub> . ET: ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . E <sub>réf</sub> :ECS CE:Pt. V = 0,1 V s <sup>-1</sup> . .....	103
<b>Fig. 6.</b> Spectres UV-vis de A) Poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> et B) Poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> obtenus après n balayages itératifs (n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25,30 et 40) entre -1,9 V/ECS et + 1,60 V/ECS sur une électrode d'ITO.....	105
<b>Fig. 7:</b> Voltammogrammes cycliques consécutifs (30 premiers balayages) entre 0 à 1,18 V/ECS et mesures de microbalance à cristal de quartz électrochimique au cours de l'électropolymérisation de 0,25 mmol de H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P avec 0,25 mmol de (bPy) et (bPy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -bPy <sup>+</sup> ), 2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> respectivement dans du CH <sub>3</sub> CN / 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol de TBAPF <sub>6</sub> . Électrode de travail : ITO (A = 0,2 cm <sup>2</sup> ) déposée sur un cristal de quartz taillé à 9,08 MHz. v = 100 mV s <sup>-1</sup> .....	106
<b>Fig. 8:</b> Mode de prise de vues des cartes de topographie AFM pour: .....	107
<b>Fig. 9:</b> Voltamétrie linéaire de A) poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> , B) électrodes poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> dans l'acétonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> à 5 scan v = 2 mV/s .....	108
<b>Fig. 10</b> Voltamétrie cyclique de A) poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> , B) électrodes poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> dans l'acétonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> à 5 scan v = 2 mV/s .....	108
<b>Fig. 11:</b> Photocourant de A) poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> et B) poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm) dans une solution d'acetonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potentiel BIAS : 0,2 V/ECS en fonction de l'épaisseur du film.....	109
<b>Fig. 12:</b> Tracé de Nyquist du poly- (H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P-bPy <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> bPy <sup>+</sup> , 2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ).....	110
<b>Fig. 13</b> Réponses photoélectrochimiques A) poly-H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>1</sub> , B) électrodes poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> à ((A) 5 scans (B) 3 scans) sous irradiation à partir d'une lampe à arc Xénon 300 W (avec un filtre passe-haut de 385 nm) dans CH <sub>3</sub> CN contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 Mmol L <sup>-1</sup> et I <sup>-</sup> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , différent BIAS potentiel ( ) -0,1V/ECS, ( ) 0 V/ECS, ( ) 0,2 V/ECS. ....	111
<b>Fig. 14:</b> Photocourant de A) poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm) dans une solution d'H <sub>2</sub> O contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potentiel BIAS : -0,1 V/ECS en fonction de l'épaisseur de film. B) poly- H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P <sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm) dans une solution d'H <sub>2</sub> O contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> à une épaisseur de 2 scans en fonction du BIAS Potentiel. ....	112
<b>Fig. 15</b> Tracé de Nyquist du poly- (H <sub>2</sub> T <sub>2</sub> P-bPy <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> bPy <sup>+</sup> , 2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) (A) en fonction de nombre de scans (n) (B) avec 2 balayages sans et avec éclairage de la lampe Xe Arc de 300 W (avec l = filtre passe-haut à 385 nm) dans H <sub>2</sub> O contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et I <sup>-</sup> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , BIAS potentiel -0,1V/ECS. ....	112

- Fig. 16:** Comparaison des tracés de Nyquist du poly- $(\text{H}_2\text{T}_2\text{P-bPy}^+(\text{CH}_2)_3\text{bPy}^+, 2\text{PF}_6^-)$  sous éclairage de la lampe Xe Arc de 300 W (avec l = filtre passe-haut à 385 nm)  $\text{I}_3^-$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  et  $\text{I}^-$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , (A) 2 scans dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à BIAS potentiel 0,2V/ECS (B) 2 scans dans  $\text{H}_2\text{O}$  à BIAS potentiel -0,1V/ECS. ....113
- Fig. 17:** Photocourant de A) poly-  $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}_2\text{-P}_5\text{W}_{30}\text{@AuNP}$  B) poly-  $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}_2\text{-P}_5\text{W}_{30}\text{@AgNP}$  sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm) dans une solution d' $\text{H}_2\text{O}$  contenant  $\text{I}_3^-$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  et  $\text{NaI}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . Potentiel BIAS : -0,1 V/ECS en fonction du temps de trempage .....114
- Fig. 18:** A) CVs de 1mM 1,1-ferrocènediméthanol en solution acétonitrile en présence de  $\text{TBAPF}_6$  (0.1 mol. $\text{L}^{-1}$ ) sur une électrode d'ITO modifiée par poly- $\text{H}_2\text{T}_2\text{P-bpy}+(\text{CH}_2)_3\text{bpy}^+, 2\text{PF}_6^-$  à différents n scans (courbe noir ITO nud) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique ( $\text{I}_c$ ) en fonction de nombre de scan (n).....115
- Fig. 19** A) CVs de 1mM 1,1-ferrocènediméthanol en solution aqueuse en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol. $\text{L}^{-1}$ ) sur une électrode d'ITO modifiée par poly- $\text{H}_2\text{T}_2\text{P-bpy}+(\text{CH}_2)_3\text{bpy}^+, 2\text{PF}_6^-$  à différents n scans (courbe noire ITO nu) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique ( $\text{I}_c$ ) en fonction du nombre de scans (n). .....115
- Fig. 20:** A) CVs de 1mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en solution aqueuse en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol. $\text{L}^{-1}$ ) sur une électrode d'ITO modifiée par poly- $\text{H}_2\text{T}_2\text{P-bpy}^+(\text{CH}_2)_3\text{bpy}^+, 2\text{PF}_6^-$  à différents n scans (courbe noire ITO nu) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique ( $\text{I}_c$ ) en fonction du nombre de scans (n). .....116
- Fig. 21:** Diagramme de niveaux d'énergie illustrant les processus de transfert d'électrons. (V = viologène, P = porphyrine). .....117
- Fig.22:** Représentation schématique du processus de génération de photocourant sur une électrode d'ITO modifiée par poly- $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}_2$  sous éclairage visible. ....118

## **1. Introduction**

Les porphyrines ont trouvé diverses applications importantes, en particulier comme photosensibilisateur et / ou catalyseur dans les réactions chimiques et photochimiques [1], [2]. De nombreuses méthodes d'immobilisation des porphyrines sur supports solides ont été rapportées. Les électrodes revêtues de porphyrines électroactives ont fourni des pistes pour des études fondamentales ainsi que des développements dans l'utilisation pratique des matériaux déposés.

La première stratégie pour polymériser les porphyrines a été l'utilisation de ligands de pontage pour produire des polymères de coordination ou des oligomères [MPorph (Nu-Nu)]<sub>n</sub> (M = Fe, Ru, Os ; Nu-Nu = pyrazine, 4,40-bipyridine, 4-diazabicyclo [2,2,2] octane, 4,40-azopyridine) [3], [4]. Dans ce cas, les métalloporphyrines réagissent avec une variété de ligands de pontage Nu-Nu pour produire des poudres insolubles laissant la solution pratiquement incolore.

L'autre stratégie la plus courante dans la polymérisation des porphyrines, largement développée depuis les études de Macor et Spiro [5], consiste en le couplage radicalaire oxydant des porphyrines via des substituants sur la périphérie de l'anneau [6]. Ainsi, la sous-unité de porphyrine de départ doit porter des substituants oxydables. Le balayage du potentiel indique qu'au potentiel d'oxydation des substituants génèrent les radicaux correspondants, qui à leur tour amorcent une polymérisation supplémentaire de la porphyrine. Dans certaines situations, un couplage direct a été effectué [7].

Outre le processus de couplage radical, des travaux antérieurs [8], [9] ont initié une autre voie dans la conception des blocs porphyrines en utilisant la stratégie d'attaque nucléophile sur les radicaux cationiques porphyrines. Ce procédé d'attaque nucléophile a récemment été appliqué à l'électrosynthèse d'un fil porphyrinate -viologène et de copolymères cationiques en utilisant des porphyrines portant une base appropriée de Lewis comme substituant [10], [11].

Dans certaines situations des oligomères ou des polymères ayant des liaisons directes entre les porphyrines ont été obtenus lorsqu'une oxydation chimique ou électrochimique pourrait être utilisée pour de tels couplages [7].

Plusieurs rapports ont également démontré la possibilité d'obtenir une polymérisation directe d'anneaux de porphyrine procédant par couplage itératif méso-méso-oxydant. Osuka et col. [12]–[14] ont par exemple rapporté une telle méthode basée sur l'oxydation chimique des diarylporphyrines de zinc en utilisant  $\text{AgIPF}_6$  comme oxydant. Ils ont également obtenu des trimères et des tétramères linéaires méso-méso-liés utilisant le même processus chimique [12]. En procédant par étapes successives, des oligomères longs contenant jusqu'à 512 macrocycles ont été obtenus [15]. Des molécules uniques ont été détectées par microscopie à effet tunnel (STM), où de longs fils ont été observés [15].

Outre le processus de couplage radical, des travaux antérieurs [8], [9], [16] ont initié une voie originale dans la conception des blocs porphyrines en utilisant la stratégie d'attaque nucléophile sur porphyrines dication. Le couplage oxydatif se produisant entre les porphyrines oxydées s'est ainsi avéré extrêmement utile pour produire des matériaux polymères, mais d'autres stratégies impliquant l'addition de nucléophiles sur des dications de porphyrine ont également été étudiées [8], [9], [16].

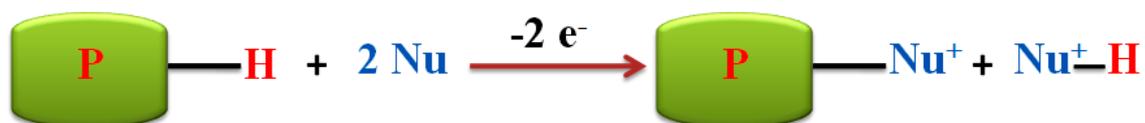
Cette réactivité a été utilisée pour développer une stratégie d'électropolymérisation directe permettant de produire divers types de polymères à base de porphyrine. Nous avons rapporté la formation de tels polymères lors de la mise en œuvre d'une procédure de balayage CV itératif impliquant le dérivé monosubstitué de ZnOEP (bpy)<sup>+</sup> comme bloc de construction [17], [18].

Afin d'économiser le temps et l'effort, Ruhlmann et col. [35,36] ont développé une stratégie alternative (polymérisation facile des porphyrines, EPOP) consistant en l'électrolyse directe d'un mélange de ZnOEP disponible dans le commerce et de 4,4'-bipyridine .

Cette approche n'est pas seulement plus simple, elle permet également un accès facile à une large gamme de polymères à base de porphyrine. Suivant cette stratégie, diverses porphyrines disponibles dans le commerce (MOEP, avec  $M = \text{H}_2, \text{CoII}, \text{MgII}, \text{NiII}, \text{RuII}(\text{CO})$ ) ont été électropolymérisées avec succès [19], [20]. L'espaceur organique introduit entre les anneaux de porphyrine peut également être facilement modifié en utilisant n'importe quel composé nucléophile comportant deux groupes pyridyle pendants. Différents espaceurs peuvent ensuite être choisis de manière à apporter au polymère des propriétés chimiques et / ou structurales spécifiques : rigides ou non ; longues ou courtes ; conductrices d'électrons ou isolantes ( $\pi$  - ou  $\sigma$ -bondes).

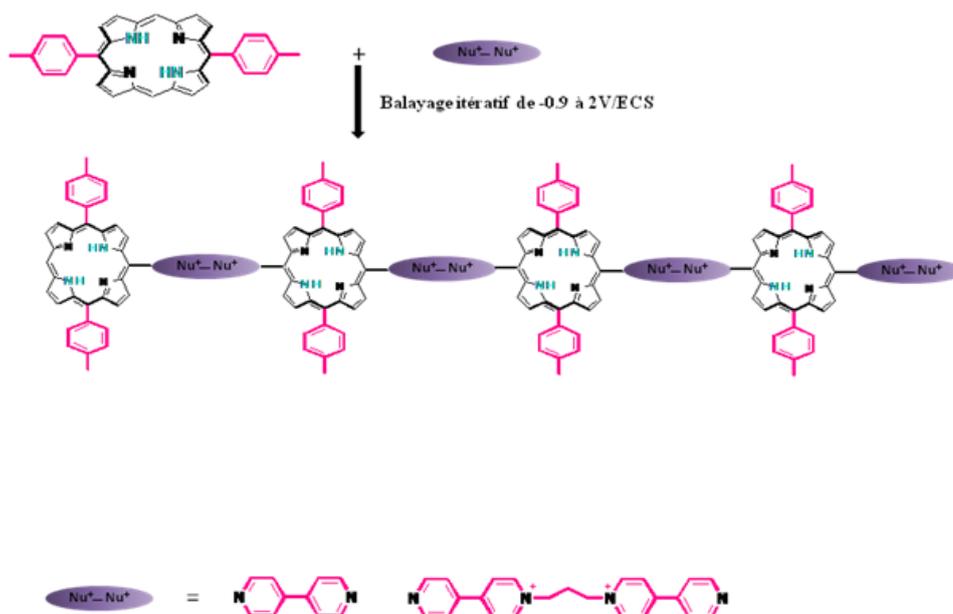
## 2. Formation de deux films poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P

La modification des électrodes présentées dans le premier chapitre a conduit à une application des assemblages porphyrine-POM@M (M = Ag, Au) pour la génération des photocourants. Le concept était d'élaborer d'autres matériaux en se basant sur les mêmes espaceurs avec de nouvelles porphyrines. Beaucoup de travaux [17], [20]–[23] ont été consacrés pour tenter de comprendre l'aspect mécanistique de la réactivité des radicaux monocationiques des porphyrines électrogénérés par rapport à divers nucléophiles bases de Lewis (fig1).



**Fig. 1.** Substitution nucléophile d'une base de Lewis sur un radical monocationique de porphyrine électrogénérée.

En utilisant la méthode de Ruhlmann[24], l'électrosynthèse de nouveaux copolymères à base de porphyrine base libre nommée H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P avec deux espaceurs conduit à des substitutions nucléophiles sur les anneaux de la porphyrine (fig.2) via le procédé E(EC<sub>N</sub>EC<sub>B</sub>)<sub>n</sub>E [9], [16], [25], [26].



**Fig. 2.** Deux copolymères à base de H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P avec deux espaceurs.

Ce dernier se manifeste par l'électrogénération d'un radical monocationique de porphyrine (E), suivi d'une substitution nucléophile de la base de Lewis en position méso (C<sub>N</sub>), l'isoporphyrine est le résultat de cette substitution, cette dernière se réoxyde (E) et perd son proton (C<sub>B</sub>) pour réaromatiser la porphyrine [27].

Il est important de signaler que la base libre (H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P) ne possède que deux positions méso vu la présence de deux radicaux benzyliques sur l'anneau de la porphyrine qui produit à la fin un copolymère linéaire (fig.3.).

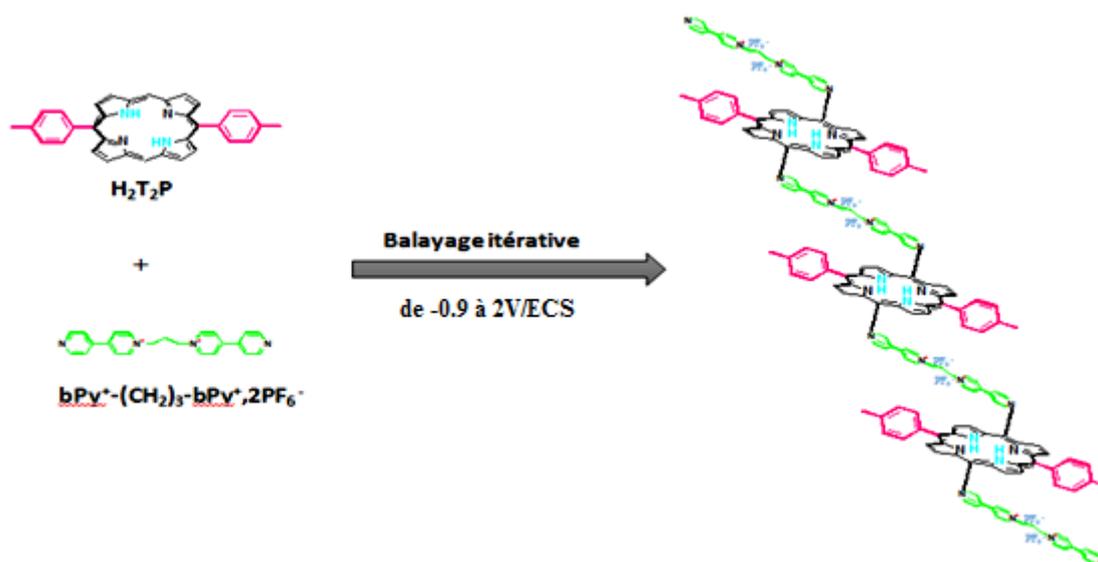


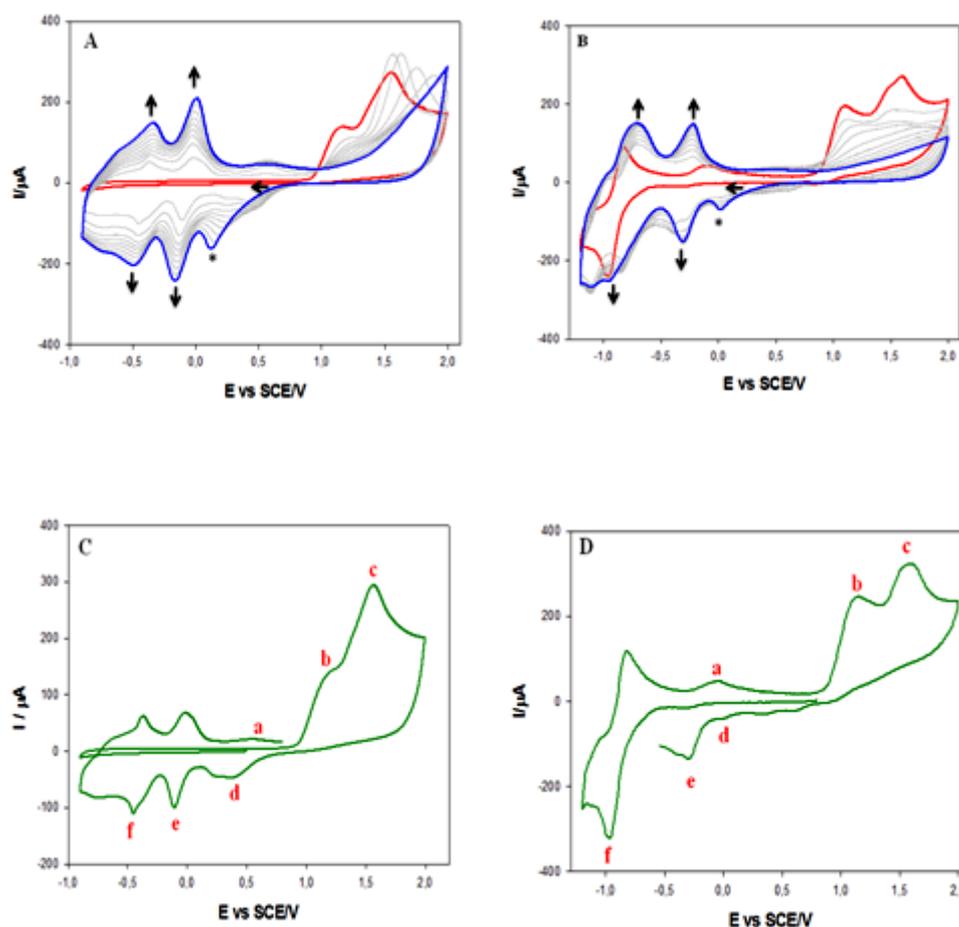
Fig. 3. Electropolymérisation de H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P en présence de bpy(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>bpy, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Les copolymères ont été ensuite caractérisés par spectroscopie UV-vis en vue d'évaluer la composition élémentaire et les réponses spectrales des films avant et après l'incorporation des nanostructures POM@MNP ou (M= Ag, Au) en vue de générer et tester leurs réponses photoélectrochimiques dans une solution contenant un colorant.

### 2.1. Electropolymérisation des films de poly-ZnOEP1 et poly-ZnOEP2

Un balayage itératif effectué entre -1.20 V et +2.00 V /ECS à une vitesse de 0,1V s<sup>-1</sup> sur une électrode d' ITO de surface S = 1cm<sup>2</sup> d'une solution de porphyrine H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) dans le milieu 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (8/2) en présence d'un équivalent de A) 4,4'-bPy et B) (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) et 0,1mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub> (figure.4.) conduit à la formation de deux films (Poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P-4,4'bPy et Poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P-bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

Il est bien remarquable que trois vagues d'oxydation monoélectroniques du côté anodique sont apparues lors du tracé du voltamogramme de (Poly- H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P-4,4'-bPy), à 0,73; 1,38 et 1,77 V/ECS (figure 4), ces vagues sont les réponses de la première et la deuxième oxydation de la porphyrine formons ainsi un radical monocationique puis un dication (fig.4.Cet D. (vague a et b)), par contre la troisième vague représente l'oxydation de l'entité nommé l'isoporphyrine produite par une substitution nucléophile de la bipyridine en position méso de la porphyrine dicationique (fig.4.C et D.( vague c)) [27].



**Fig. 4.** Voltamétrie cyclique d'une solution de H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) dans 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (8/2) en présence de A) 4 , 4'-bPy et B) (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0,25 mmol L<sup>-1</sup>) c) et d) un seul cycle pour les deux copolymère,et TBAPF<sub>6</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup>) enregistrés pendant 10 scans effectués entre -1.20 V et +2.00 V/ECS. E.T :ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. V = 0,1 V.s<sup>-1</sup>. (\*)

Cette vague est attribuée à la réduction d'un isoporphyrine intermédiaire.

Une augmentation importante de l'intensité des vagues proportionnellement avec l'augmentation du nombre de scans est observé lors du balayage successif, cela est attribué à la conductivité du polymère et l'évolution de l'épaisseur du film polymérique déposé sur l'électrode ITO nue.

D'autre part, on note que l'oxydation de la porphyrine devient plus difficile en fonction de l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée sur l'ITO, cela est dû au comportement électroattracteur des charges positives des viologènes générés dans le polymère.

Contrairement au côté anodique, le côté cathodique présente une différence entre les deux voltammogrammes (Fig.4.C et D). Cette différence se manifeste dans l'apparition d'une bande au voisinage de -1V/ECS dès le premier cycle (fig.4.D). Cette bande correspond aux transferts d'électrons centrés sur l'espaceur qui conduit à une réduction irréversible [24]. Les deux autres bandes sont attribuées à la première et à la deuxième réduction réversibles du viologène.

Ruhlmann et coll [21] ont développé une technique in situ. Cette technique se manifeste par l'électropolymérisation d'une porphyrine déjà substituée par un espaceur dans l'anneau externe de la porphyrine et ils ont remarqué que beaucoup de substituants bipyridinium sont restés libres (n'ont pas réagi) avec les porphyrines pour produire des polymères homogènes ce qui rend le contrôle du développement du polymère déposé difficile.

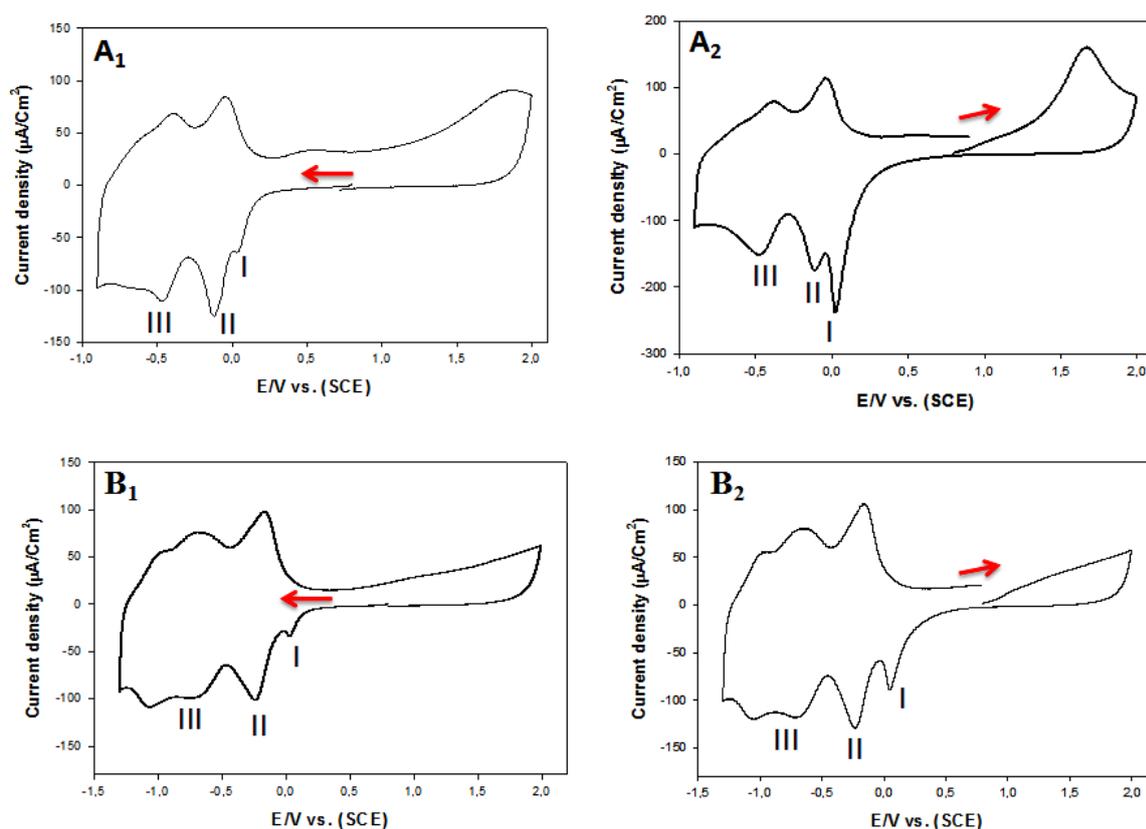
## **2.2.Caractérisation des films ( $H_2T_2P_1$ et $H_2T_2P_2$ )**

### **2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères**

Le comportement électrochimique des films a été étudié par voltamétrie cyclique (figure 5). De manière caractéristique, deux pics de réduction apparaissent, correspondants à la réduction des groupes pyridinium.

La première réduction des pyridiniums a été observée au voisinage de -0,2 V/ECS pour les deux Copolymère (pic II figure 5A et B), par contre pour la deuxième réduction deux remarques ont été observées au niveau de la deuxième réduction des espaceurs. La première se manifeste au déplacement du pic de réduction du copolymère poly- $H_2T_2P_2$  vers des potentiels plus cathodiques par rapport à celle de poly- $H_2T_2P_1$  ayant des valeurs de -0,7V/ECS et -0,45V/ECS respectivement. La deuxième se manifeste par la division de la deuxième vague de réduction du copolymère poly- $H_2T_2P_2$  à -0.70V/ECS et -1.2 V/ECS au regard d'une seule vague à -0.45V/ECS pour le poly- $H_2T_2P_1$ . (pic III figure 5A et B).

Cela montre la forte influence des espaceurs sur le potentiel de réduction des entretoises de pyridinium.

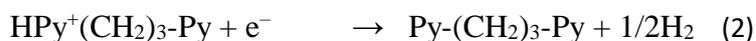


**Fig. 5.** Voltamogrammes cycliques de poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub> obtenus après 20 cycles de balayage itératif entre -0.9V/ECS et 2V/ECS dans 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (8/2) et 0,1 mol L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub>. ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. E<sub>réf</sub> :ECS CE:Pt.V = 0,1 V s<sup>-1</sup>.

On note que dans le cas de la 5,15-ditoly-porphyrine, cette base libre présente une difficulté à s'oxyder (au delà de 1 V/ECS) (fig.5) avec la présence de seulement deux positions méso substituables. Seule la bisubstitution par anneau de porphyrine aux positions 10 et 20 peut être proposée. En outre, la substitution aux positions β semble être impossible dans le cas de la 5,15-ditoly-porphyrine sur la base d'une étude préliminaire réalisée par l'équipe du Pr Ruhlmann de l'électrosynthèse utilisant la pyridine comme base de Lewis dans des conditions similaires où seule la substitution à la position méso est obtenue [18].

Les réactions génèrent ainsi des ions H<sup>+</sup> qui peuvent protoner la base libre H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P et arrêter la réaction d'électropolymérisation. Dans notre cas, les protons générés ne perturbent pas le revêtement des électrodes. Le grand volume de la solution utilisée est certainement un avantage, mais la principale raison est probablement la présence des groupes libres de pyridine (Py-Py ou Py-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Py), qui peuvent piéger les protons libérés sous la forme de

HPy<sup>+</sup>-Py ou HPy<sup>+</sup>-<sup>+</sup>PyH. En outre, la cyclisation pendant le processus d'électropolymérisation réduit les protons libérés et régénère une autre fois l'espaceur (voir les équations 2 et 3):



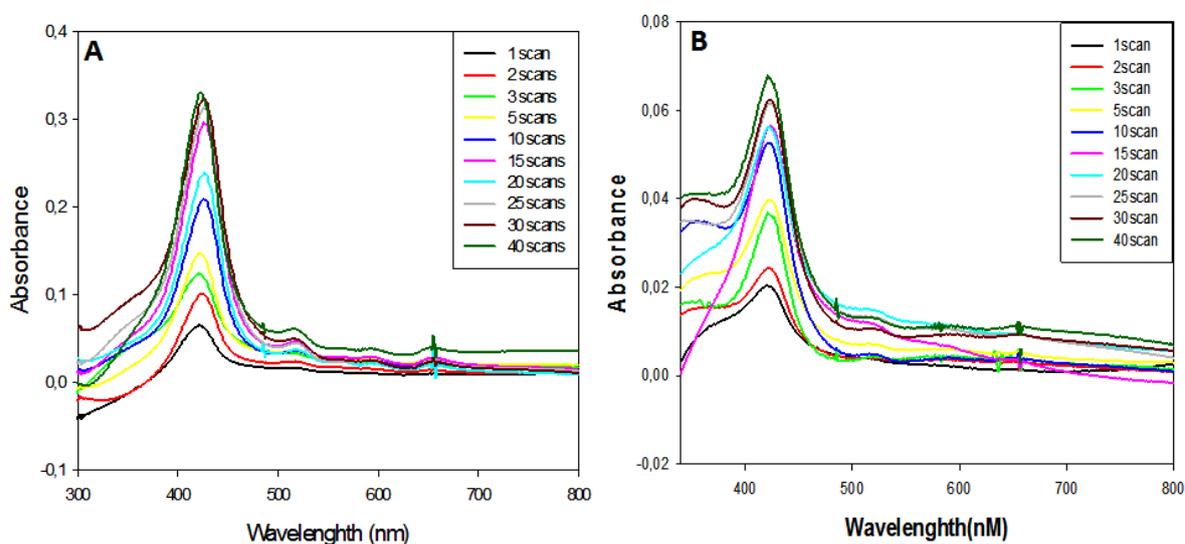
L'absence de la protonation du monomère H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P de la base libre en solution a été vérifiée par spectroscopie UV-visible après plusieurs dépôts du film qui ne montre aucun changement par rapport au spectre initial de la solution correspondante. Dans le cas du film déposé, aucune protonation des sous-unités H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P de base libre du copolymère n'a été révélée par les spectres UV-visibles des films.

Dans le cas de la 5,15-ditoyl porphyrine (H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P), l'attaque nucléophile n'est autorisée qu'aux positions méso (5 et 15) de la porphyrine pour former l'intermédiaire isoporphyrinique [18], [27]. L'oxydation de cette porphyrine seule provoque en premier lieu le cation radical H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sup>•+</sup>. À partir de là, au moins trois types de dimères sont attendus par une réaction de couplage radicalaire avec la liaison méso-méso, méso-β ou β-β, mais des travaux antérieurs dans la littérature utilisant le 5,15-bis (3,5-di -tert-butylphényl) porphyrine montre seulement la formation d'un mélange de dimères méso-méso et méso-β. Ces dimères doivent présenter un fractionnement de la bande Soret à 412,6 nm et 446,6 nm et 414,8 nm et 434,6 nm respectivement [7], [28], [29].

Dans notre cas, seule la réaction entre H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sup>2+</sup> et l'espaceur s'est produite, ce qui a conduit au copolymère poly-espaceur-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P. Les spectres UV-vis des copolymères déposés montrent clairement qu'aucun dimère (H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P)<sub>2</sub> n'a été formé par un couplage radicalaire entre les deux radicaux cation H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sup>•+</sup> montrant que seule la substitution nucléophile se produisait.

## 2.2.2. Analyse quantitative des dépôt de copolymère

### 2.2.2.1. UV-vis



**Fig. 6.** Spectres UV-vis de A) Poly- $H_2T_2P_1$  et B) Poly- $H_2T_2P_2$  obtenus après  $n$  balayages itératifs ( $n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30$  et  $40$ ) entre  $-1,9$  V/ECS et  $+1,60$  V/ECS sur une électrode d'ITO.

Les spectres UV-visibles des deux copolymères sur les électrodes ITO présentait des caractéristiques similaires. Ils présentent une grande bande d'absorption de Soret, qui a été décalée par 10 et 20 nm par rapport au monomère  $H_2T_2P$  (Tableau 2. et figure 6).

Ce changement peut s'expliquer par des interactions intra ou intermoléculaires entre les sous-unités de porphyrine [9], [30]. En ce qui concerne notre expérience, la substitution de la porphyrine par des groupes pyridiniques a conduit à des changements qui se révèlent être en accord avec la présence de l'anneau de porphyrine bisubstitué à l'intérieur du film. En outre, l'intensité d'absorption des chromophores a augmenté progressivement en fonction du balayage itératif pendant le dépôt (figure 6) et a tendance à atteindre un plateau. Cela montre bien que l'épaisseur du film a augmenté en fonction du nombre de balayages itératifs ( $n$ ) jusqu'à une certaine limite.

**Tab. 2 :** Données spectrales UV-visibles de Poly- $H_2T_2P_1$  et poly- $H_2T_2P_2$  (entre parenthèse) sur ITO. Coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon / 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

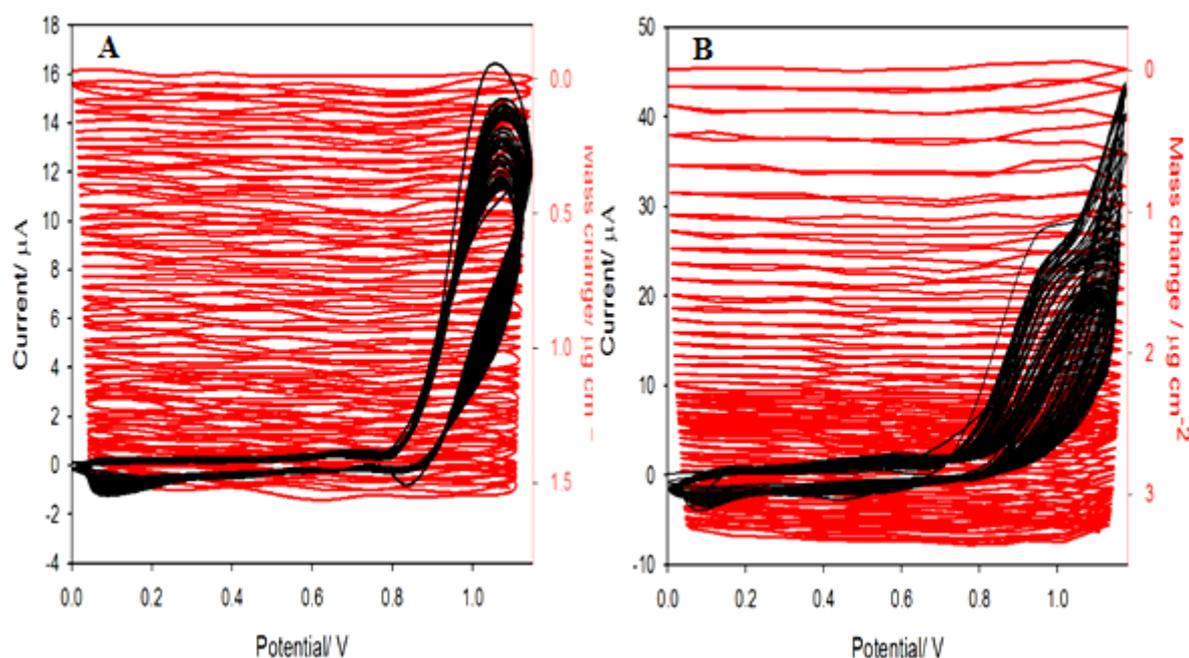
Composé	Bande Soret/nm	Bande Q/nm
$H_2T_2P$	419 (428)	502 (16.6), 537 (5.8), 577 (4.6), 631 (1.4)

### 2.2.2.2. Analyse par EQCM

En vue de suivre l'analyse quantitative et qualitative in situ (électrodéposition par voltamétrie cyclique des deux copolymères poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et Poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>), nous avons effectué une voltamétrie cyclique à balayage itératif entre 0,00 et +1,2 V/ECS de H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P en présence des deux espaceurs sur EQCM.

En effet, cette technique nous a permis de suivre l'évolution de la masse déposée ( $\Delta m$ ) en fonction du nombre de cycles lors de l'électrodéposition du film polymérique à partir de l'équation Sauerbrey (décrite dans le chapitre II) en fonction du nombre de balayages n.

La figure 7 illustre les voltammogrammes cycliques enregistrés simultanément avec le changement de la masse déposée sur l'ITO nu.



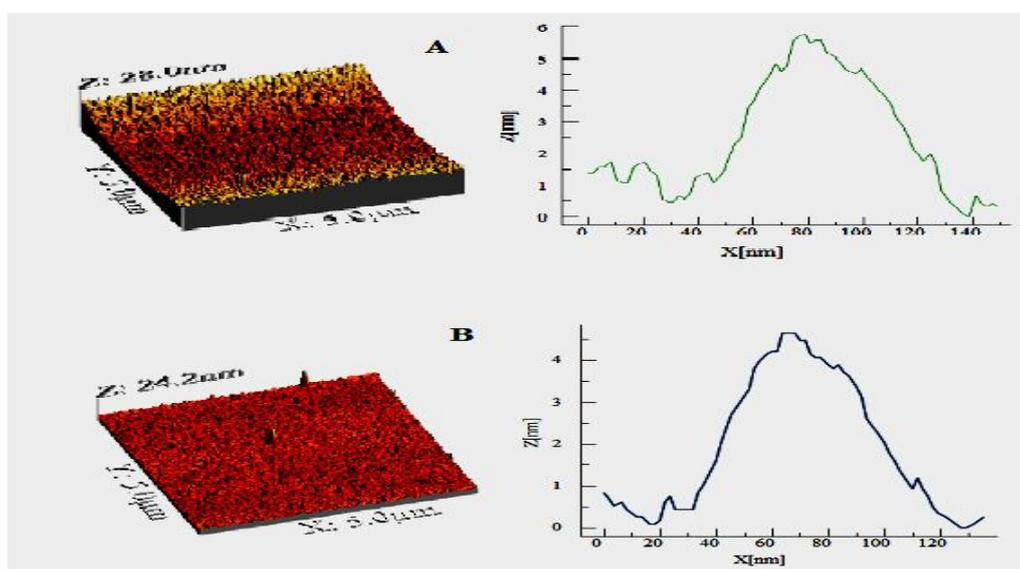
**Fig. 7:** Voltammogrammes cycliques consécutifs (30 premiers balayages) entre 0 à 1,18 V/ECS et mesures de microbalance à cristal de quartz électrochimique au cours de l'électropolymérisation de 0,25 mmol de H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P avec 0,25 mmol de (bPy) et (bPy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bPy<sup>+</sup>), 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> respectivement dans du CH<sub>3</sub>CN / 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol de TBAPF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Électrode de travail : ITO (A = 0,2 cm<sup>2</sup>) déposée sur un cristal de quartz taillé à 9,08 MHz.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Nous avons remarqué que le polymère se dépose dès la 1<sup>ère</sup> oxydation du monomère, cela est probablement dû à la non planéité et la grande réactivité du radical cationique formé lors de la 1<sup>ère</sup> oxydation; contrairement au ZnOEP déposé et discuté au chapitre II. Il faut attendre la 2<sup>ème</sup> oxydation pour voir le dépôt donc la réactivité change en fonction du type de porphyrine utilisé ainsi que sa planéité.

L'avantage de ce type de porphyrine c'est qu'on peut oxyder à potentiel moins haut formant ainsi le film et l'inconvénient majeur par rapport à la ZnOEP, c'est que la base libre est plus sensible aux protonations bloquant ainsi l'évolution de l'électropolymérisation.

### 2.2.2.3. Analyse par AFM :

Les films (Poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et Poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>) ont été examinés par microscopie à force atomique à balayage (AFM). En effet les deux films sont apparus sous la forme de bobines serrées avec des diamètres moyens de 60 à 80 nm et une hauteur de 4 à 6 nm (Fig. 8). La rugosité moyenne de la surface du film est de 6,61 nm pour une surface de 1 μm<sup>2</sup>. L'épaisseur du film polymère déposé (obtenu après 20 balayages entre 0,00 V et +1,60 V) est d'environ 61 nm (mesurée en grattant les films avec la pointe métallique mouillée au DMF).



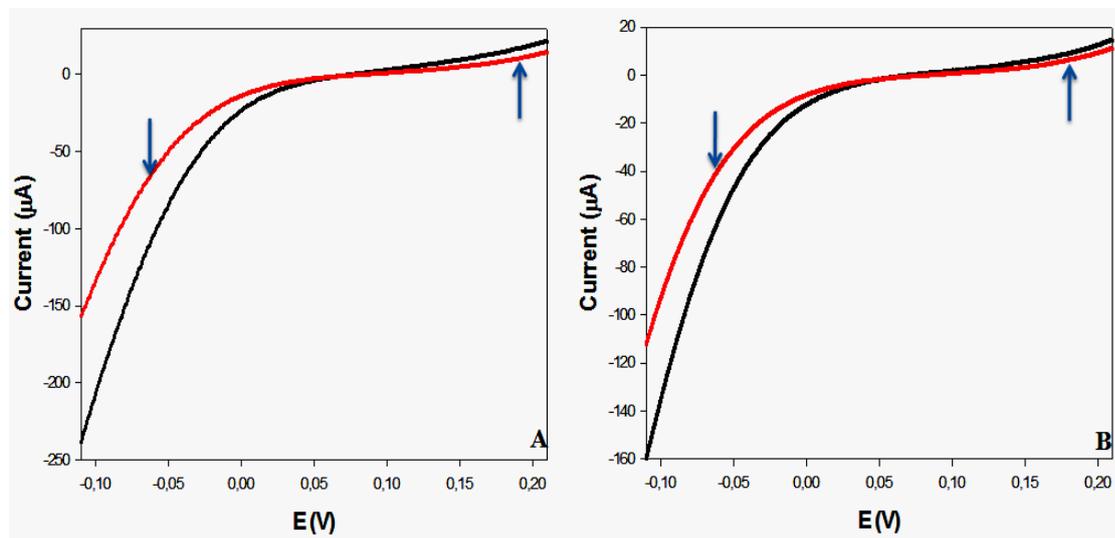
**Fig. 8:** Mode de prise de vues des cartes de topographie AFM pour:  
 (dépôt des copolymères sur +1.90 V/ECS, 40scans)  
 - (gauche) : (A) poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et (B) poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub>  
 - (droite) : Agrégats du 1er et 2<sup>ème</sup> copolymère.

### 3. Application à la génération d'un photocourant :

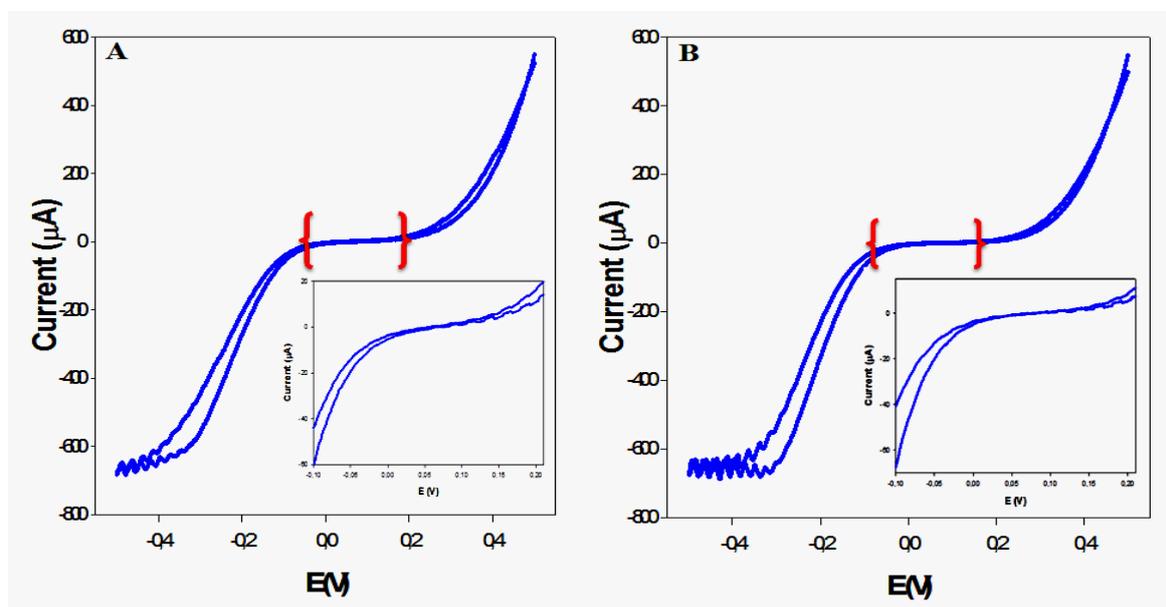
Nous avons évalué les performances photochimiques de ces deux hybrides. En effet, nous avons tracé des courbes I= f(E) dans l'obscurité et sous illumination respectivement (figure 9 et 10). Ces performances se manifestent par le suivi des réponses des photocourants en fonction de l'épaisseur des films déposés.

En effet, un décalage des courbes voltamétriques sous illumination (courbe noire) et sous obscurité (courbe rouge) au voisinage de 0V/ECS a été observé pour les deux copolymères

cela est certainement dû à l'excitation des films par la lumière qui génère ainsi un photocourant.



**Fig. 9:** Voltamétrie linéaire de A) poly- $H_2T_2P_1$ , B) électrodes poly- $H_2T_2P_2$  dans l'acétonitrile contenant  $I_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $NaI$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $5 \text{ scan v} = 2 \text{ mV/s}$   
(—) sous obscurité et (—) sous lumière.

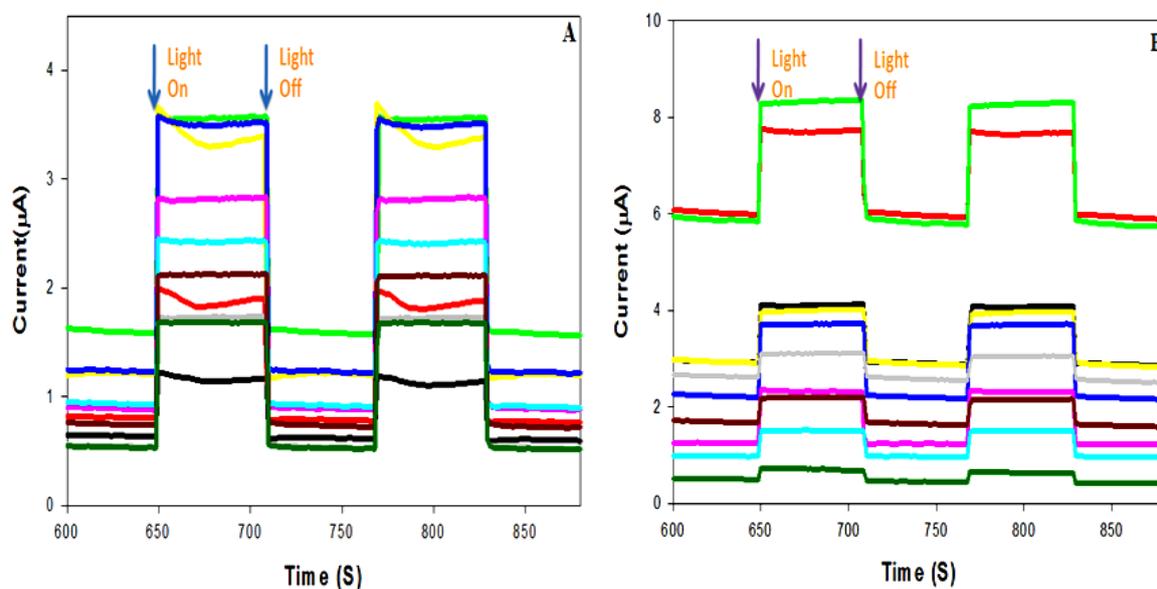


**Fig. 10** Voltamétrie cyclique de A) poly- $H_2T_2P_1$ , B) électrodes poly- $H_2T_2P_2$  dans l'acétonitrile contenant  $I_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $NaI$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à  $5 \text{ scan v} = 2 \text{ mV/s}$  sous et sans illumination.

### 3.1. Influence du nombre de scan n

Le tracé des courbes ampérométriques I-t (figure 11) présente la réponse photocourante de dix différents poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub> déposés sur des électrodes ITO avec des nombres de balayage croissants au cours du processus d'électropolymérisation. Les électrodes ITO recouvertes par les films ont été immergées dans des solutions aqueuses en présence de 5 mM d'I<sub>3</sub><sup>-</sup> et 0,5 M d'I<sup>-</sup> comme médiateur redox réversible et qui agit également comme électrolyte pour améliorer la conductivité. Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une lampe Xe de 300 W équipée d'un filtre cellulaire pour absorber les radiations proches de l'infrarouge. Le potentiel de polarisation a été fixé à 0,2 V /ECS (figure 11) et le dispositif a été exposé à la lumière visible pendant 1 min, provoquant ainsi la génération d'un photocourant, puis maintenu dans le noir pendant 1 min et le photocourant disparaît.

On observe que le photocourant résultant augmente en fonction du nombre de couches de la porphyrine déposée régulièrement jusqu'à n= 5 pour H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et n=3 pour H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub> et puis décroît jusqu'à devenir constant.



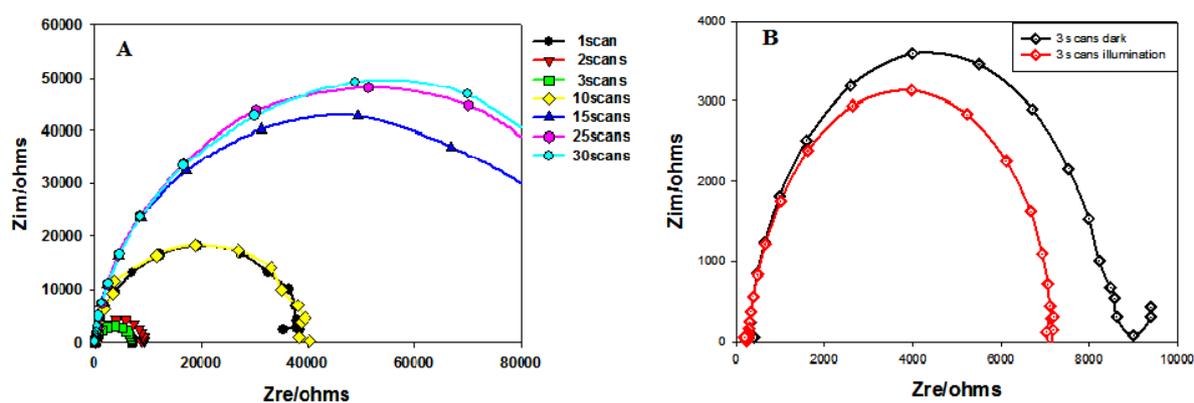
**Fig. 11:** Photocourant de A) poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>1</sub> et B) poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub> sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm) dans une solution d'acetonitrile contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Potentiel BIAS : 0,2 V/ECS en fonction de l'épaisseur du film.

En effet, la réponse photocourante de ces deux hybrides porphyrines dépend du nombre de balayages itératifs (n) utilisés pour l'électrodéposition du film. La magnitude du photocourant est importante dans les nombres de numérisation faibles (n = 5 ou 3), puis au fur et à mesure que le nombre de scans augmente, la magnitude du photocourant diminue. Ceci suit la même

tendance que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ , diamètre du demi-cercle dans le tracé de Nyquist) avec la même électrode modifiée dans les mêmes conditions (Fig. 12). Cela suggère que l'efficacité du photocourant dépend principalement de la résistance du film au transfert de charge. Il est à noter que la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ) est plus faible sous irradiation que dans l'obscurité, ce qui prouve bien la génération d'un flux d'électrons supplémentaire sous éclairage. Le photocourant optimisé du poly-  $H_2T_2P_2$  ( $2,43 \mu A$ ) est un peu supérieur à celui du poly-  $H_2T_2P_1$  ( $2,16 \mu A$ ), cela est attribué à deux raisons:

- i) le coefficient d'extinction molaire de poly-  $H_2T_2P_2$  est supérieur à celui de poly-  $H_2T_2P_1$ .
- ii) les films de poly- poly-  $H_2T_2P_2$  possèdent une absorbance supérieure à celle du poly-  $H_2T_2P_1$ , ce qui conduit au poly-  $H_2T_2P_2$  capable d'absorber plus efficacement l'énergie de la lumière visible.

Rmq: Une troisième technique de confirmation consiste à comparer les résistances au transfert de charges des deux copolymères sous obscurité et sous illumination.



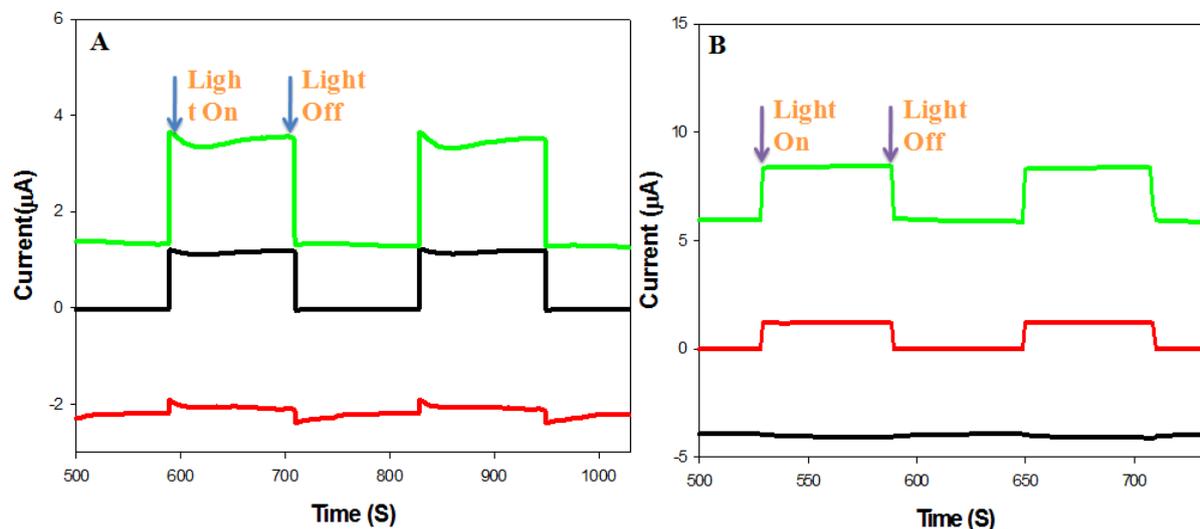
**Fig. 12:** Tracé de Nyquist du poly- ( $H_2T_2P$ -bPy<sup>+</sup> ( $CH_2$ )<sub>3</sub>bPy<sup>+</sup>, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) (A) en fonction de nombre de scans (n) (B) avec 3 balayages sans et avec éclairage de la lampe Xe Arc de 300 W (avec l = filtre passe-haut à 385 nm) dans CH<sub>3</sub>CN contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, potentiel CC 0,2V/ECS.

### 3.2. Différents BIAS potentiels

Le choix du potentiel BIAS pour mesurer le photocourant est une étape déterminante. En réalité, nous avons procédé à la mesure des photocourants des deux films poly-  $H_2T_2P_1$  et poly-  $H_2T_2P_2$ , afin de vérifier le meilleur rendement photocourant en fonction des différents BIAS potentiels (fig. 13). En effet, les photocourants des deux films augmentent en fonction

des tensions BIAS comprises entre -0,1, 0 et 0,2 V/ECS respectivement d'où le choix du potentiel

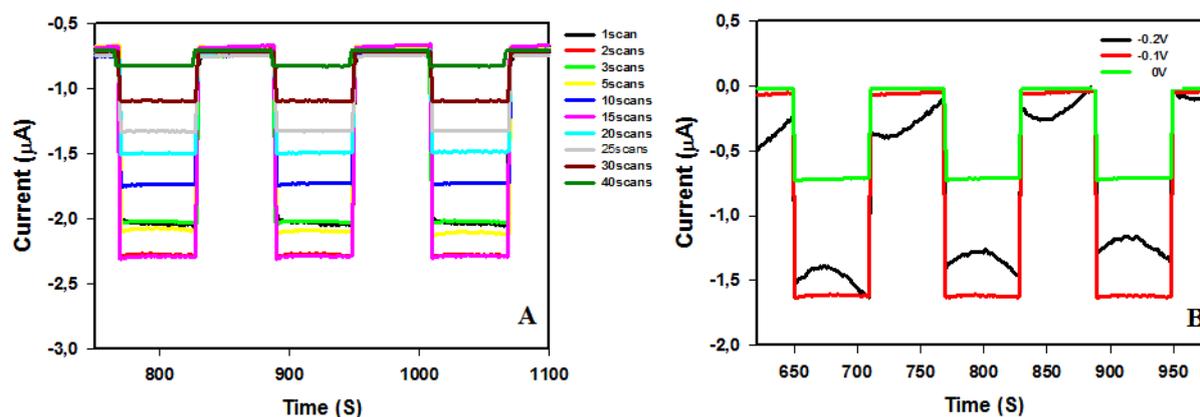
BIAS pour les mesures des photocourants ainsi que l'impédancemétrie).



**Fig. 13** Réponses photoélectrochimiques A) poly- $H_2T_2P_1$ , B) électrodes poly- $H_2T_2P_2$  à ((A) 5 scans (B) 3 scans) sous irradiation à partir d'une lampe à arc Xénon 300 W (avec un filtre passe-haut de 385 nm) dans  $CH_3CN$  contenant  $I_3^-$  5 Mmol  $L^{-1}$  et  $I^-$  0,5 mol  $L^{-1}$ , différent BIAS potentiel (■) -0,1V/ECS, (■) 0 V/ECS, (■) 0,2 V/ECS.

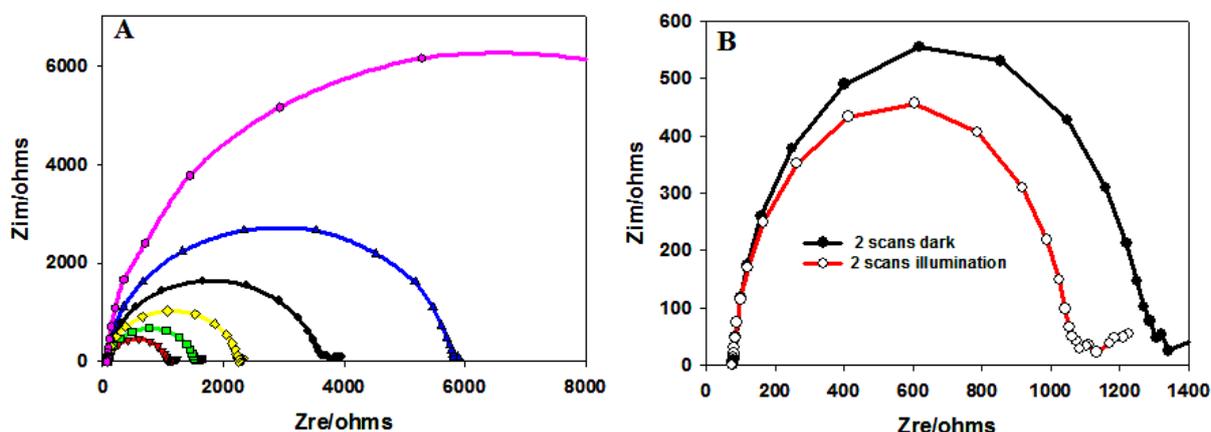
Il est important de signaler qu'un changement spectaculaire a été observé lors de la mesure des photocourants en remplaçant l'acetonitrile ( $CH_3CN$ ) par l'eau ( $H_2O$ ) dans les mêmes conditions expérimentales précédentes. Ce phénomène se manifeste par une allure négative du photocourant (fig.14), dû à l'inversement de la direction du transfert d'électrons d'un processus d'accepteur d'électron (anodique) au processus donneur d'électron (cathodique).

On peut justifier ce comportement par le grand impact du solvant sur le potentiel d'oxydoréduction du copolymère qui oriente le sens du transfert d'électrons.



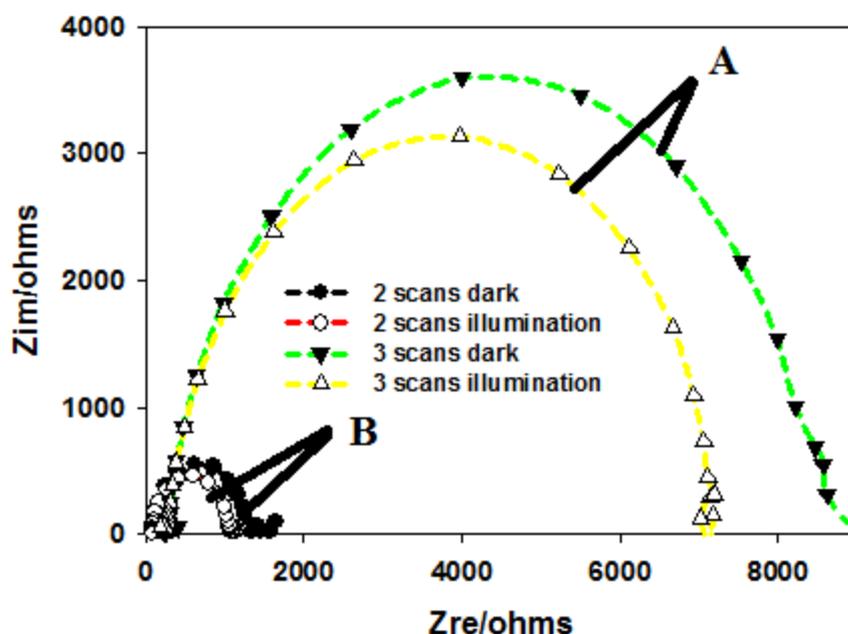
**Fig. 14:** Photocourant de A) poly-  $H_2T_2P_2$  sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm) dans une solution d' $H_2O$  contenant  $I_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $NaI$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Potentiel BIAS :  $-0,1 \text{ V/ECS}$  en fonction de l'épaisseur de film. B) poly-  $H_2T_2P_2$  sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm) dans une solution d' $H_2O$  contenant  $I_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $NaI$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  à une épaisseur de 2 scans en fonction du BIAS Potentiel.

Les résultats de l'impédancemétrie corroborent avec l'évaluation du photocourant en fonction de l'épaisseur du film. En effet, la résistance de transfert de charges du film atteint un maximum à 2 scans (fig.15.A) puis augmente en fonction de l'épaisseur du film déposé (fig.15.B). Ces résultats montrent que lorsque la résistance de transfert de charges diminue, le système favorise la génération du photocourant.



**Fig. 15** Tracé de Nyquist du poly-  $(H_2T_2P-bPy^+ (CH_2)_3bPy^+, 2PF_6^-)$  (A) en fonction de nombre de scans (n) (B) avec 2 balayages sans et avec éclairage de la lampe Xe Arc de 300 W (avec I = filtre passe-haut à 385 nm) dans  $H_2O$  contenant  $I_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $I^-$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , BIAS potentiel  $-0,1V/ECS$ .

Compte tenu de ces résultats, une comparaison entre les courbes d'impédance du copolymère dans les deux solvants, dans l'obscurité et sous illumination ont montré que la résistance de transfert de charges de l'électrode modifiée dans l' $\text{H}_2\text{O}$  est très minime par rapport à celle dans le  $\text{CH}_3\text{CN}$  ce qui signifie que l'influence du solvant n'est pas seulement sur le mode de transfert électronique mais aussi sur la conductivité des films donc du photocourant (fig.16).



**Fig. 16:** Comparaison des tracés de Nyquist du poly-  $(\text{H}_2\text{T}_2\text{P-bPy}^+ (\text{CH}_2)_3\text{bPy}^+, 2\text{PF}_6^-)$  sous éclairage de la lampe Xe Arc de 300 W (avec 1 = filtre passe-haut à 385 nm)  $\text{I}_3^-$  5 mmol  $\text{L}^{-1}$  et  $\text{I}^-$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , (A) 2 scans dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à BIAS potentiel 0,2V/ECS (B) 2 scans dans  $\text{H}_2\text{O}$  à BIAS potentiel -0,1V/ECS.

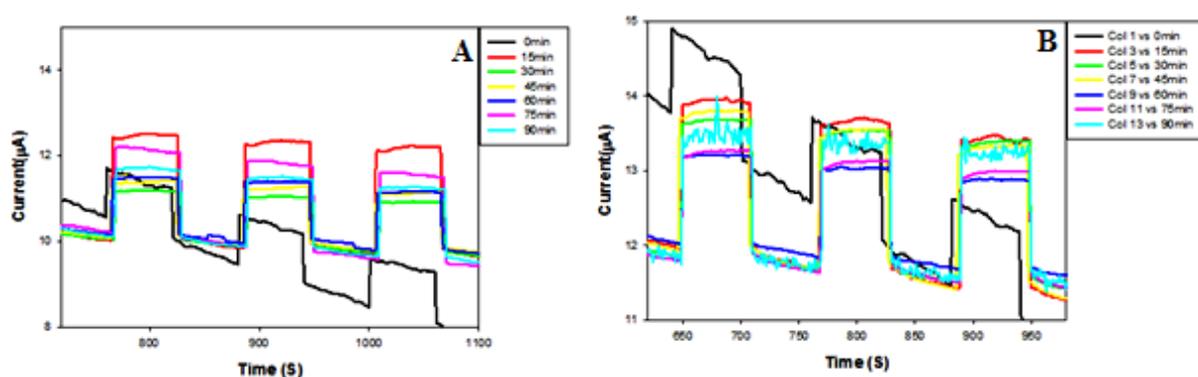
## 4. Matériaux hybrides

### 4.1. Préparation des hybrides et mesure des photocourants

Il nous a paru intéressant d'incorporer des POM-nanoparticules métalliques dans la matrice polymérique en vue d'améliorer le photocourant et d'évaluer le temps de trempage nécessaire pour optimiser les meilleures réponses photoélectrochimiques. En effet, nous avons préparé une série de polymères à 2 scans, plongés dans des solutions contenant des POM@NP (NP= Ag ou Au) à différents temps de trempage ( $t= 0, 15, 30, 45, 60$  et  $90$  min).

La figure (17 A et B) montre la variation du photocourant du copolymère poly- $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}_2$  à 2 scans en fonction du temps de trempage de ces derniers dans les deux solutions.

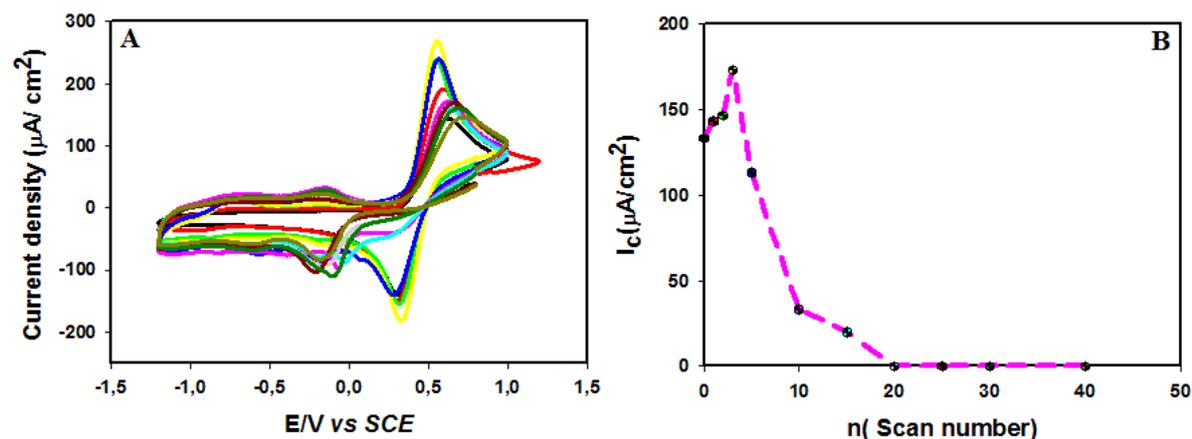
L'effet de la présence des nanoparticules à l'intérieur du film se manifeste par l'augmentation du photocourant en fonction du temps de trempage pour les deux films (2 scans d'épaisseur). En effet, la meilleure performance du copolymère poly- $H_2T_2P_1-P_5W_{30}$  @ M (Au, Ag) et poly- $H_2T_2P_2-P_5W_{30}$  @ M (Au, Ag) (Figure 17), a été obtenue à  $t = 15$  min par rapport au copolymère de référence poly- $H_2T_2P_1$  cela pourrait s'expliquer par la présence d'une résonance locale de plasmons de surface. Cependant, cette présence n'est pas suffisante pour expliquer l'augmentation de l'intensité du photocourant car la cinétique de transfert d'électrons et la diffusion sont des paramètres physiques qui influent sur les réponses photoélectrochimiques des électrodes modifiées.



**Fig. 17:** Photocourant de A) poly-  $H_2T_2P_2-P_5W_{30}$ @ AuNP B) poly-  $H_2T_2P_2-P_5W_{30}$ @ AgNP sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385$  nm) dans une solution d' $H_2O$  contenant  $I_3^-$  5 mmol  $L^{-1}$  et NaI 0,5 mol  $L^{-1}$ . Potentiel BIAS : -0,1 V/ECS en fonction du temps de trempage

#### 4.2. Étude de la perméabilité des films :

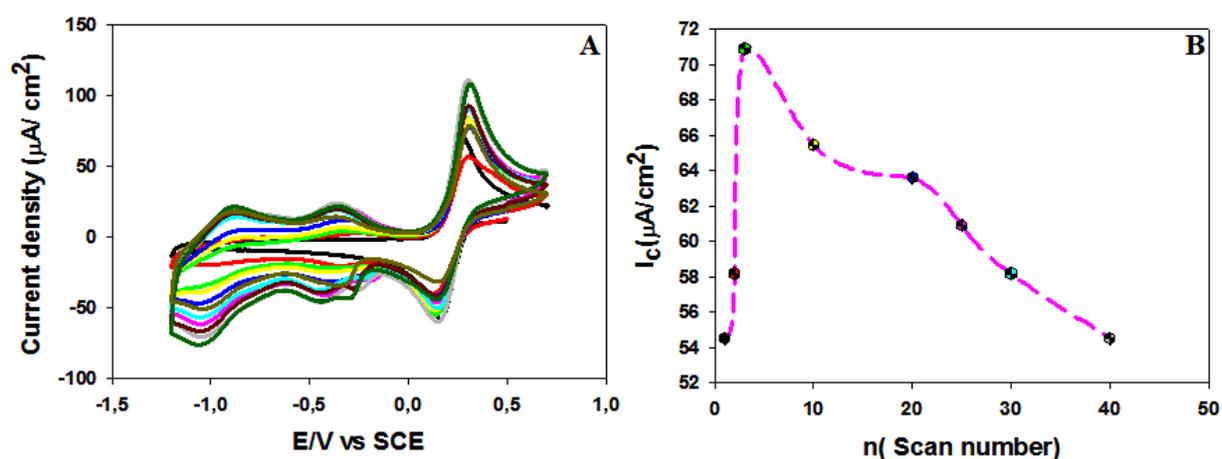
Comme précédemment, la réponse du photocourant dépend du nombre de balayages itératifs  $n$  utilisés pour la préparation du film. La magnitude du photocourant a augmenté sensiblement de  $n = 1$  à  $n = 3$ , puis a diminué par la suite. Cela suit la même tendance que le courant de crête correspondant à l'oxydation du 1,1-ferrocènediméthanol avec la même électrode modifiée en solution  $CH_3CN$  (figure 18.A et B). Cela suggère que l'efficacité du photocourant dépend principalement de la conductivité du film, la meilleure performance pour les films n'étant obtenue que par trois balayages itératifs compris entre -1,2 et 1,2 V/ECS.



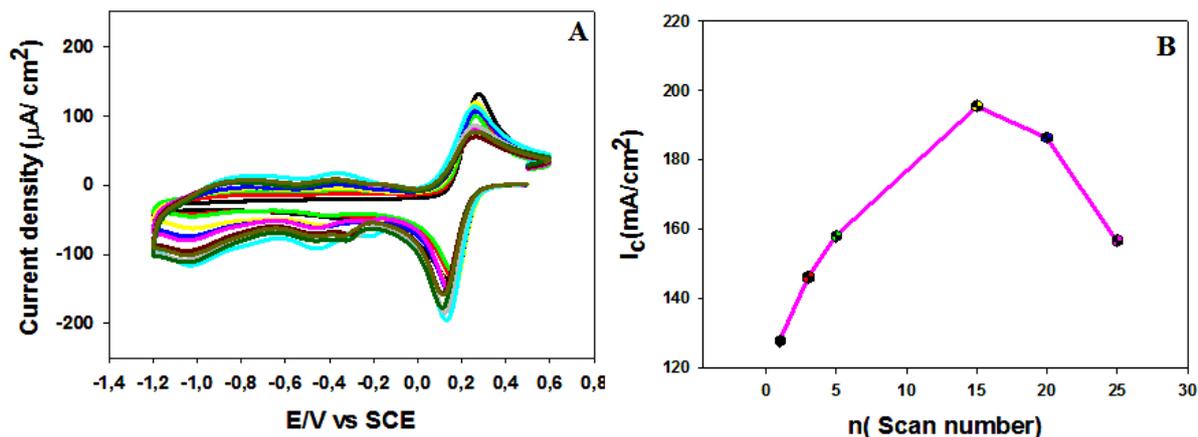
**Fig. 18:** A) CVs de 1mM 1,1-ferrocènediméthanol en solution acétonitrile en présence de TBAPF<sub>6</sub> (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) sur une électrode d'ITO modifiée par poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P-bpy+(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>bpy+,2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> à différents n scans (courbe noire ITO nud) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique (I<sub>c</sub>) en fonction de nombre de scan (n).

Il est important de noter qu'à partir de 20 scans, le film perd de la conductivité et par conséquent se traduit par la perte du signal du ferrocène. Cela est probablement dû à la mauvaise conductivité du film dans l'acétonitrile qui se manifeste par l'absence des pores au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur du film déposé.

L'étude de la perméabilité du même film dans une solution aqueuse contenant 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 1mM de ferrocènediméthanol (fig. 19 A et B) ou 1mM K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (fig. 20 A et B) a conduit à des résultats spectaculaires.



**Fig. 19** A) CVs de 1mM 1,1-ferrocènediméthanol en solution aqueuse en présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol.L<sup>-1</sup>) sur une électrode d'ITO modifiée par poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P-bpy+(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>bpy+,2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> à différents n scans (courbe noire ITO nu) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique (I<sub>c</sub>) en fonction du nombre de scans (n).



**Fig. 20:** A) CVs de 1mM  $K_3Fe(CN)_6$  en solution aqueuse en présence de  $Na_2SO_4$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sur une électrode d'ITO modifiée par poly- $H_2T_2P-bpy^+(CH_2)_3bpy^+, 2PF_6^-$  à différents n scans (courbe noire ITO nu) entre -1,2 et +0,7 V/ECS. B) Courant cathodique ( $I_c$ ) en fonction du nombre de scans (n).

En effet, le film continu à donner des signaux même à de grandes épaisseurs (n= 40 scans) cette perméabilité est probablement due :

1/ Soit que les pores du film sont très grands et permettent ainsi au ferrocène de pénétrer en profondeur quelque soit l'épaisseur du film.

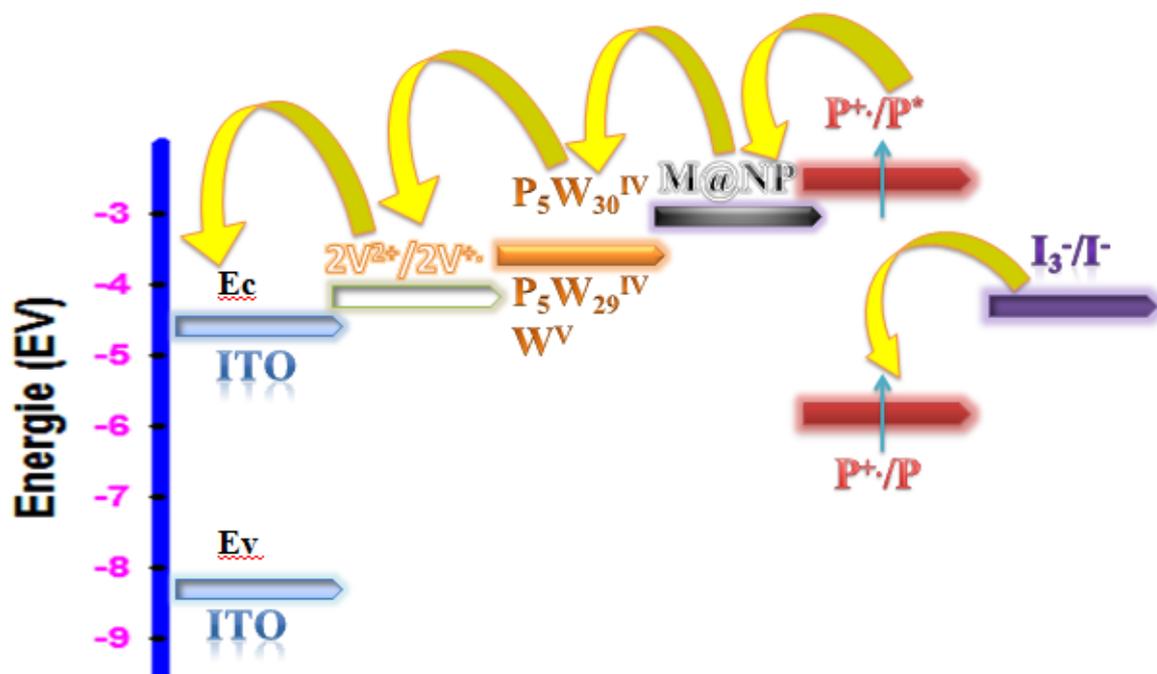
2/ Soit que le film est très conducteur et permet d'effectuer un transfert d'électrons par hopping.

3/ Soit à l'échange des  $PF_6^-$  par les  $SO_4^{2-}$  ou  $Fe(CN)_6^{3-}$  par une réaction de métathèse influencée par la grande concentration des ions ( $SO_4^{2-}$  et  $Fe(CN)_6^{3-}$ ) et aussi la différence de charge de ces ions dopants par rapport aux ions  $PF_6^-$ .

#### 4.3. Diagramme d'énergie:

Pour étudier plus en détail le mécanisme de transfert d'électrons dans le système, nous avons estimé les énergies des états électroniques pertinents. Dans le cas du copolymère poly- $H_2T_2P_2$ , un diagramme de niveaux d'énergie peut être construit en utilisant le potentiel d'oxydation de la sous-unité  $H_2T_2P$ , le potentiel de réduction de  $W^{IV} / W^V$  du cluster POM et le potentiel de réduction des sous-unités de pyridinium, ainsi que l'excitation optique de  $H_2T_2P$ . Le niveau de la porphyrine excitée ( $-3,69 \text{ eV}$  pour  $P^{+\bullet} / P^*$ ) et l'état de la porphyrine à l'état fondamental ( $-6,00 \text{ eV}$  pour  $P^{+\bullet} / P$ ) pour le film sont pris en référence au potentiel d'oxydation de la porphyrine ( $+1,20 \text{ V/ENH}$ ) avec une bande interdite de  $2,3 \text{ eV}$  à  $\lambda = 537 \text{ nm}$  (mesurée à partir du film). Les niveaux d'énergie des couples  $W^{IV}POM / W^VPOM$ ,  $Py^+ / Py^\bullet$

et  $I_3^- / I^-$  sur l'échelle absolue sont de  $-3,96 \text{ eV}$  ( $-0,54 \text{ V/ENH}$ ),  $-3,96 \text{ eV}$  ( $-0,54 \text{ V/ENH}$ ), et  $-5,13 \text{ eV}$  ( $+0,63 \text{ V/ENH}$ ) comme représenté à la Fig.21 et 22.



**Fig. 21:** Diagramme de niveaux d'énergie illustrant les processus de transfert d'électrons. (V = viologène, P = porphyrine).

En raison de son incapacité à détecter les potentiels redox de poly-bpy- $H_2T_2P$  et poly-bpy- $(CH_2)_3$ -bpy- $H_2T_2P$  en utilisant une électrode ITO, nous avons électropolymérisé ces films sur le substrat en verre de carbone, puis mesurer les potentiels du voltamogramme cyclique du film obtenu dans la solution acétonitrile contenant NaI comme sel de fond.

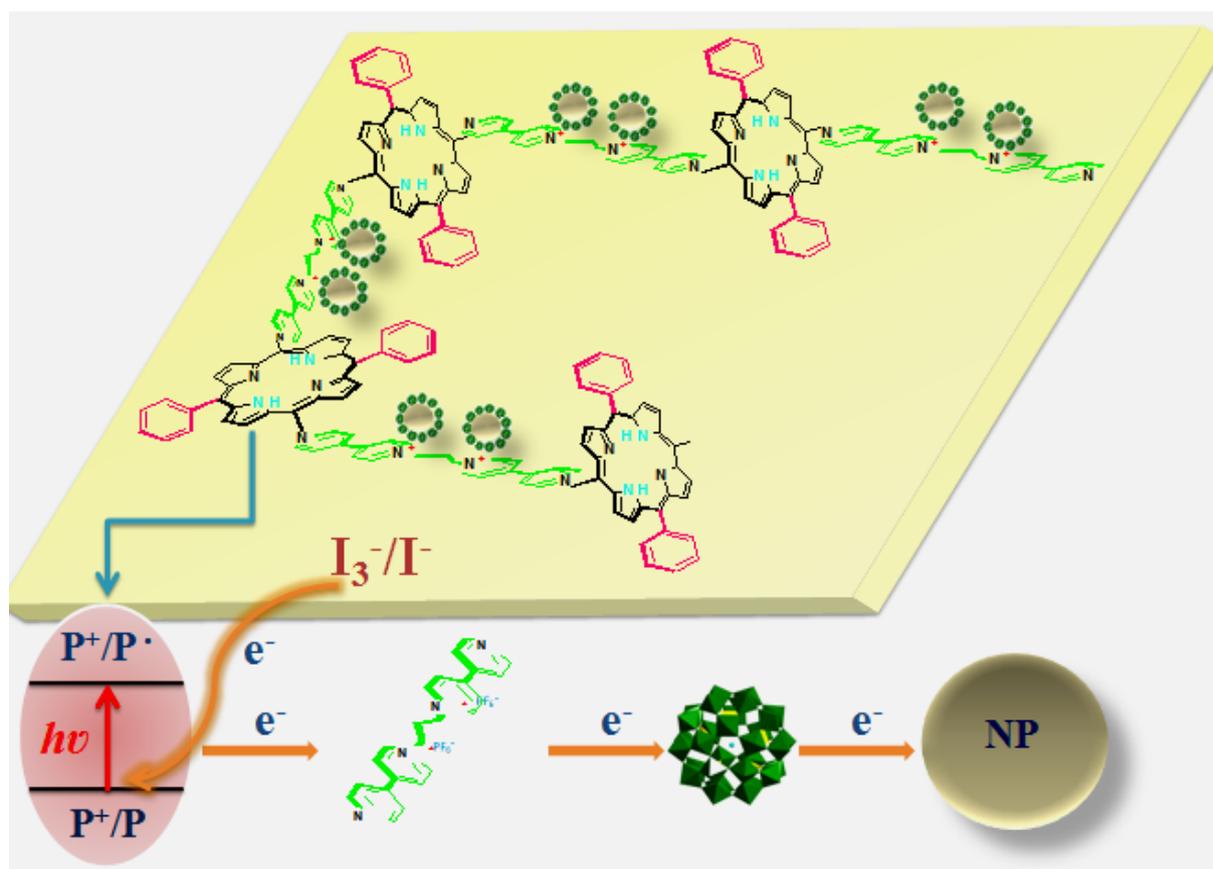


Fig.22: Représentation schématique du processus de génération de photocourant sur une électrode d'ITO modifiée par poly-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P<sub>2</sub> sous éclairage visible.

## 5. Conclusion:

Des films électroactifs poly-bpy-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P et poly-bpy-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bpy-H<sub>2</sub>T<sub>2</sub>P ont été électrodéposés sur des surfaces d'électrodes en ITO par voltamétrie cyclique répétitive. L'attaque nucléophile sur la porphyrine par les pyridyles de l'espaceur se produit au moment où le potentiel atteint des valeurs élevées conduisant ainsi à la formation des copolymères déposés sur l'ITO.

Un transfert d'électrons à travers ces films conduit à des réponses de photocourants significatifs. L'efficacité de la génération du photocourant est proportionnelle à l'épaisseur de la couche déposée d'où l'importance de la contrôler.

Contrairement aux copolymères élaborés dans le chapitre II, la base libre se dépose dès la première oxydation de la porphyrine cela est dû à la grande réactivité des porphyrines base libre (SP<sup>3</sup>) par rapport à celles complexées par un métal (configuration SP<sup>2</sup>) où le résultat est confirmé par EQCM.

L'incorporation des nanomatériaux dans la matrice polymérique par échange d'ions conduit à l'amélioration des photocourants par création d'états énergétiques intermédiaires qui facilitent le transport de charges dans les films.

## Référence bibliographique

- [1] D. Gust, T. A. Moore, et A. L. Moore, « Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction », *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, n° 1, p. 40-48, janv. 2001.
- [2] R. A. Sheldon, Éd., *Metalloporphyrins in catalytic oxidations*. New York: M. Dekker, 1994.
- [3] J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, et W. A. Little, « Synthetic, electrochemical, optical, and conductivity studies of coordination polymers of iron, ruthenium, and osmium octaethylporphyrin », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, n° 15, p. 4606-4614, juill. 1987.
- [4] V. Marvaud et J. P. Launay, « Control of intramolecular electron transfer by protonation: oligomers of ruthenium porphyrins bridged by 4,4'-azopyridine », *Inorganic Chemistry*, vol. 32, n° 8, p. 1376-1382, avr. 1993.
- [5] K. A. Macor et T. G. Spiro, « Porphyrin electrode films prepared by electrooxidation of metalloprotoporphyrins », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, n° 17, p. 5601-5607, août 1983.
- [6] A. Bettelheim, B. A. White, S. A. Raybuck, et R. W. Murray, « Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins », *Inorg. Chem.*, vol. 26, n° 7, p. 1009-1017, avr. 1987.
- [7] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, et A. Osuka, « Completely Regioselective Synthesis of Directly Linked meso,meso and meso, $\beta$  Porphyrin Dimers by One-Pot Electrochemical Oxidation of Metalloporphyrins », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, n° 1-2, p. 176-179, janv. 1999.
- [8] L. Ruhlmann et A. Giraudeau, « A First Series of Dimeric Porphyrins Electrochemically Linked with Diphosphonium Bridges », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2001, n° 3, p. 659-668, mars 2001.
- [9] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, et M. Gross, « Electrosynthesis and Characterization of Symmetrical and Unsymmetrical Linear Porphyrin Dimers and Their Precursor Monomers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 12, p. 2969-2979, janv. 1996.
- [10] Y. Xia, D. Schaming, R. Farha, M. Goldmann, et L. Ruhlmann, « Bis-porphyrin copolymers covalently linked by pyridinium spacers obtained by electropolymerization from  $\beta$ -octaethylporphyrins and pyridyl-substituted porphyrins », *New Journal of Chemistry*, vol. 36, n° 3, p. 588-596, 2012.
- [11] J. Hao, A. Giraudeau, Z. Ping, et L. Ruhlmann, « Supramolecular Assemblies Obtained by Large Counteranion Incorporation in a Well-Oriented Polycationic Copolymer », *Langmuir*, vol. 24, n° 5, p. 1600-1603, mars 2008.
- [12] « meso, meso-Linked Porphyrin Arrays - Osuka - 1997 - Angewandte Chemie International Edition in English - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.199701351>. [Consulté le: 10-juin-2019].
- [13] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, et D. Kim, « Extremely Long, Discrete meso – meso-Coupled Porphyrin Arrays », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, n° 8, p. 1458-1462, avr. 2000.
- [14] N. Yoshida, N. Aratani, et A. Osuka, « Poly(zinc(ii)-5,15-porphyrinylene) from silver(i)-promoted oxidation of zinc(ii)-5,15-diarylporphyrins », *Chemical Communications*, n° 3, p. 197-198, 2000.

- [15] N. Aratani *et al.*, « Giantmeso-meso-Linked Porphyrin Arrays of Micrometer Molecular Length and Their Fabrication », *Chemistry - A European Journal*, vol. 11, n° 11, p. 3389-3404, mai 2005.
- [16] L. E. Kahef, M. Gross, et A. Giraudeau, «  $\beta$ -Substitutions on meso-tetraphenylporphyrin by direct electrochemical oxidation in the presence of nucleophiles », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 14, p. 963-963, janv. 1989.
- [17] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, et J.-H. Fuhrhop, « A Polycationic Zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen Wire », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 28, p. 6664-6667, juill. 1999.
- [18] L. Ruhlmann, J. Hao, Z. Ping, et A. Giraudeau, « Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 621, n° 1, p. 22-30, sept. 2008.
- [19] Y. Leroux, D. Schaming, L. Ruhlmann, et P. Hapiot, « SECM Investigations of Immobilized Porphyrins Films », *Langmuir*, vol. 26, n° 18, p. 14983-14989, sept. 2010.
- [20] A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann, et L. Ruhlmann, « A simple way for the electropolymerization of porphyrins », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 638, n° 1, p. 70-75, janv. 2010.
- [21] Z. Huo *et al.*, « Alternating electro-copolymerization of zinc- $\beta$ -octaethylporphyrin with a flexible bipyridinium », *Electrochimica Acta*, vol. 122, p. 108-117, mars 2014.
- [22] L. Ruhlmann, M. Gross, et A. Giraudeau, « Bisporphyrins with Bischlorin Features Obtained by Direct Anodic Coupling of Porphyrins », *Chem. Eur. J.*, vol. 9, n° 20, p. 5085-5096, oct. 2003.
- [23] Z. Huo *et al.*, « Copolymeric films obtained by electropolymerization of porphyrins and dipyrityl-spacers including Dawson-type polyoxometalates », *J Solid State Electrochem*, vol. 19, n° 9, p. 2611-2621, sept. 2015.
- [24] D. Schaming *et al.*, « Oxidation of Porphyrins in the Presence of Nucleophiles: From the Synthesis of Multisubstituted Porphyrins to the Electropolymerization of the Macrocycles », in *Electropolymerization*, E. Schab-Balcerzak, Éd. InTech, 2011.
- [25] L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, et A. Giraudeau, « An Electrosynthetic Path toward Pentaporphyrins », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 64, n° 4, p. 1352-1355, févr. 1999.
- [26] A. Giraudeau, S. Lobstein, L. Ruhlmann, D. Melamed, K. M. Barkigia, et J. Fajer, « Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrrolyl- $\beta$ -octaethylporphyrin », *J. Porphyrins Phthalocyanines*, vol. 05, n° 11, p. 793-797, nov. 2001.
- [27] D. Schaming *et al.*, « Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 28, p. 10454-10463, déc. 2011.
- [28] A. K. D. Dime, C. H. Devillers, H. Cattley, B. Habermeyer, et D. Lucas, « Control over the oxidative reactivity of metalloporphyrins. Efficient electrosynthesis of meso,meso-linked zinc porphyrin dimer », *Dalton Trans.*, vol. 41, n° 3, p. 929-936, 2012.
- [29] T. Ogawa, T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Ono, N. Yoshida, et A. Osukua, « One-pot electrochemical formation of meso,meso-linked porphyrin arrays », *Chemical Communications*, n° 3, p. 337-338, 1998.

- [30] J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. C. Fettinger, et J. A. Ibers, « Synthesis and characterization of quinone-substituted octaalkyl porphyrin monomers and dimers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, n° 25, p. 9310-9329, déc. 1990.

## CHAPITRE IV

---

HYBRIDE POLY-CIS- $H_2PH_2PY_2P$ -ZNOEP / PREYSSLER  
POM@MNPS POUR LA GÉNÉRATION DE  
PHOTOCURANT

## Table des matières

1. Introduction .....	125
2. Formation de quatre films poly-ZnOEP-(Trans, Tris et Tétra, Cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P).....	127
2.1.Electropolymérisation des films.....	128
2.2. Caractérisation des films .....	132
2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères. ....	132
2.2.2. Analyse quantitative des dépôts de copolymère .....	136
3. Application à la génération d'un photocurant : .....	140
3.1. Influence du nombre de scans sur le photocurant .....	141
4. Diagramme d'énergie : .....	144
5. Conclusion :.....	146
Références Bibliographiques.....	148

### Liste les figures

<b>Fig. 1:</b> Représentation schématique de la préparation de poly-Cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P-ZnOEP ; a partir de ZnOEP et des pyridines substituées sur la porphyrine. ....	128
<b>Fig. 2:</b> Voltamogrammes cycliques enregistrés pendant 25 scans itératifs dans une solution de ZnOEP (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> CN (8/2) en présence de A) Cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P B) Trans- H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P C) Tris-H <sub>2</sub> PhPy <sub>3</sub> P D) Tetra-H <sub>2</sub> Py <sub>4</sub> P (0,25 mmol L <sup>-1</sup> ) et de TBAPF <sub>6</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> ). WE : ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . V = 0,1 V s <sup>-1</sup> . ....	129
<b>Fig. 3:</b> Illustration du mécanisme E <sub>1</sub> C <sub>N</sub> E <sub>2</sub> C <sub>B</sub> pour ZnOEP avec Cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P .....	130
<b>Fig. 4:</b> Voltamogrammes cycliques des électrodes ITO modifiées avec des copolymères obtenus après 25 scans itératifs :( ) poly-cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P-ZnOEP, ( ) poly-trans- H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P-ZnOEP, .....	136
<b>Fig. 5:</b> Spectres UV-vis de A) Poly-Cis-H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P B) Poly-Trans- H <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P .....	137
<b>Fig. 6:</b> Spectre d'absorption UV-visible normalisé du ZnOEP (ligne pointillée rouge), et du Cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P (ligne pointillée bleue) dans 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> et d'une électrode ITO modifiée par le poly-Cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP (ligne continue noire). (figure d'après la réf [30])......	138
<b>Fig 7:</b> A) Voltammogrammes cycliques consécutifs (15 premiers balayages) et mesures électrochimiques de microbalances à quartz pour les 15 premiers balayages pendant l'électropolymérisation de 0,25mmol L <sup>-1</sup> ZnOEP avec 0,25 mmol L <sup>-1</sup> cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P dans CH <sub>3</sub> CN/1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol L <sup>-1</sup> TBAPF <sub>6</sub> . Electrode de travail : ITO (A = 0,2 cm <sup>2</sup> ) déposé sur un cristal de quartz de 9,08 MHz de type AT. v = 100 mV s <sup>-1</sup> . B) Variation de masse (Δm) calculée à partir de l'équation de Sauerbrey en fonction du nombre de balayages n. ....	139
<b>Fig. 8:</b> Cartes de topographie AFM enregistrées pour le poly-Cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP (dépôt des copolymères sur +1.90 V/ECS, 40scans). ....	139
<b>Fig. 9:</b> Caractéristiques de densité-tension photocurant de:.....	140
<b>Fig. 10:</b> Voltamétrie cyclique de A) poly-Cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP, B) poly-trans-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP, C) poly-tris-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP, D) poly-tétra-H <sub>2</sub> Py <sub>4</sub> P-ZnOEP dans l'acétonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> à 5 scans et v = 2 mV/s sous et sans illumination. ....	141
<b>Fig. 11:</b> Photocourants de A) poly-Cis-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP B) poly-Trans-H <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP C) poly-Tris-H <sub>2</sub> Py <sub>3</sub> Ph <sub>2</sub> P-ZnOEP D) poly-Tétra-H <sub>2</sub> Py <sub>4</sub> P-ZnOEP sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de λ > 385 nm). dans une solution d'acetonitrile contenant I <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5 mmol L <sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Potentiel BIAS : 0,2 V/ECS en fonction de l'épaisseur du film. ....	142
<b>Fig. 12:</b> Photocourants du copolymère Cis-Ph <sub>2</sub> Py <sub>2</sub> P après incorporation de P <sub>5</sub> W <sub>30</sub> @M (M= Ag, Au) en fonction du temps de trempage (A et C avec l'Au) et (B et D avec l'Ag)(a refaire la courbe attention au photocurant) .....	143
<b>Fig. 13:</b> Diagramme des niveaux d'énergie illustrant le processus de transfert d'électrons. ....	145
<b>Fig. 14:</b> Représentation schématique du processus de génération de photocurant sur une .....	146

## **1. Introduction**

Les porphyrines et les matériaux contenant de la porphyrine sont parmi les chromophores les plus étudiés, non seulement en raison de leurs rôles de photosensibilisateurs biologiques, de centres redox et de supports d'oxygène, mais aussi en raison de leurs propriétés chimiques attrayantes et de leurs applications technologiques potentielles. En particulier, la réalisation de polymères de porphyrine est utilisée dans des applications telles que les cellules de transformation de l'énergie solaire, les capteurs potentiométriques ou ampérométriques, les catalyseurs, la biomédecine, les appareils électroniques et la photonique [1]–[6].

Différentes voies permettant la formation de polymères de porphyrine ont déjà été décrites dans la littérature. Parmi eux, les stratégies les plus développées correspondent à la formation de la coordination et des polymères covalents.

Une première méthode générale pour obtenir des polymères de métalloporphyrines est l'utilisation de ligands de pontage qui peuvent coordonner le centre de métal. Par exemple, de tels polymères de coordination ont été obtenus par la coordination de ligands azotés avec des porphyrines de ruthénium, d'osmium ou de fer [7], [8].

En ce qui concerne les polymères covalents, ils peuvent être principalement obtenus par voie chimique classique ou d'une manière électrochimique. Par exemple, plusieurs rapports ont exposé la possibilité d'obtenir une polymérisation directe des porphyrines via un couplage méso-méso. En effet, Osuka et col. [8], [9] ont proposé une méthode basée sur l'oxydation chimique des diarylporphyrines de zinc en utilisant  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{PF}_6$  comme oxydant. En outre, un polymère couplé méso-méso similaire; a également été récemment obtenu par électrooxydation de la porphyrine de magnésium à un potentiel correspondant à la première oxydation du macrocycle [10]. Cependant, plus actuellement, la formation de polymères covalents repose sur l'utilisation de porphyrines avec des substituants polymérisables attachés sur la périphérie de l'anneau. Par exemple, la polymérisation des porphyrines amino, pyrrole ou thiophène substituées a été obtenue par voie chimique classique [5], [11] ou par processus électrochimique [3], [11]–[13].

Dans ce contexte, nous avons développé dans les travaux précédents une méthodologie originale pour l'électropolymérisation des porphyrines, basée sur les attaques nucléophiles des composés di-pyridylés directement sur les données électrogénérées de la  $\beta$ -

octaéthylporphyrine (OEP) [14], [15]. En effet, les composés ayant des groupes pyridyles en deux groupes présentent deux sites nucléophiles accessibles qui peuvent à la fois réagir avec des anneaux de porphyrine électrooxydés en position méso. Une étude détaillée a été réalisée en utilisant la 4,4'-bipyridine comme espaceur. Cette méthodologie a également été étendue à l'utilisation d'autres espaceurs dérivés de pyridine, où les liaisons organiques entre les deux groupes pyridyle ont été modifiées en fonction de leurs propriétés spécifiques: (rigides ou non, longues ou courtes), avec des liaisons p conjuguées ou des liaisons successives. Ce nouveau moyen d'électropolymérisation facile ouvre également des voies de synthèse originales pour l'élaboration de nouveaux matériaux fonctionnels. A titre d'exemple, il a été possible d'obtenir des copolymères organiques et inorganiques hybrides originaux en utilisant un composé inorganique (tel que le polyoxométallate) fonctionnalisé par des groupes pyridyle en deux parties [16]. De tels copolymères de porphyrine-polyoxométallate ont présenté des propriétés photocatalytiques intéressantes.

La conversion photoélectrique à l'aide de molécules de colorant est une technique photochimique importante pour le développement de cellules solaires, dans laquelle la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique est obtenue.

Les nanoparticules métalliques (MNP) ont émergé comme un nouveau type de composés qui a attiré une attention intense en raison de ses propriétés optiques, électroniques, catalytiques et magnétiques uniques [17]–[19]. Significativement, la résonance de plasmon de surface localisée (LSPR) qui se produit à la surface du métal en argent (ou en or) a considérablement amélioré l'excitation électronique des molécules ancrées en surface et la génération du support de charge [20], [21]. Cependant, les MNP purs sont instables et se rassemblent facilement [19], ce qui limite leur utilité dans l'industrie du catalyseur. Dans ce travail, une stratégie plus facile pour obtenir des M@NP stables (M = Ag ou Au) consiste à l'utilisation de polyoxométallates (POM) pour obtenir diverses clusters nanoparticules  $P_5W_{30}$  @ MNP [22] lorsque ces POM de type Preyssler par exemple ( $K_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ ) ( $P_5W_{30}$ ) jouent un double rôle, en tant qu'agents réducteurs et qu'anions stabilisants (tensioactifs).

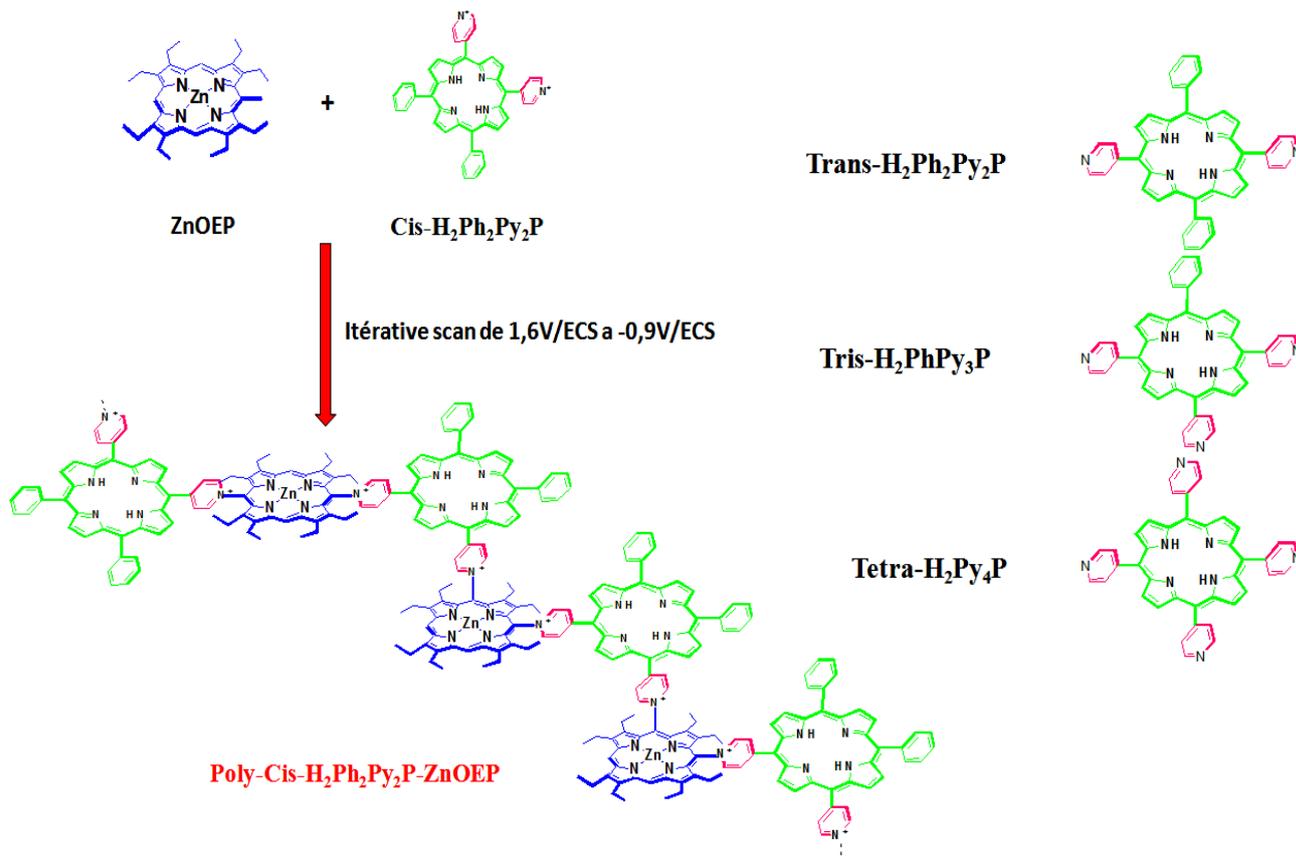
Pour augmenter l'efficacité de conversion de l'énergie photonique en énergie électrique, nous avons introduit des nanoparticules  $P_5W_{30}$  @ MNP (M = Ag, Au) sur la surface du copolymère bis-porphyrine afin de promouvoir d'avantage l'efficacité de la génération de photocourants. Il convient de souligner que les copolymères de bis-porphyrine contiennent une base libre de porphyrine (5,10-dipyridyl-15,20-diphényl-porphyrine appelée

Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P) et une métalloporphyrine ( ZnOEP) susceptibles d'obtenir une absorption plus large de la lumière visible (figure 1).

Dans ce chapitre, nous avons également étudié de manière approfondie la modification des propriétés optiques et rédox du film poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP après l'incorporation des nanoparticules P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> @ MNP (M = Ag Au et Pt). Outre la voltamétrie cyclique, la microbalance à quartz, la spectroscopie à impédance électrochimique et la microscopie à force atomique habituellement utilisées par notre équipe; nous avons vérifié la modification des propriétés en utilisant la spectroscopie UV-vis, la microbalance électrochimique à quartz et les techniques électrochimiques. Les performances photovoltaïques de ce film de composition ont également été étudiées sous irradiation lumineuse visible.

## **2. Formation de quatre films poly-ZnOEP-(Trans, Tris et Tétra, Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P)**

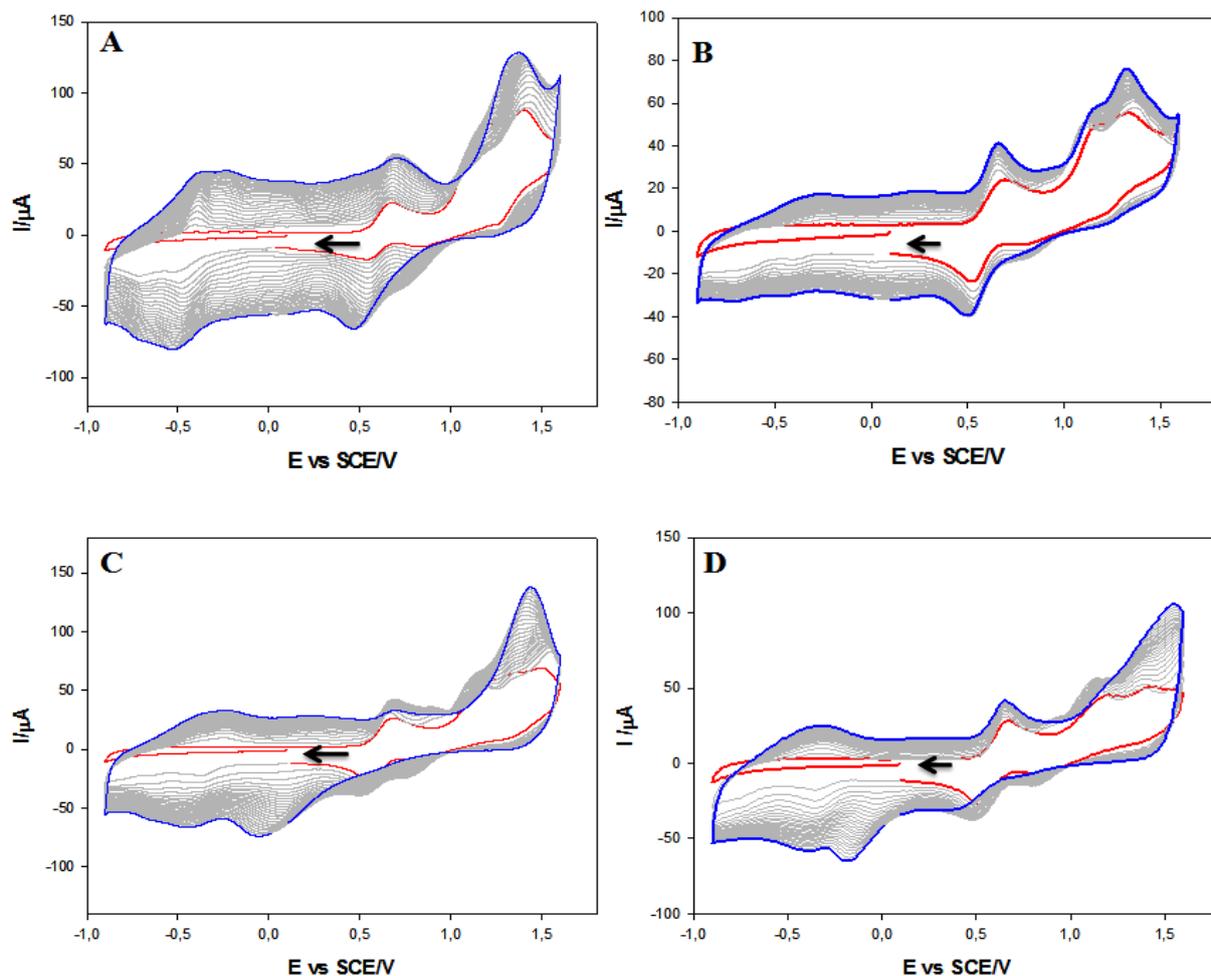
Dans le but d'identifier les principaux facteurs permettant d'améliorer l'efficacité de la génération des photocourants., nous avons élaboré des copolymères à base de ZnOEP avec des porphyrines fonctionnalisées par deux, trois et quatre groupes pyridyliques respectivement en positions méso (Cis, Trans-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P, Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P et Tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P) comme espaceurs par un procédé d'électropolymérisation (figure 1). Ensuite, les interactions électrostatiques entre P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> @ MNP (P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> = Preyssler type polyanion K<sub>14</sub>[NaP<sub>5</sub>W<sub>30</sub>O<sub>110</sub>]<sup>14-</sup>, M = Ag et Au) et le film cationique conduisent à la formation de films composites poly-Cis-Trans-Tris ou Tétra Porphyrine / P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> @ MNP.



**Fig. 1.** Représentation schématique de la préparation de poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP ; à partir de ZnOEP et des pyridines substituées sur la porphyrine.

## 2.1.Électropolymérisation des films

Les voltammogrammes cycliques enregistrés pendant l'électropolymérisation de Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P, Trans-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P, Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P et Tétrahydro-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P, en présence de ZnOEP montrent la croissance de plusieurs vagues dans la partie cathodique (figure 2). Lorsque le nombre de balayages augmente, l'intensité des pics augmente en indiquant la croissance du copolymère bis-porphyrine sur la surface des ITO nus. Pour les quatre copolymères, nous observons l'absence de leurs trois vagues pendant le premier cycle, qui n'apparaissent qu'après l'oxydation du ZnOEP. Le premier pic, autour de 0,0 et -0,2 V /ECS, correspond à la réduction de l'isoporphyrine qui se forme lors du processus d'électropolymérisation [14], [23]. Les deux autres vagues entre -0,2 et -0,8 V/ECS sont attribuées à la réduction des espaceurs de pyridinium qui sont formés entre chaque macrocycle du polymère.

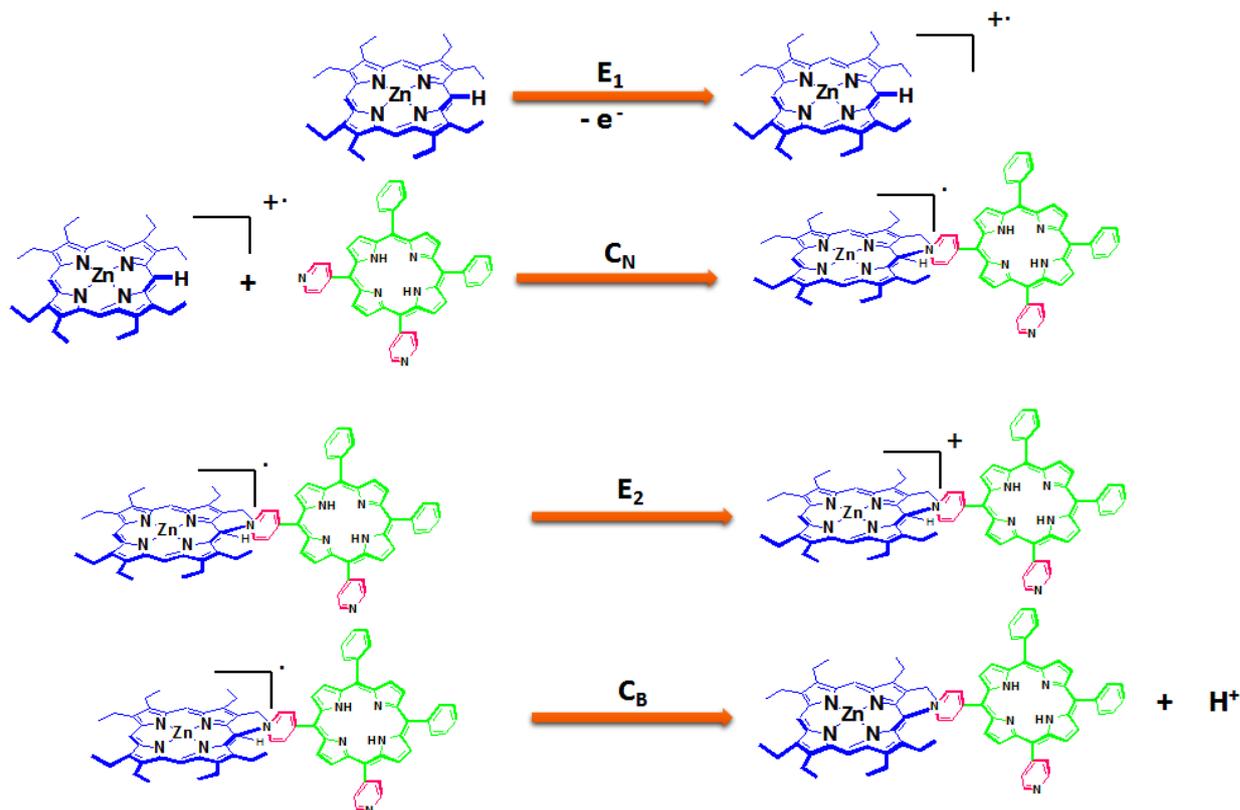


**Fig. 2.** Voltammogrammes cycliques enregistrés pendant 25 scans itératifs dans une solution de ZnOEP ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>CN (8/2) en présence de A) Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P B) Trans- H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P C) Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P D) Tetra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et de TBAPF<sub>6</sub> ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). WE : ITO. S =  $1 \text{ cm}^2$ . V =  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

Il est très remarquable que, l'intensité de la dernière vague d'électropolymérisation n'est pas la même sur les quatre voltammogrammes correspondants aux copolymères de bis-porphyrines différents et même dans les mêmes conditions, l'intensité la plus forte provient du poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, la plus petite au poly-Trans-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, le poly-Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P-ZnOEP et le poly-Tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP donnent une intensité de courant similaire intermédiaire indiquant une quantité différente de copolymère déposé sur l'ITO.

L'utilisation d'une porphyrine substituée par un groupe pyridyle pendulaire permet la formation d'un dimère de porphyrines en présence d'une β-octaéthylporphyrine de zinc électrooxydée (étape E<sub>1</sub>) par un procédé E<sub>1</sub>C<sub>N</sub>E<sub>2</sub>C<sub>B</sub> (figure 3) [24]. En effet, le groupe pyridyle peut attaquer en position méso du ZnOEP oxydé (étape C<sub>N</sub>), conduisant d'abord à la

formation d'une isoporphyrine. La deuxième étape d'oxydation (étape E<sub>2</sub>) permet la re-aromatisation du macrocycle ZnOEP via une réaction acide-base (étape C<sub>B</sub>), conduisant à la substitution du groupe pyridyle sur l'anneau ZnOEP, c'est-à-dire à la formation d'un dimère de porphyrines avec du pyridinium comme espace entre les deux macrocycles (figure 3).



**Fig. 3.** Illustration du mécanisme E<sub>1</sub>C<sub>N</sub>E<sub>2</sub>C<sub>B</sub> pour ZnOEP avec Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P

Ainsi, le même type de réaction devrait conduire à la formation d'oligomères et / ou de polymères de porphyrines si des macrocycles substitués par deux (ou plus) groupes pyridyles pendants sont utilisés. En effet, les deux pyridyles peuvent attaquer différents macrocycles ZnOEP oxydés. En outre, plusieurs attaques peuvent se produire sur un macrocycle ZnOEP, car les quatre positions méso 5, 10, 15 et 20 sont libres (figure 1).

Pour cela, nous avons utilisé des dipyridyl diphénylporphyrines (H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P) comme macrocycles substitués par des dipyridyles.

Cela a donné lieu à une augmentation progressive du courant au cours des scans itératifs, ce qui montre la formation d'un polymère conducteur revêtant l'électrode. Selon nos

études précédentes, cette polymérisation peut être décrite par un mécanisme E(EC<sub>N</sub>EC<sub>B</sub>)<sub>n</sub>E (figure 3) [14], [15]. En effet, la formation de la formulation du ZnOEP (deux étapes E) est nécessaire pour observer une électropolymérisation. Ainsi, un groupe pyridyle du macrocycle Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P peut réagir avec ZnOEP<sup>2+</sup> en position méso pour donner une isoporphyrine (étape C<sub>N</sub>). Par la suite, cette isoporphyrine peut être à nouveau oxydée (étape E). Enfin, le proton de secours est perdu, conduisant à la ré-aromatisation du macrocycle (étape C<sub>B</sub>) et permettant la formation d'un dimère de porphyrines (ZnOEP--Py<sup>+</sup>-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-Py dans ce cas). Pour rappel, une isoporphyrine correspond à une porphyrine dont l'aromaticité est rompue en raison de la présence simultanée de deux substituants (un pyridinium et un proton dans notre cas) sur le même méso-carbone.

On peut également souligner que même si les anneaux H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P sont oxydés pendant les scans itératifs, aucune substitution dans les positions β de ces macrocycles par des groupes pyridyles d'autres macrocycles H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P ne pourrait se produire. En effet, la cinétique d'une substitution nucléophile dans la position β est probablement trop lente par rapport à la cinétique d'une opération en position méso. Une explication simple peut être proposée puisque la densité de charge aux positions β est beaucoup plus petite que celle des positions méso [25], [26]. En outre, Rachlewicz et Latos-Grazynski et coll. [27] ont montré que les tétraphénylporphyrines oxydées réagissent avec la pyridine pour former des porphyrines méso-5-isotétraphénylperphyrines et bipyridinium substituées qui ont suggéré que la méso-isoporphyrine est un produit intermédiaire de la réaction de la substitution β. L'intermédiaire d'isoporphyrine au zinc (II) était également décrit par Dolphin et coll [28].

Ainsi, cette réactivité montre que le groupe pyridyle peut attaquer à la fois les positions méso et β de l'anneau, mais en raison de la répartition de la densité de charge, il préfère d'abord l'attaque en position méso. Ensuite, une deuxième attaque nucléophile en position β (en concomitance avec la libération du groupe pyridinium en position méso) conduit à des porphyrines à substitution β -pyridinium [29]. Ainsi, dans le cas de l'électropolymérisation en présence de ZnOEP une attaque concurrentielle en position méso sur le ZnOEP et les macrocycles H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P a lieu. Cependant, l'attaque nucléophile aux positions méso est préférée sur les macrocycles ZnOEP en raison d'un accès sévèrement restreint à H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P en raison de la présence des groupes phényles, encore plus dans le cas de la formation d'oligomères et de polymères, rendant cette attaque nucléophile moins favorable.

En outre, les groupes phényles des macrocycles H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P étant des groupes abandonnés, une deuxième attaque nucléophile en position  $\beta$  doit être accomplie pour avoir finalement les substitutions  $\beta$ , ce qui est probablement impossible dans nos conditions expérimentales. En effet, le taux des balayages itératifs est trop rapide pour laisser suffisamment du temps aux substitutions  $\beta$ . Ainsi, les attaques nucléophiles aux positions méso-substituables de ZnOEP seraient préférées. Par conséquent, l'électropolymérisation de H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P elle-même est très difficile et peut-être même impossible.

## 2.2. Caractérisation des films

### 2.2.1. Voltammétrie cyclique des copolymères.

Afin d'avoir une caractérisation électrochimique de ces copolymères, après 25 scans itératifs, les électrodes revêtues ont été retirées de la cellule électrochimique, lavées avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (pour éliminer le sel de fond et les macrocycles faiblement adsorbés et utilisées comme électrodes de travail) dans de nouvelles solutions électrolytiques contenant uniquement le solvant et l'électrolyte support.

La forme des vagues est caractéristique d'un processus où les espèces impliquées ne diffusent pas vers l'électrode (espèces non diffusives). Comme précédemment observé, trois ondes apparaissent dans la partie cathodique. La première, autour de 0,0 V / ECS, correspond à la réduction de l'isoporphyrine, les deux autres vagues bien distinctes, observées entre 0,2 et 0,7 V / ECS sont attribuées à la réduction des entretoises de pyridinium. En effet, si tous les pyridiniums ne sont pas réduits au même potentiel alors qu'ils semblent être chimiquement équivalents, cela signifie que les pyridiniums substitués aux mêmes macrocycles sont en interaction mutuelle. Des études électrochimiques de ces copolymères nous ont permis de montrer que les couplages entre pyridiniums ne se produisent que lorsqu'ils sont substitués sur les mêmes cycles H<sub>2</sub>Ph<sub>(4-x)</sub>P (x = 2, 3 ou 4), mais pas lorsqu'ils sont substitués sur les mêmes macrocycles de ZnOEP [30].

Selon les travaux antérieurs de Ruhlmann et coll. concernant la substitution des pyridiniums aux macrocycles de ZnOEP, une telle interaction mutuelle entre deux pyridiniums est observée dans le cas des substitutions Cis (substitutions en position méso 5 et 10), conduisant bien à deux étapes successives de réduction au lieu de seulement une [14]. En revanche, lorsque les deux groupes pyridinium sont substitués en positions Trans (5 et 15 méso-positions), les réductions des deux pyridiniums sont simultanées.

Si l'on suppose que, dans le cas de nos deux copolymères, les deux vagues dans la partie cathodique sont dues aux couplages entre les pyridiniums sur les mêmes anneaux de ZnOEP et notant que ces deux vagues ont presque la même intensité, il sera simple de conclure que seulement deux substitutions se produisent sur chaque macrocycle ZnOEP dans la chaîne polymérique et que ces deux substitutions doivent être effectuées en position Cis (position méso 5 et 10). Afin de valider cette première hypothèse concernant les substitutions de la position Cis sur les macrocycles de ZnOEP (se produisant lorsque des isomères Cis et Trans de H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P sont utilisés), un copolymère similaire a également été préparé en utilisant la 5,15-dichloro-octaéthylporphyrine (ZnOEP (Cl)<sub>2</sub>), au lieu de ZnOEP. Dans ce cas, deux des quatre positions méso du macrocycle sont «protégées» par des groupes chlorures (substitués en position Trans sur l'anneau ZnOEP). En conséquence, seul un copolymère linéaire peut être obtenu [31], dans lequel les espaceurs de pyridinium à l'intérieur de la chaîne polymère sont nécessairement dans des positions Trans présente le voltamogramme cyclique correspondant à ce copolymère linéaire mesuré dans une nouvelle solution électrolytique contenant uniquement le solvant et l'électrolyte support. Deux vagues affectées à la réduction des entretoises de pyridinium sont encore observées dans ce cas. On devrait s'attendre à une seule étape dans le cas de substitutions de pyridiniums en positions Trans sur un cycle ZnOEP. En effet, un manque d'interactions entre les trans pyridiniums doit être observé conduisant à une seule vague de deux électrons pour la réduction des deux pyridiniums. Par conséquent, il semble que les couplages observés entre les pyridinium dans ces copolymères ne soient pas dus à des pyridiniums substitués en position Cis sur les mêmes macrocycles ZnOEP, même si ce type d'interaction a été largement observé dans le cas du ZnOEP substitué par des pyridiniums (5,10-ZnOEP (py)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 5,10-ZnOEP (bipy)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 5,10,15,20-ZnOEP (py)<sub>4</sub><sup>4+</sup>) [32].

Ce phénomène n'est généralement pas observé dans le cas des oligomères [33] ou des polymères de porphyrines [15], [23]. Cela peut être expliqué de manière provisoire par un changement très important de la déformation des anneaux de ZnOEP lorsque les substitutions sur les macrocycles sont trop nombreuses. En conséquence, la non-planarité du macrocycle ZnOEP doit être très différente et particulièrement moins flexible lorsqu'elle est piégée dans les copolymères par rapport au macrocycle monomère substitué par un pyridinium où le processus dynamique d'inversion des macrocycles entre les conformations non planaires doit être présent et fonction de la température.

En fait, il semble que la présence de deux vagues successives d'un électron pour la réduction des pyridiniums dans le cas du poly-Trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP(Cl)<sub>2</sub> montre un couplage inattendu entre les pyridiniums des monomères en solution. Par conséquent, la deuxième hypothèse basée sur la présence d'accouplements entre des pyridiniums substitués sur les mêmes cycles H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P semble plus appropriée en supposant un manque d'interaction avec le cycle ZnOEP. Ainsi, dans ce cas, les deux vagues affectées aux réductions successives d'un électron des entretoises de pyridinium observées à la fois pour les poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP et les copolymères poly-cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (obtenus à partir du Cis- et du Trans- des macrocycles H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P, respectivement) indiquent des interactions existantes à la fois pour des substitutions en positions Cis et Trans sur les mêmes macrocycles H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P.

Cet aspect a été initialement étudié par Evans [34], puis par Savéant [35], [36], par Amatore [37], [38] et plus récemment par Santi et coll. [39] pour les systèmes monomères en solution où les changements conformationnels jouent un rôle majeur dans ces phénomènes, ainsi que la réorganisation des solvants, la nature de l'électrolyte support, la conjugaison et bien sûr les interactions électrostatiques (plus particulièrement dans le cas des polymères). Il n'est donc pas surprenant d'observer différents comportements dans les copolymères obtenus par rapport aux espèces de monomères dissoutes en solution. Ainsi, dans le cas du poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP(Cl)<sub>2</sub>, des poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP et du poly-cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (symbolisé (Py<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-Py<sup>+</sup>-ZnOEP)<sub>n</sub>), les deux vagues successives réversibles monoélectroniques observées indique un effet électrostatique, ce qui reflète le fait qu'il est plus difficile d'insérer un électron dans le système radicalaire d'ion pyridinium ((Py<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-Py<sup>+</sup>-ZnOEP)<sub>n</sub>) que de réduire les espèces di-cationiques de départ (Py<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-Py<sup>+</sup>-ZnOEP)<sub>n</sub>.

Afin de moduler l'encombrement stérique des copolymères, on a également utilisé des porphyrines portant trois et quatre groupes pyridyles pendants, à savoir la 5, 10,15-tripyrindyl-20-phénylporphyrine (H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP) et la 5, 10,15,20-tetrapyrindylporphyrine (H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P). Comme on l'a vu précédemment, l'évolution des voltamogrammes cycliques caractérise la formation de polymères qui recouvrent les électrodes.

Les (figures 4A et B courbe verte et jaune) présentent les voltamogrammes cycliques obtenus à la fin de l'électropolymérisation de ces deux copolymères, après avoir plongé les électrodes ITO dans de nouvelles solutions contenant uniquement le solvant et l'électrolyte support. Dans le cas du polymère obtenu à partir du cycle H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP, trois vagues sont observées dans la partie cathodique, la première autour de 0,0 V / ECS correspondant à la

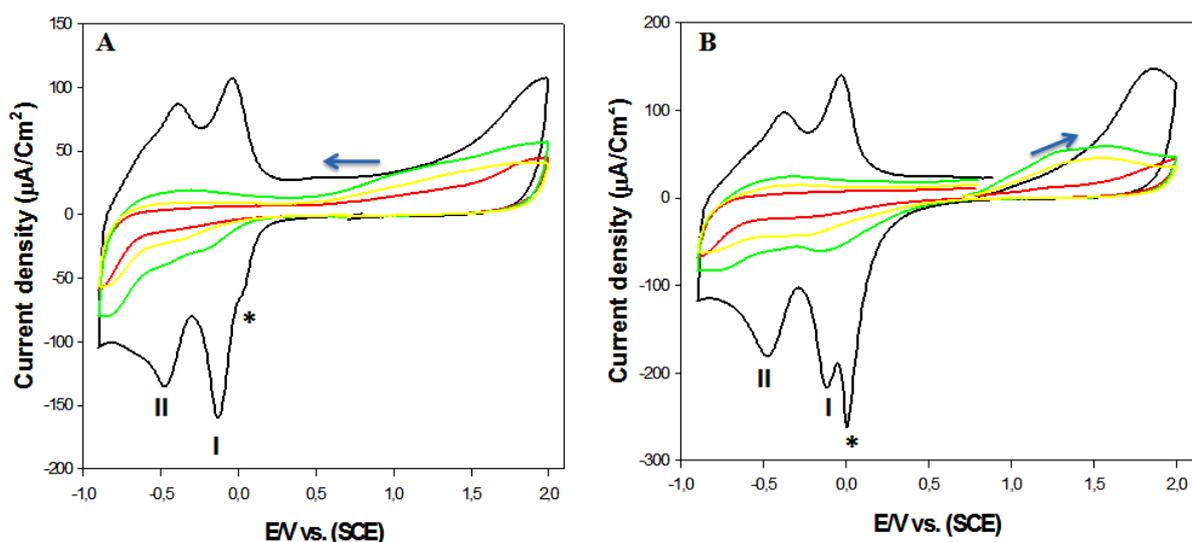
réduction de l'isoporphyrine et les deux autres entre 0,2 et 0,7 V / ECS, attribués une fois encore à la réduction des entretoises de pyridinium. En ce qui concerne l'intensité des deux vagues attribuées aux pyridiniums, la première autour de 0,4 V / ECS correspond au transfert de deux électrons par H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP tandis que la seconde autour de 0,6 V / ECS correspond au transfert d'un électron par H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP. Par conséquent, le voltamogramme est compatible avec les substitutions des trois groupes pyridyles pendants des macrocycles H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP. La vague à deux électrons devrait être en fait deux pics successifs monoélectroniques avec une différence de potentiels inférieure à 60 mV. Enfin, dans le cas du polymère obtenu à partir du cycle H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P (courbe jeune sur la même figure), on observe deux vagues successives à deux électrons affectées à la réduction des entretoises de pyridinium.

Les vagues correspondantes à la réduction des isoporphyrines méritent également une attention particulière des pics\*. En effet, en ce qui concerne les voltamogrammes cycliques enregistrés lors de l'électropolymérisation des quatre copolymères (figure 4), on observe une diminution progressive de l'intensité du pic\* allant du composé Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P au Trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P en passant par les intermédiaires H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP et H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P. On peut également noter que dans le cas du Cis, le pic de l'isoporphyrine est si important qu'il masque complètement les ondes de réduction de pyridinium après plusieurs scans. On peut attribuer cette augmentation de l'intensité à l'encombrement stérique qui empêche l'allongement des copolymères obtenus. En effet, l'entrave stérique des copolymères augmente naturellement lorsque le nombre de groupes pyridyles pendants sur les macrocycles augmente, d'où plus d'isoporphyrines peuvent être formées. Néanmoins, cette augmentation du nombre de substitutions avec le nombre de groupes pyridyles conduit à une augmentation de la déformation des macrocycles dans les copolymères, ce qui devrait conduire à un réarrangement plus difficile des anneaux, c'est-à-dire une accumulation d'isoporphyrines près de l'électrode. Pour les voltamogrammes cycliques enregistrés à la fin de l'électropolymérisation après avoir remplacé les électrodes ITO dans les nouvelles solutions électrolytiques (figure 4), les pics de réduction de l'isoporphyrine persistent mais diminuent d'intensité, en raison d'une mauvaise stabilité des isoporphyrines.

Après l'électropolymérisation, même après plusieurs semaines, la vague correspondant à la réduction de l'isoporphyrine ne disparaît pas complètement, mais une diminution de l'intensité du courant de crête a été observée montrant une bonne stabilité de telles isoporphyrines à l'intérieur du copolymère par rapport au monomère d'isoporphyrine.

Après cette description du comportement cathodique, nous nous sommes orientés vers la partie anodique, correspondant aux vagues d'oxydation des macrocycles. Au cours des balayages itératifs, ces signaux d'oxydation se déplacent progressivement de manière anodique à mesure que le revêtement de l'électrode progresse (figure 4). Cela est dû au caractère de retrait d'électrons des entretoises de pyridinium sur les macrocycles.

En effet, le nombre de pyridinium à charge positive dans les copolymères augmente avec le nombre de cycles, conduisant progressivement à une augmentation de la difficulté d'oxydation des macrocycles, du fait qu'à la fin de l'électropolymérisation, lorsque les électrodes ITO sont utilisées comme électrodes de travail dans de nouvelles solutions électrolytiques, les potentiels des premières vagues d'oxydation de chaque macrocycle dans les films déposés sont significativement décalés par rapport aux vagues d'oxydation de ces mêmes porphyrines libres.

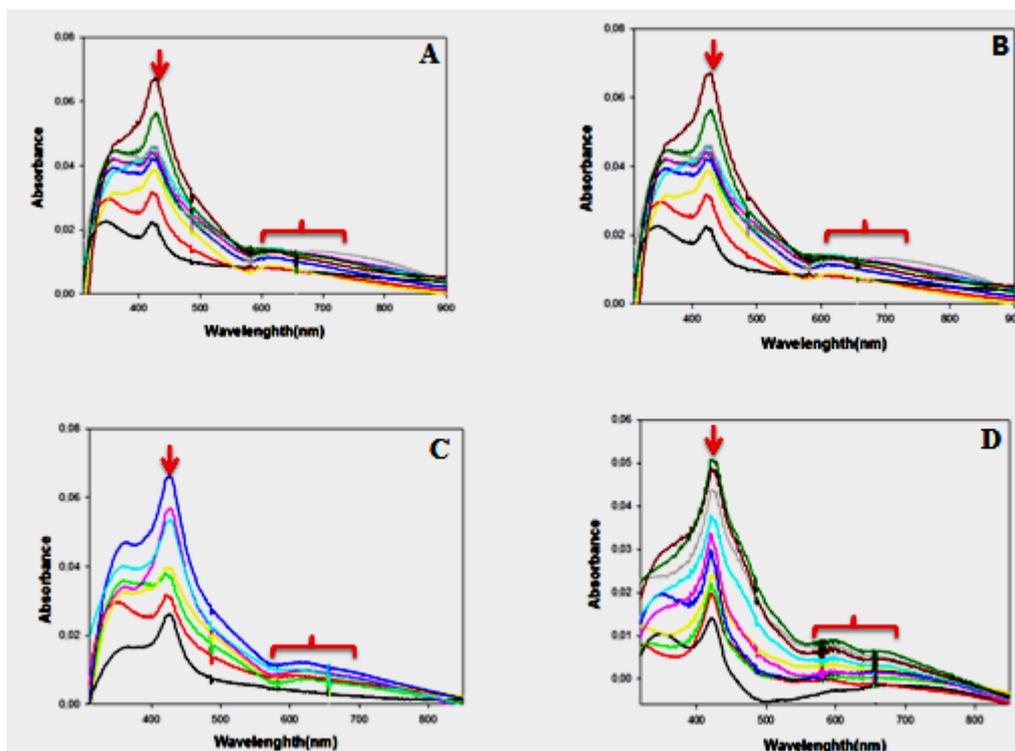


**Fig. 4.** Voltammogrammes cycliques des électrodes ITO modifiées avec des copolymères obtenus après 25 scans itératifs : (—) poly-cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, (—) poly-trans- H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, (—) poly-tris- H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P-ZnOEP (Cl) 2, (—) poly-Tetra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP dans : CH<sub>3</sub>CN / 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2: 8), TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M avec une vitesse de balayage : 200 mV s<sup>-1</sup> (A sens de balayage réduction et B sens de balayage oxydation).

## 2.2.2. Analyse quantitative des dépôts de copolymère

### 2.2.2.1. UV-vis

Les spectres UV-visibles des quatre copolymères sur les électrodes ITO présentent des comportements presque similaires qui se manifestent par la grande bande d'absorption de Soret au voisinage de 400nm et une série de bandes Q à partir de 570nm (figure 5).

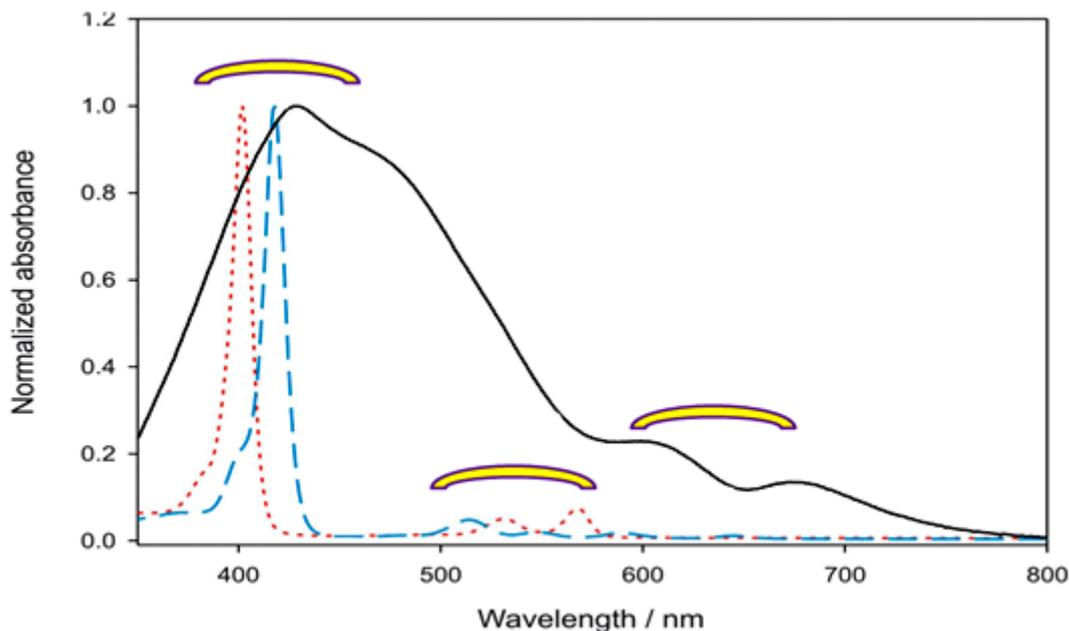


**Fig. 5.** Spectres UV-vis de A) Poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P B) Poly-Trans- H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P C) Poly-Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P D) Poly-Tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P obtenus après n balayages itératifs (n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25,30 et 40) entre -1,9 V/ECS et + 1,60 V/ECS sur une électrode d'ITO.

Les copolymères ont également été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, les spectres présentent plus au moins la même allure avec des petits décalages des bandes Soret (438, 436, 433 et 433nm) et Q au voisinage de 600nm des quatre copolymères poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P, poly-Trans-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P, poly-Tris-H<sub>2</sub>PhPy<sub>3</sub>P et poly-Tetra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P respectivement (figure 5).

Notons que notre équipe est arrivée à comparer les spectres des deux monomères (Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P et ZnOEP) avec celle du copolymère. Un spectre typique enregistré sur une électrode ITO revêtue est représenté sur la figure 6. La bande de Soret des copolymères est divisée, en raison de la présence de deux types de macrocycles dans la chaîne polymérique. De plus, la bande de Soret de ZnOEP (rouge) est plus grande et décalée par rapport à celle du Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P (bleue). Cette évolution peut être interprétée par la théorie du couplage d'excitons impliquant des interactions intra-moléculaires entre les sous-unités de porphyrine dans le polymère [14], [15], [23]. Ces deux changements par rapport aux porphyrines libres peuvent également s'expliquer par une plus grande déformation des macrocycles dans les polymères en raison des nombreuses substitutions sur les anneaux porphyriniques [40].

En outre, le décalage de la bande de Soret par rapport au monomère correspondant résulte également de l'effet de retrait d'électrons des groupes pyridinium sur les macrocycles [14], [15], [29].

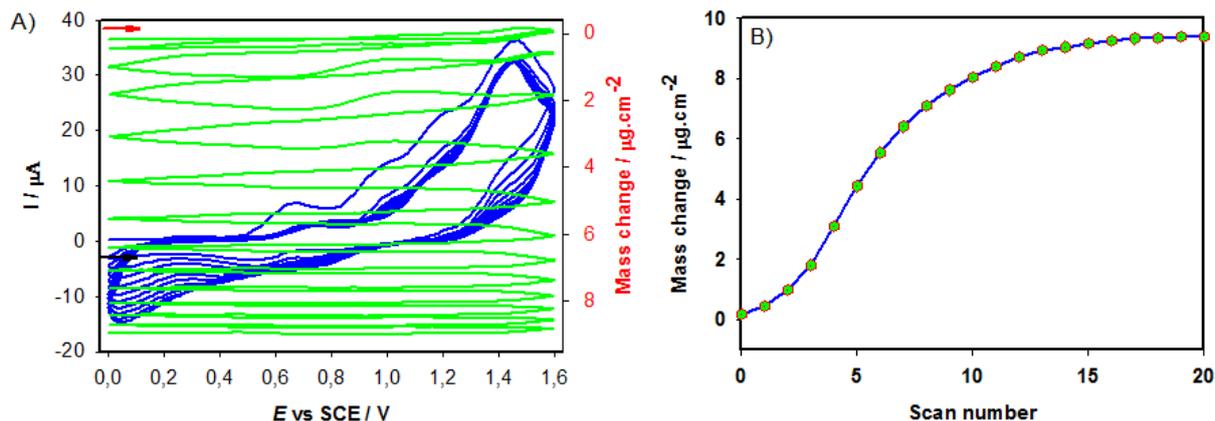


**Fig. 6.** Spectre d'absorption UV-visible normalisé du ZnOEP (ligne pointillée rouge), et du Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P (ligne pointillée bleue) dans 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> et d'une électrode ITO modifiée par le poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (ligne continue noire). (figure d'après la réf [30]).

#### 2.2.2.2. Analyse par EQCM

Le processus d'électrosynthèse du poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP entre 0,00 et +1,60 V/ECS a été contrôlé par EQCM. La figure 7 a révélé les voltampérogrammes cycliques enregistrés simultanément en fonction du changement de masse.

La fréquence de résonance du quartz ( $\Delta f$ ) diminue à chaque cycle, ce qui indique l'augmentation de masse du polymère pendant l'électrosynthèse. La figure 7A, montre qu'une diminution significative de la fréquence et par conséquent l'augmentation de la masse (calculée à partir de l'équation de Sauerbrey) s'est produite au-dessus du deuxième pic d'oxydation, c'est-à-dire que l'électropolymérisation a eu lieu lors de la formation d'un dication porphyrinique. La fréquence de résonance du quartz et donc la variation de masse ( $\Delta m$ ) présentent une variation quasi linéaire dans les dix premiers balayages puis se stabilisent indiquant la fin de l'électrodéposition (figure 7B). Dans la présente étude la masse de 9,4  $\mu\text{g cm}^{-2}$  correspondant à 25 scans de balayages itératifs.

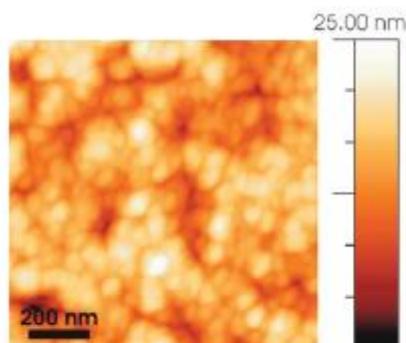


**Fig 7:** A) Voltammogrammes cycliques consécutifs (15 premiers balayages) et mesures électrochimiques de microbalances à quartz pour les 15 premiers balayages pendant l'électropolymérisation de 0,25mmol L<sup>-1</sup> ZnOEP avec 0,25 mmol L<sup>-1</sup> cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P dans CH<sub>3</sub>CN/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (2/8) en présence de 0,1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>. Electrode de travail : ITO (A = 0,2 cm<sup>2</sup>) déposé sur un cristal de quartz de 9,08 MHz de type AT. v = 100 mV s<sup>-1</sup>. B) Variation de masse (Δm) calculée à partir de l'équation de Sauerbrey en fonction du nombre de balayages n.

### 2.2.2.3. Analyse par AFM :

La figure 7 présente la morphologie des copolymères électropolymérisés sur des électrodes ITO par microscopie à force atomique (AFM) avec une fréquence de balayage de 1,0 Hz.

Il est remarquable que les copolymères déposés se présentent sous forme de bobines serrées d'un diamètre moyen de 60–100 nm et leurs rugosités moyennes ne change pas beaucoup avec l'influence de l'encombrement stérique des copolymères, car les valeurs calculées à partir d'une surface de 1,0 mm<sup>2</sup> et sont comprises entre 3,4 et 3,7 nm en fonction des porphyrines utilisées et l'épaisseur de la couche du Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P déposée à 25 scans vaut 20 nm.

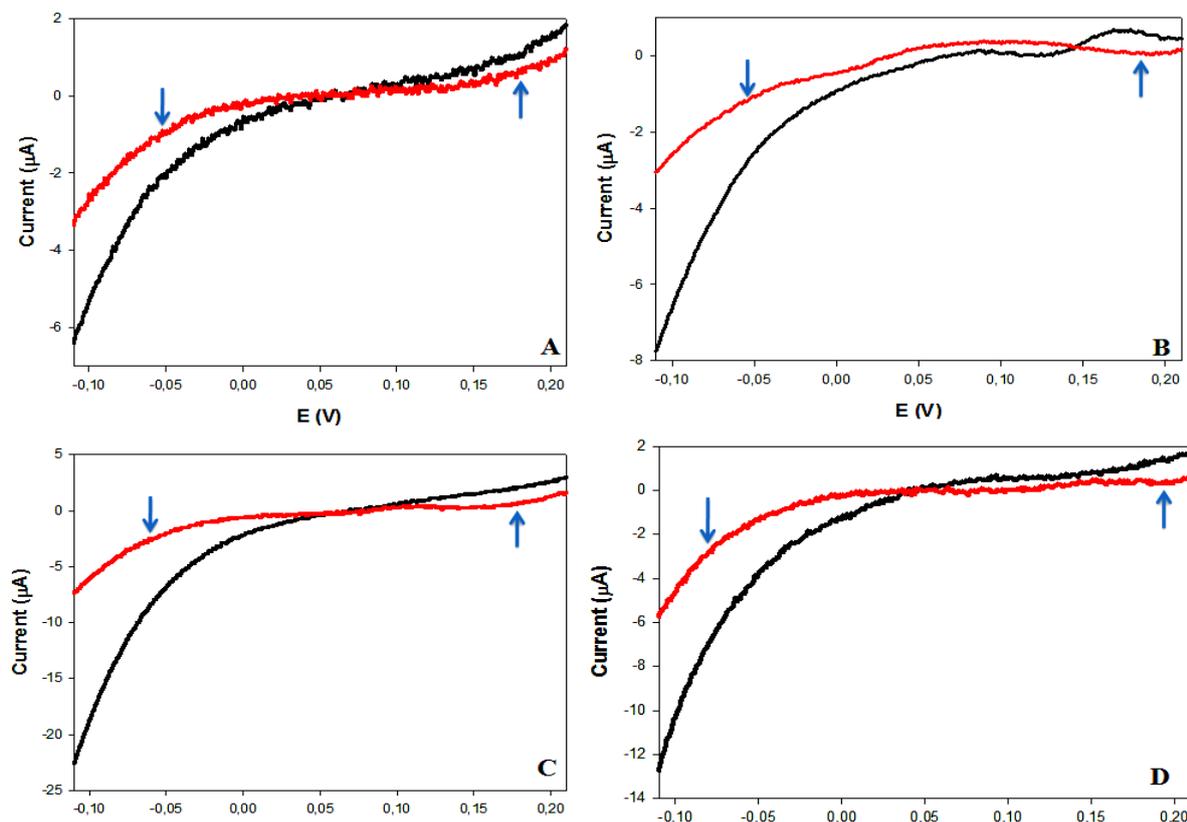


**Fig. 8:** Cartes de topographie AFM enregistrées pour le poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (dépôt des copolymères sur +1.90 V/ECS, 40scans).

### 3. Application à la génération d'un photocurant :

L'étude de la génération de photocourant utilisant ces lames ITO modifiées par des copolymères de bis-porphyrine a été réalisée dans les mêmes conditions utilisées précédemment.

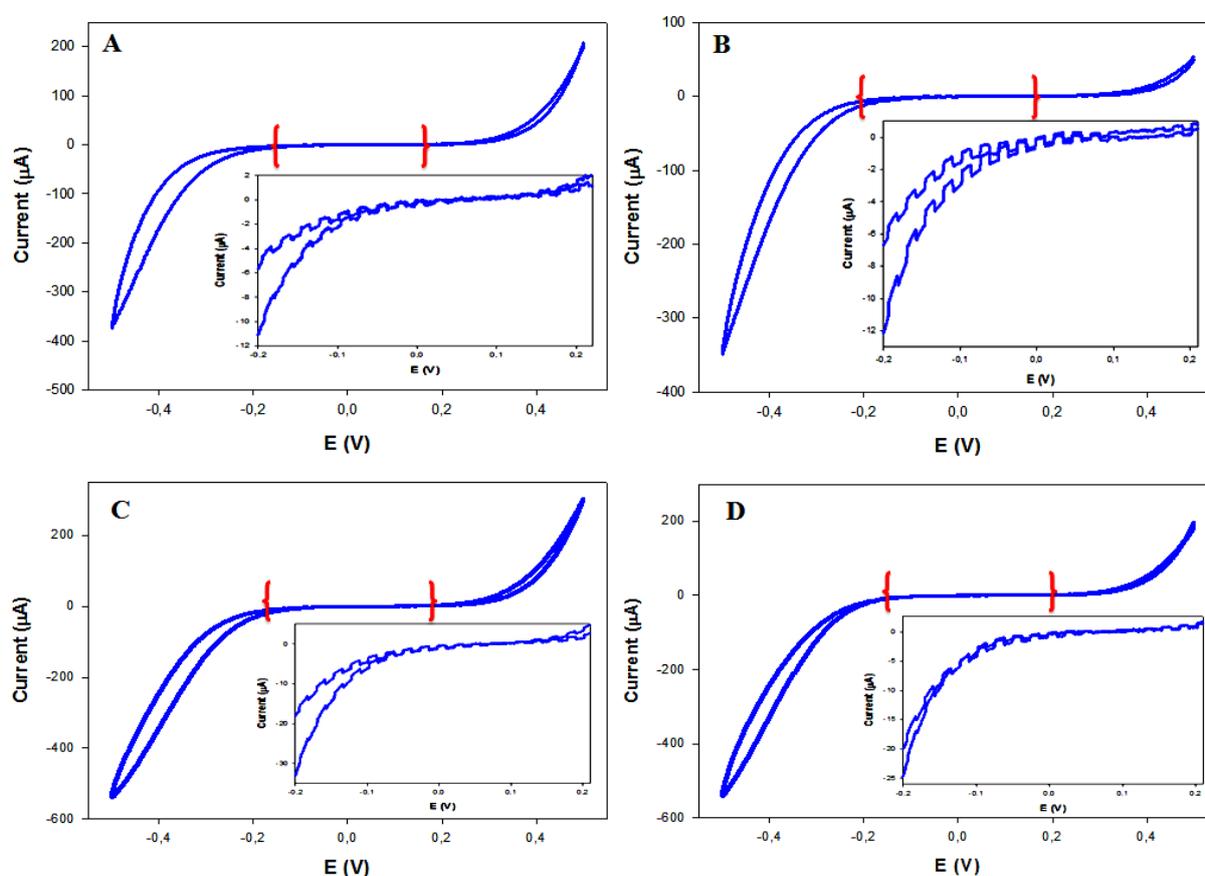
Afin de choisir les BIAS potentiel des électrodes modifiées par les copolymères bis porphyrine (Cis, Trans, Tris et Tétra), nous avons mené des expériences de voltamétrie linéaire (figure 8). En effet, le décalage entre les deux courbes (rouge et noire) avant l'oxydation de l'iodure (branche anodique) et avant la réduction du triiodure (branche cathodique) nous a permis de confirmer l'existence d'un photocourant. La recherche du BIAS potentiel correspondant au meilleur photocourant serait dans la zone entre -0.1 et +0.2V/ECS.



**Fig. 9.** Caractéristiques de densité-tension photocourant de:  
 A) poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP ; B) poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP ; C) poly-tris-  
 H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhPh-ZnOEP ; D) poly-tetra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP sous obscurité et  
 éclairage avec une lampe 300 W Xe Arc ( $\lambda > 385$  nm filtre passe long). Solution aqueuse de travail  
 contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.  
 Courbe noire : sous éclairage et courbe rouge : sous obscurité.

La performance photocurant de tous les copolymères a été étudiée en solution acétonitrile contenant 5 mM  $I_3^-$  et 0,5 M  $I^-$ . Comme le montre les figures 8 et 9, les quatre électrodes ITO modifiées aux copolymères bis-porphyrinique donnent lieu à un photocourant anodique sous illumination, le potentiel en circuit ouvert (BIAS) passe à des valeurs plus positives en solution acétonitrile.

Lorsque nous avons choisi - 0,1 V de potentiel BIAS, l'intensité du photocourant est la plus grande et la cinétique est rapide par rapport aux autres potentiels BIAS (0,2, 0,1 et 0V/ECS), d'où le potentiel BIAS retenu est de - 0,1 V/ECS.

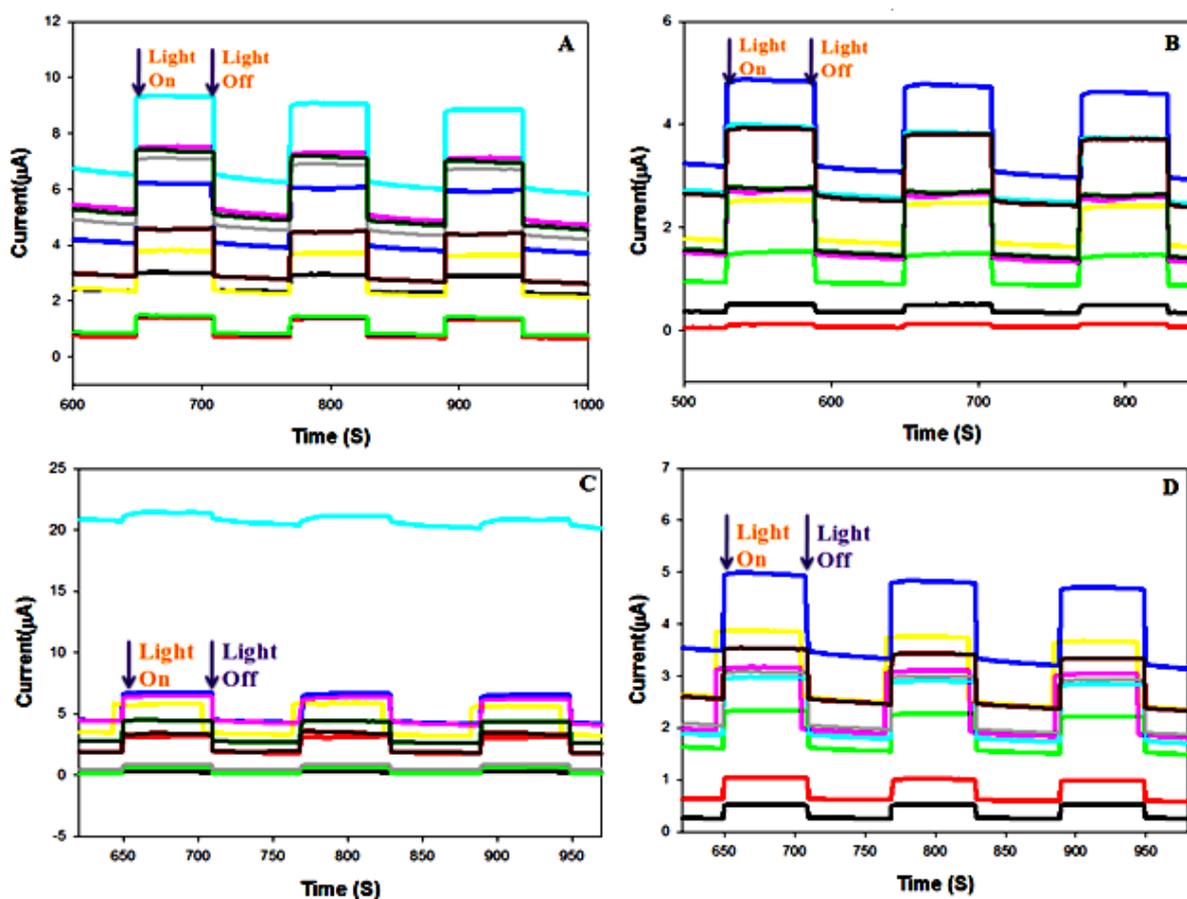


**Fig. 10.** Voltamétrie cyclique de A) poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP, B) poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP, C) poly-tris-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP, D) poly-tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP dans l'acétonitrile contenant  $I_3^-$  5 mmol L<sup>-1</sup> et NaI 0,5 mol L<sup>-1</sup> à 5 scans et  $v = 2$  mV/s sous et sans illumination.

### 3.1. Influence du nombre de scans sur le photocourant

Le photocourant généré dépend fortement de l'épaisseur du film copolymérique. En effet cette réponse photoélectrochimique des différentes électrodes modifiées (sous

illumination et obscurité) en fonction du nombre de cycles d'électropolymérisation est illustrée sur la figure 10. Des photocourants anodiques ont été observés pour tous les échantillons. L'amplitude du photocourant augmente en fonction du nombre de cycles pour atteindre une valeur optimale de  $3 \mu\text{A cm}^{-2}$  correspondant à une épaisseur de 20 scans pour l'électrode poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (figure 10A). Pour le poly-trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP, la couche déposée après 10 scans correspond à une meilleure densité de photocourant et vaut  $1,6 \mu\text{A cm}^{-2}$  (figure 10B), alors qu'elle atteint 15 scans pour le poly-tris-H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP-ZnOEP (figure 10C) pour un photocourant de  $1.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ , et 15 scans pour les échantillons poly-tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP (figure 10D), pour un photocourant de  $1.9 \mu\text{A cm}^{-2}$ .

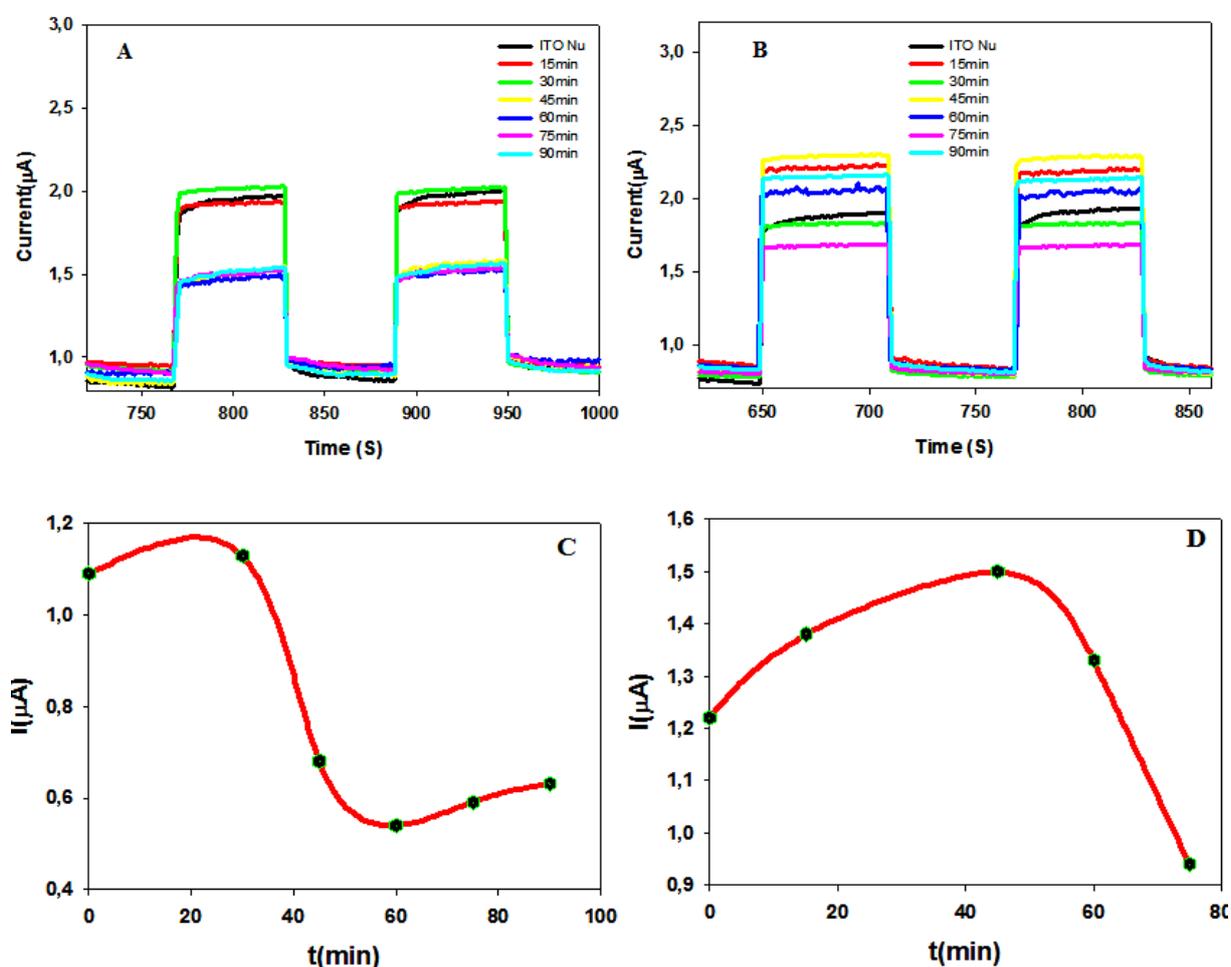


**Fig. 11:** Photocourants de A) poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP B) poly-Trans-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP C) poly-Tris-H<sub>2</sub>Py<sub>3</sub>PhP-ZnOEP D) poly-Tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP sous et sans illumination à partir d'une lampe à arc de Xe (300 W avec filtre passe-passe de  $\lambda > 385 \text{ nm}$ ) dans une solution d'acetonitrile contenant  $\text{I}_3^-$   $5 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $\text{NaI}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Potentiel BIAS :  $(-0.1) \text{ V/ECS}$  en fonction de l'épaisseur du film.

La comparaison par photocourant des différents films avant et après l'incorporation des  $\text{P}_5\text{W}_{30}@M$  ( $M=\text{Au,Ag}$ ) est illustrée en détail sur la figure 11. Lorsque  $\text{P}_5\text{W}_{30}@Ag$  a été

introduit dans le film poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP, une valeur maximale du photocourant est obtenue à 30 min (figures 11A, C). Le film hybride poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP/P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@M obtenu possède une intensité de photocourant un peu élevée (1,1  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) par rapport au film initial bis-porphyrine poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP (1  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

Le même phénomène a été observé lors de l'incorporation P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@Au dans l'acétronitrile contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0,5 mol L<sup>-1</sup> sous irradiation Xe ( $\lambda > 385$  nm) avec -0,1 V/ECS BIAS. Dans ce cas la valeur maximale du photocourant est de 1,35  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (figures 11B, D) pour un temps de trempage de 45 min. Le mécanisme électronique est similaire à celui des chapitres précédents.



**Fig. 12:** Photocourants du copolymère Cis-Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P après incorporation de P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@M (M= Ag, Au) en fonction du temps de trempage (A et C avec l'Au) et (B et D avec l'Ag)(a refaire la courbe attention au photocourant)

Cependant, l'amélioration des photocourants ont été moins importants et inattendus après incorporation des clusters P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@M (M = Ag ou Au) dans la matrice polymérique, cela est probablement due à la préparation des copolymères à des températures un peu élevées

(période d'été) qui peut modifier significativement la forme de la matrice polymérique conduisant ainsi à la perte spectaculaire du photocurant et empêcher l'incorporation en quantité des clusters  $P_5W_{30}@MNP$ .

#### 4. Diagramme d'énergie :

Le mécanisme de conversion photoélectrique du film poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP/ $P_5W_{30}@Ag$  pourrait être expliqué par les procédés suivants :

- (1) l'excitation de l'électron de la bande interdite HOMO à la bande LUMO du macrocycle de porphyrine sous illumination;
- (2) le transfert d'électrons du LUMO de porphyrine à l'espaceur pyridinium, de façon circulaire et les électrons de la bande de conduction ITO complètent les électrons du HOMO de la porphyrine,
- (3) les radicaux pyridines réduits, relaient les électrons au  $W^{IV}POM@MNP$ ;
- (4) le  $W^V POM@MNP$  réduit transmet les électrons au médiateur redox  $I_3^-$  et  $I^-$  généré est réoxydé à la contre électrode Pt qui transmet l'électron à la bande de conduction de l'électrode ITO.

L'oxydation des sous-unités de porphyrine (Porp) dans le film fournit une mesure du niveau énergétique HOMO. Le potentiel d'excitation de la porphyrine devrait être calculé comme c'est décrit dans le chapitre II :

Pour le copolymère avec une oxydation de la porphyrine à 1,5 V /ENH ( $P/P^+$ ). Il présente une bande Q à 620 nm, l'énergie de gap  $E_g = hc/\lambda$  c'est-à-dire  $E_g = \frac{1240}{620} = 2$  eV

Au niveau de l'échelle absolue : cela devient  $-4.5$  (V) -  $1.5$  (V) =  $-6.0$  V pour  $P/P^+$ . à l'état non excité.

A l'état excité ( $P^*/P^+$ ) :  $E(P^*/P^+) = E(P/P^+) + 2$  (calculé à partir de 620 nm) =  $-6,00 + 2 = -4$  eV.

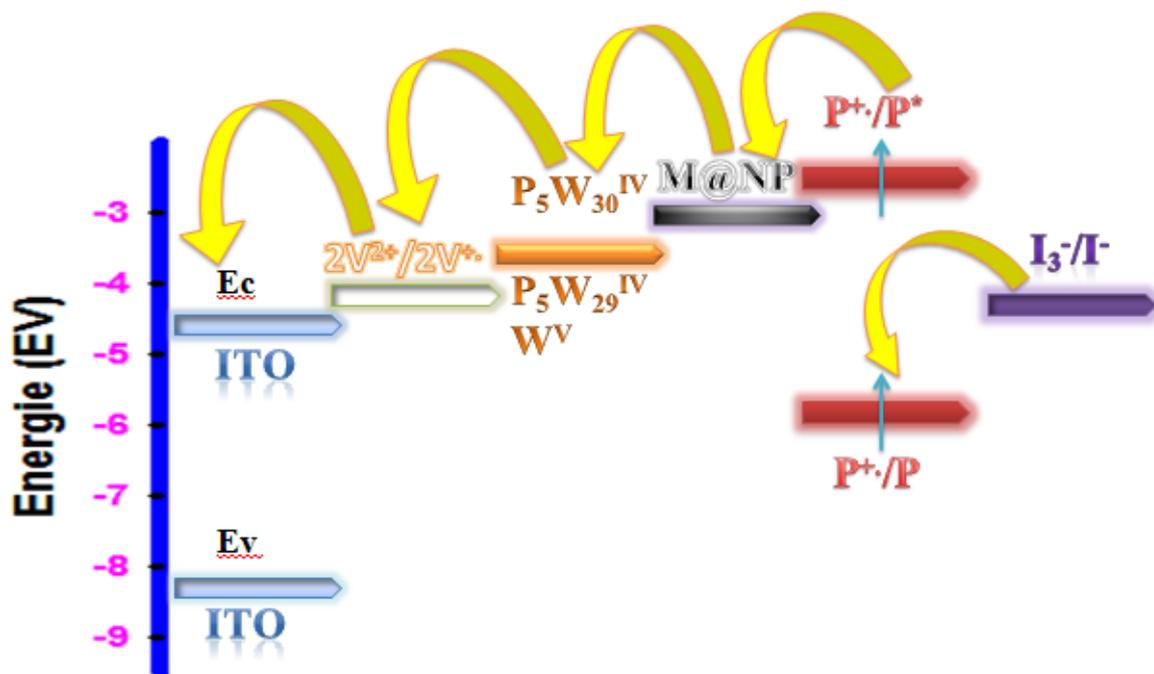
Pour les autres potentiels, il suffit de prendre directement le potentiel mesuré **par rapport à ENH**.

Par exemple pour le couple  $I_3^-/I^-$  mesuré à  $0.63$  V / ENH : à l'échelle absolue cela devient  $-4.5 - 0.63 = -5.13$  eV.

Pour le POM mesuré à  $-0.54$  V/ENH, cela devient  $-4.5 - (-0.54) = -3.96$  eV

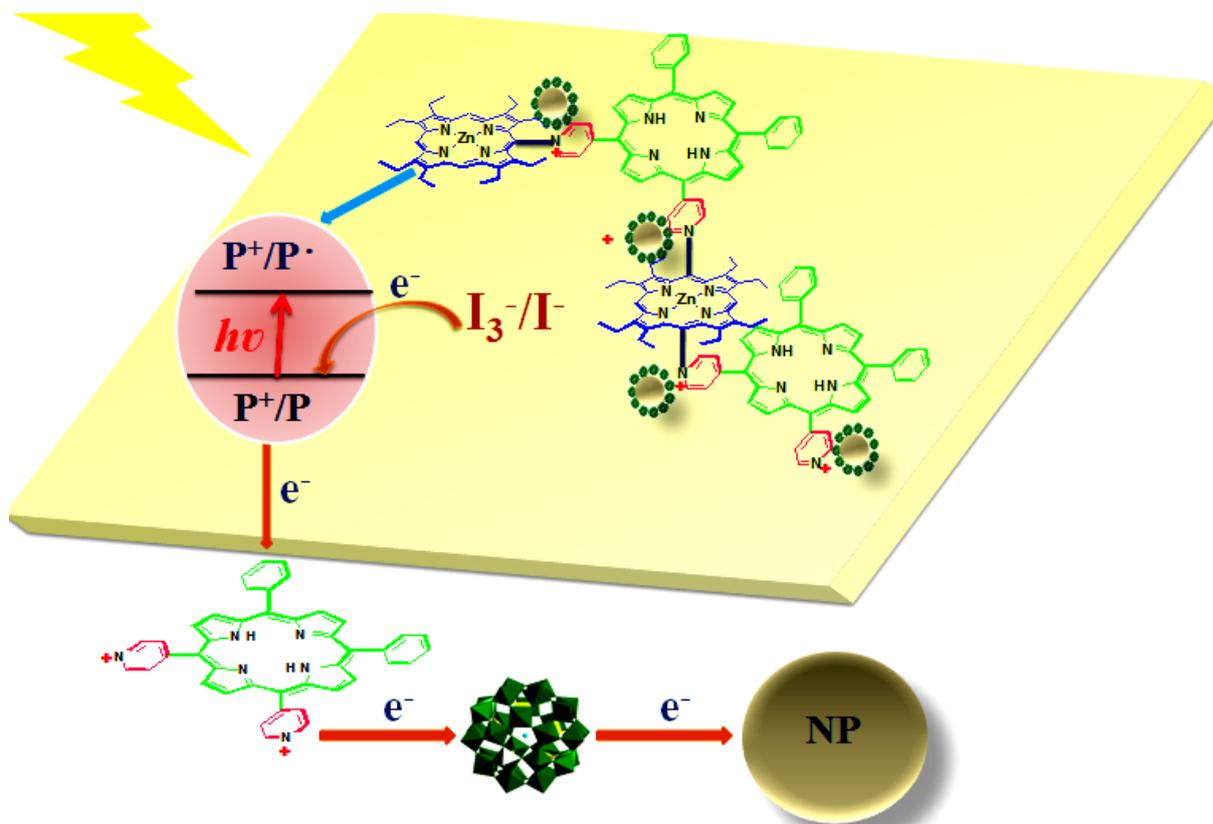
Pour le pyridinium ( $Py^+/Py$ ) mesuré à  $-0.36$  V : cela devient  $-4.5 - (-0.36) = -4.18$  eV).

Le niveau d'énergie des couples  $\text{Py}^+/\text{Py}$ ,  $\text{P}_5\text{W}^{\text{IV}}_{30}/\text{P}_5\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{IV}}_{29}$  et  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  (figure 12) est respectivement de -4,18 eV (-0,36 V/ENH), -4,39 eV (-0,11 V/ENH) et -5,06 eV (+0,56 V/ENH) sur une échelle absolue. Le niveau d'énergie de  $\text{Py}^+/\text{Py}$  est inférieur au niveau LUMO de Porp et supérieur à  $\text{P}_5\text{W}^{\text{IV}}_{30}/\text{P}_5\text{W}^{\text{V}}\text{W}^{\text{IV}}_{29}$ , ce qui suggère que le ZnOEP excité est capable de réduire  $\text{Py}^+$  pour donner Py selon un processus exothermique favorable.



**Fig. 13:** Diagramme des niveaux d'énergie illustrant le processus de transfert d'électrons.  
(V = viologène, P = porphyrine).

Comme dans notre étude précédente, l'amélioration du photocurant peut aussi s'expliquer par la présence de la sous-unité Preyssler  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ , qui est un accepteur d'électrons puissant qui peut réoxyder le radical pyridyle (Py) initialement formé par transfert électronique de la porphyrine excitée et la présence des nanoparticules crée un nouveau niveau énergétique favorisant ainsi le saut de l'électron (figure 13).



**Fig. 14:** Représentation schématique du processus de génération de photocourant sur une électrode d'ITO modifiée par poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP/P5W<sub>30</sub>@MNP sous éclairage visible.

## 5. Conclusion :

Dans ce chapitre, les bis-copolymères ont été synthétisés avec succès par électropolymérisation avec du ZnOEP et quatre types de porphyrines substituées par des pyridines sur des lames d'ITO, notamment le poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, le poly-Trans-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP, le poly-Tris-H<sub>2</sub>PhPyPh<sub>3</sub>P-ZnOEP, et le poly-Tétra-H<sub>2</sub>Py<sub>4</sub>P-ZnOEP. Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées par voltamétrie cyclique. Le copolymère poly-Cis-H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>P-ZnOEP qui a été caractérisé par microscopie à force atomique et microbalance à quartz électrochimique.

La génération de photocourant avec quatre types de bis-copolymères a été obtenue en solution organique (acétonitrile) avec I<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sup>-</sup> comme électrolyte. Une POM de type Preyssler (P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>) a été appliquée pour la photoréduction des ions Ag et Au afin de former des hybrides POMs @ MNP. Lorsque les POM @ MNP ont été incorporées aux bis-copolymères préparés pour la génération de photocourants, une légère augmentation de photocourant a été observée sur tous les échantillons incorporés. Ceci peut être attribué à l'apparition du transfert

d'électrons photoinduits entre les entretoises du pyridinium, du  $P_5W_{30}$  et des nanoparticules qui empêche la recombinaison des électrons, tandis que la résonance plasmonique de surface localisée qui se produit à la surface des NP d'argent et ou d'or a considérablement amélioré l'excitation électronique de la porphyrine fixée en surface et l'excellente électroconductivité des NP favorise la transmission électronique.

Par rapport aux résultats obtenus par Zang et coll. qui ont tenté d'incorporer 4 différents hybrides à base de POM Keggin ( $PW_{12}@Ag$ ,  $BW_{12}@Ag$ ,  $SiW_{12}@Ag$  et  $H_2W_{12}@Ag$ ), les nouveaux copolymères ont présenté une diminution des performances photoélectrochimiques.

L'effet de désactivation du photocurant pourrait être dû aux différentes structures des POM ainsi qu'à un comportement redox différent entre les groupes de POM de Preyssler et de Keggin. Par ailleurs, la petite taille des POM Keggin par rapport à celle de Preyssler permet une incorporation en quantité plus au moins importante d'hybrides Keggin@MNP dans la matrice polymérique conduisant ainsi à la désorientation des électrons dans tous les sens.

## Références Bibliographiques

- [1] W. J. Cho, Y. Cho, S. K. Min, W. Y. Kim, et K. S. Kim, « Chromium Porphyrin Arrays As Spintronic Devices », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 24, p. 9364-9369, juin 2011.
- [2] R. W. Wagner et J. S. Lindsey, « A molecular photonic wire », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, n° 21, p. 9759-9760, oct. 1994.
- [3] E. maria Bruti, « Electropolymerization of Tetrakis(o-aminophenyl)porphyrin and Relevant Transition Metal Complexes from Aqueous Solution. The Resulting Modified Electrodes as Potentiometric Sensors - Bruti - 1999 - Electroanalysis - Wiley Online Library ». [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291521-4109%28199906%2911%3A8%3C565%3A%3AAID-ELAN565%3E3.O.CO%3B2-V>. [Consulté le: 12-juin-2019].
- [4] D. Holten, D. F. Bocian, et J. S. Lindsey, « Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices », *Accounts of Chemical Research*, vol. 35, n° 1, p. 57-69, janv. 2002.
- [5] T. Umeyama *et al.*, « Synthesis and Photophysical and Photovoltaic Properties of Porphyrin-Furan and -Thiophene Alternating Copolymers », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 24, p. 10798-10806, juin 2009.
- [6] H. Zhan *et al.*, « Synthesis and Photovoltaic Properties of New Metalloporphyrin-Containing Polyplatinyne Polymers », *Macromolecules*, vol. 44, n° 13, p. 5155-5167, juill. 2011.
- [7] J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, et W. A. Little, « Synthetic, electrochemical, optical, and conductivity studies of coordination polymers of iron, ruthenium, and osmium octaethylporphyrin », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, n° 15, p. 4606-4614, juill. 1987.
- [8] V. Marvaud et J. P. Launay, « Control of intramolecular electron transfer by protonation: oligomers of ruthenium porphyrins bridged by 4,4'-azopyridine », *Inorganic Chemistry*, vol. 32, n° 8, p. 1376-1382, avr. 1993.
- [9] null Aratani, null Osuka, null Kim, null Jeong, et null Kim, « Extremely Long, Discrete meso - meso-Coupled Porphyrin Arrays This work was supported by Grant-in-Aids for Scientific Research (No. 11136221 and 11223205) from the Ministry of Education, Science, Sports, and Culture of Japan and by CREST (Core Research for Evolutional Science and Technology) from the Japan Science and Technology Corporation (JST). The work at KRISS was supported by the National Creative Research Initiatives of the Ministry of Science and Technology of Korea », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 39, n° 8, p. 1458-1462, avr. 2000.
- [10] M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, C. H. Devillers, I. Bezverkhyy, et O. Heintz, « Magnesium(II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 22, p. 6703-6714, sept. 2010.
- [11] G. Li *et al.*, « Porphyrin-acetylene-thiophene polymer wires », *Chem. Commun.*, n° 5, p. 552-553, 2004.

- [12] F. Bedioui, J. Devynck, et C. Bied-Charreton, « Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications », *Accounts of Chemical Research*, vol. 28, n° 1, p. 30-36, janv. 1995.
- [13] M. A. Carvalho de Medeiros, S. Cosnier, A. Deronzier, et J.-C. Moutet, « Synthesis and Characterization of a New Series of Nickel(II) meso -Tetrakis (polyfluorophenyl)porphyrins Functionalized by Pyrrole Groups and Their Electropolymerized Films », *Inorganic Chemistry*, vol. 35, n° 9, p. 2659-2664, janv. 1996.
- [14] D. Schaming *et al.*, « Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 28, p. 10454-10463, déc. 2011.
- [15] A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann, et L. Ruhlmann, « A simple way for the electropolymerization of porphyrins », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 638, n° 1, p. 70-75, janv. 2010.
- [16] D. Schaming *et al.*, « Synthesis and Photocatalytic Properties of Mixed Polyoxometalate–Porphyrin Copolymers Obtained from Anderson-Type Polyoxomolybdates », *Langmuir*, vol. 26, n° 7, p. 5101-5109, avr. 2010.
- [17] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldi, et M. Prato, « Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, n° 26, p. 2679, 2007.
- [18] S. Singamaneni, V. N. Bliznyuk, C. Binek, et E. Y. Tsybal, « Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 42, p. 16819, 2011.
- [19] G. Reiss et A. Hütten, « Applications beyond data storage », *Nature Materials*, vol. 4, n° 10, p. 725-726, oct. 2005.
- [20] T. Akiyama, K. Aiba, K. Hoashi, M. Wang, K. Sugawa, et S. Yamada, « Enormous enhancement in photocurrent generation using electrochemically fabricated goldnanostructures », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 2, p. 306-308, 2010.
- [21] T. Akiyama, M. Nakada, N. Terasaki, et S. Yamada, « Photocurrent enhancement in a porphyrin-gold nanoparticle nanostructure assisted by localized plasmon excitation », *Chem. Commun.*, n° 4, p. 395-397, 2006.
- [22] A. Troupis, A. Hiskia, et E. Papaconstantinou, « Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, n° 11, p. 1911-1914, juin 2002.
- [23] L. Ruhlmann, J. Hao, Z. Ping, et A. Giraudeau, « Self-oriented polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 621, n° 1, p. 22-30, sept. 2008.
- [24] D. Schaming *et al.*, « Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer », *New Journal of Chemistry*, vol. 35, n° 11, p. 2534-2543, 2011.
- [25] K. Prendergast et T. G. Spiro, « Predicted geometries of porphyrin excited states and radical cations and anions », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, n° 24, p. 9728-9736, nov. 1991.
- [26] A. G. Skillman, J. R. Collins, et G. H. Loew, « Magnesium porphyrin radical cations: a theoretical study of substituent effects on the ground state », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, n° 24, p. 9538-9544, nov. 1992.

- [27] K. Rachlewicz et L. Latos-Grazynski, « Novel Reactions of Iron(III) Tetraphenylporphyrin .pi.-Cation Radicals with Pyridine », *Inorg. Chem.*, vol. 34, n° 3, p. 718-727, févr. 1995.
- [28] D. Dolphin, « in Porphyrin Chemistry Advances », in *in Porphyrin Chemistry Advances*, F. R. Longo, Ann Arbor Science, 1979, p. 119-141.
- [29] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El Kahef, et M. Gross, « Electrosynthesis and Characterization of Symmetrical and Unsymmetrical Linear Porphyrin Dimers and Their Precursor Monomers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 12, p. 2969-2979, janv. 1996.
- [30] Y. Xia, D. Schaming, R. Farha, M. Goldmann, et L. Ruhlmann, « Bis-porphyrin copolymers covalently linked by pyridinium spacers obtained by electropolymerization from  $\beta$ -octaethylporphyrins and pyridyl -substituted porphyrins », *New Journal of Chemistry*, vol. 36, n° 3, p. 588-596, 2012.
- [31] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, et J.-H. Fuhrhop, « A Polycationic Zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen Wire », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 28, p. 6664-6667, juill. 1999.
- [32] D. Schaming *et al.*, « Electrochemical behavior of the tetracationic porphyrins and », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 635, n° 1, p. 20-28, oct. 2009.
- [33] L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, et A. Giraudeau, « An Electrosynthetic Path toward Pentaporphyrins », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 64, n° 4, p. 1352-1355, févr. 1999.
- [34] D. H. Evans, « One-Electron and Two-Electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions », *Chemical Reviews*, vol. 108, n° 7, p. 2113-2144, juill. 2008.
- [35] J. M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2006.
- [36] P. Hapiot, L. D. Kispert, V. V. Konovalov, et J.-M. Savéant, « Single Two-Electron Transfers vs Successive One-Electron Transfers in Polyconjugated Systems Illustrated by the Electrochemical Oxidation and Reduction of Carotenoids », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, n° 27, p. 6669-6677, juill. 2001.
- [37] P. Fortgang, E. Maisonhaute, C. Amatore, B. Delavaux-Nicot, J. Iehl, et J.-F. Nierengarten, « Molecular Motion Inside an Adsorbed [5:1] Fullerene Hexaadduct Observed by Ultrafast Cyclic Voltammetry », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n° 10, p. 2364-2367, mars 2011.
- [38] C. Amatore, E. Maisonhaute, B. Schöllhorn, et J. Wadhawan, « Ultrafast Voltammetry for Probing Interfacial Electron Transfer in Molecular Wires », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 9, p. 1321-1329, juin 2007.
- [39] A. Donoli, A. Bisello, R. Cardena, F. Benetollo, A. Ceccon, et S. Santi, « Single Two-Electron Transfers and Successive One-Electron Transfers in Biferrocenyl-Indacene Isomers <sup>§</sup> », *Organometallics*, vol. 30, n° 5, p. 1116-1121, mars 2011.
- [40] A. Giraudeau, S. Lobstein, L. Ruhlmann, D. Melamed, K. M. Barkigia, et J. Fajer, « Electrosynthesis, electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrroliumyl- $\beta$ -octaethylporphyrin », *J. Porphyrins Phthalocyanines*, vol. 05, n° 11, p. 793-797, nov. 2001.

# *CHAPITRE V*

---

*COPOLYMÈRE STABLE D'ISOPORPHYRINE :  
MÉCANISME, COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUES  
ET PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES*

## Table des matières

1. Introduction .....	154
2. Préparation des films .....	158
2.1. Electropolymérisation de zinc-5,15-ditolylporphyrine (ZnT <sub>2</sub> P).....	158
2.1.1. Réactivité de la zinc-β-octaéthylporphyrine ZnOEP .....	159
2.1.2. Réactivité de zinc-méso-5,15-ditolyl-porphyrine ZnT <sub>2</sub> P .....	161
3. Caractérisation des films .....	166
3.1. Microbalance électrochimique en cristal de quartz (EQCM) pour le dépôt de copolymères...	166
3.2. Spectroscopie UV-Vis .....	167
3.3. Morphologie du film (Microscopie à force atomique) .....	171
3.3.1. La morphologie du copolymère poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> .....	171
3.3.2. Mesure de l'épaisseur de films copolymères .....	172
3.4. Spectre photoélectronique à rayons X (XPS) de copolymères .....	173
3.5. Etudes voltampérométriques cycliques des films copolymères. ....	174
3.5.1. Du poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> .....	174
3.5.2. Etudes voltampérométriques cycliques de l'intervalle du film poly-ZnT <sub>2</sub> P .....	178
3.6. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE).....	180
3.7. Propriétés photoélectrochimiques .....	181
4. Conclusions .....	188
References bibliographiques .....	190

### Liste des figures

<b>Fig.1:</b> Représentation de A) zinc-β-octaethylporphyrin, <b>ZnOEP</b> ,.....	158
<b>Fig. 2 :</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés lors de 25 balayages itératifs effectués entre -1,00 V et +0,80 V/ECS dans une solution 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN (7/3) et NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> (0.1 mol.L <sup>-1</sup> ) de ZnOEP (0.25 mmol L <sup>-1</sup> ) en présence de (bpy <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <sup>+</sup> bpy).2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (0.25 mmol L <sup>-1</sup> ). ET: ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . v = 0.1 V s <sup>-1</sup> . Courbe bleue: premier balayage (n=1). Courbe rouge: balayage final (n = 25). .....	160
<b>Fig.3 :</b> Mécanisme de formation de l'intermédiaire poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> selon le mécanisme (E <sub>1</sub> C <sub>Nmeso</sub> E <sub>2</sub> C <sub>B</sub> ) <sub>n</sub> (encadré vert) et la finale poly-ZnT <sub>2</sub> P (encadré jaune) expliquant la réactivité d'un copolymère bpy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <sup>+</sup> bpy.2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> lors de l'oxydation des ZnT <sub>2</sub> P. Le poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> est obtenu par balayage itératif entre -1.0 V et +1.0 V, le poly-ZnT <sub>2</sub> P est obtenu dans le cas d'un balayage itératif entre -1,0 V et +1,6 V. ....	163
<b>Fig. 4:</b> Voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de 25 balayages itératifs effectués entre A) -1.00 V et +1.00 V/ECS et B) -1.00 V et +1.60 V/ECS dans une solution 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN (7/3) de <b>ZnT<sub>2</sub>P</b> (0.25 mmol L <sup>-1</sup> ) en présence de (bpy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <sup>+</sup> bpy).2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (0.25 mmol L <sup>-1</sup> ) et NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> (0.1 mol L <sup>-1</sup> ). ET: ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . v = 0.1 V s <sup>-1</sup> . ....	165
<b>Fig. 5:</b> A) Voltammogrammes cycliques consécutifs (25 premiers balayages) entre -1.0 V et +1.0 V et mesures électrochimiques de la microbalance des cristaux de quartz (Δm) pour les 10 premiers balayages lors de la formation de <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> obtenu par électropolymérisation de 0.25 mmolL <sup>-1</sup> <b>ZnT<sub>2</sub>P</b> avec 0.25 mmol.L <sup>-1</sup> bpy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <sup>+</sup> bpy,2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (0.25 mmol.L <sup>-1</sup> ) dans 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> CN (7/3) en présence de 0.1 mol.L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> . Electrode de travail : ITO (A = 0.2 cm <sup>2</sup> ) déposé sur un cristal de quartz de 9,08 MHz de type AT. v = 100 mV s <sup>-1</sup> .....	167
<b>Fig.6:</b> A) Spectre d'absorption UV-visible de <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> sur l'ITO avec différents nombres de balayages itératifs entre -1.00 et +1.00 V/ECS (v = 100 mVs <sup>-1</sup> ). Une seule face est couverte par l'ITO.....	168
<b>Fig. 7:</b> Spectre UV-Vis-NIR normalisé de l'électrode ITO modifié par <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> , obtenu avec 10 balayages itératifs entre -1.00 et +1.00 V/ECS à v = 100 mVs <sup>-1</sup> (ligne bleue), et <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> (ligne rouge) et <b>ZnT<sub>2</sub>P</b> (ligne pointillée noire) dans une solution de DMF. ....	169
<b>Fig. 8:</b> Gauche : Carte de topographie AFM de <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> (dépôt entre -1,0 V et +1,0 V/ECS sur ITO, n = 3). Droite : analyse par section de l'agrégat. ....	172
<b>Fig. 9:</b> A) Mode de prise d'empreinte topographie AFM (AFM, graphique de surface, vue de dessus 2D) image de l'électrode ITO modifiée avec <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> obtenu après 10 balayages itératifs. ....	173
<b>Fig. 10:</b> Spectres XPS des électrodes ITO modifiées poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> sur ITO (obtenues à partir de ZnT <sub>2</sub> P et (bpy <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <sup>+</sup> bpy),2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (1)) obtenues après 25 balayages itératifs entre -1,00 et +1,00 V/ECS. Spectres XPS (A), C 1s (B), N 1s (C), Zn 2p3 (D), P 2p3 (E), F 1s (F). ....	174
<b>Fig. 11:</b> Voltammogrammes cycliques de poly-ZnT <sub>2</sub> isoP <sup>•</sup> obtenus avec bpy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <sup>+</sup> bpy.2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> et ZnT <sub>2</sub> P après:.....	175
<b>Fig. 12:</b> A gauche : voltammogrammes cycliques de <b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b> obtenus avec bpy <sup>+</sup> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - <sup>+</sup> bpy.2PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> et ZnT <sub>2</sub> P après n = 10 scans, en utilisant un balayage itératif entre -1,0 V et +1,0 V en CH <sub>3</sub> CN/1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (3/7) avec 0.1 M TBAPF <sub>6</sub> ET: ITO. S = 1 cm <sup>2</sup> . v = 0.1 V s <sup>-1</sup> .....	177

- Fig.13:** Schéma d'électropolymérisation expliquant la réactivité de  $\text{bpy}^+(\text{CH}_2)_3^+\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$  en présence de  $\text{ZnT}_2\text{P}$  dans le cas d'un balayage itératif entre -1,0 V et +1,0 V ou entre -1,0 V et +1,6 V..... 178
- Fig. 14:** Voltammogrammes cycliques de **poly-ZnT<sub>2</sub>P** obtenus avec  $\text{bpy}^+(\text{CH}_2)_3^+\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$  et  $\text{ZnT}_2\text{P}$  après n = 1, 2, 3, 5, 10, 15 et 20 scans, entre -1.0 V et +1.6 V dans  $\text{CH}_3\text{CN}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (3/7) pour 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ . ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. v = 0.1 V s<sup>-1</sup>. ..... 179
- Fig. 15:** A) Spectre RPE en bande X du **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** sur des verres ITO à température ambiante (obtenu à l'aide de 50 balayages compris entre -1,0 V et 1,0 V, v = 100 mV.s<sup>-1</sup>).B) Spectre RPE en bande X dans DMF de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** à température ambiante (25 scans) . ..... 180
- Fig. 16:** A) Courbes courant-potential de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (obtenues avec n = 10 balayages itératifs entre..... 182
- Fig. 17:** Représentation schématique du diagramme des niveaux d'énergie pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** montrant les procédés de transfert d'électrons dans l'eau contenant du  $\text{I}_3^-$  5 mmol L<sup>-1</sup> et  $\text{I}^-$  0.5 mol L<sup>-1</sup> ( $\text{Py}^+$  = pyridinium, P = porphyrin)..... 185
- Fig. 18:** Diagrammes de Nyquist et de Bode de l'ESI (phase par rapport à la fréquence (f) et |Z| vs. f) pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (n = 10). Des mesures ont été effectuées dans de l'H<sub>2</sub>O contenant du  $\text{I}_3^-$  5 mmol L<sup>-1</sup> et  $\text{I}^-$  0.5 mol L<sup>-1</sup>, potential BIAS: 0.00 V/ OCP..... 186
- Fig. 19:** : A) Réponse photoélectrochimique de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (ligne noire) et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** (ligne rouge) obtenues avec  $(\text{bpy}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+\text{bpy})\cdot 2\text{PF}_6^-$  et de  $\text{ZnT}_2\text{P}$  obtenue avec n = 1, 2, 3, 5, 10, 15 et 20 analyses itératives..... 187

## **1. Introduction**

L'isoporphyrine peut être définie comme une forme de porphyrine tautomère non standard, dans laquelle l'un des protons lié à N est déplacé vers un atome de méso-carbone externe, complété par la perte d'aromaticité de la porphyrine. Les isoporphyrines ont été signalées comme intermédiaires de l'oxydation de l'hème et de la biosynthèse de la chlorophylle [1]. Par exemple, en 1960, la phlorine a été décrite dans la synthèse de la chlorophylle par Woodard [1a] dans laquelle, il proposait la formation d'isoporphyrine à partir de la phlorine par déshydrogénation [2].

De plus, dix ans plus tard, Dolphin et col [3] ont publié la synthèse de la première isoporphyrine de zinc par oxydation électrochimique de zinc-méso-tétraphénylporphyrine (ZnTPP) dans le méthanol. La formation des isoporphyrines est générée par attaque nucléophile du méthanol qui les transforme en porphyrine oxydée [4].

Dans plusieurs cas, les diagrammes de diffraction des rayons X ont confirmé les structures moléculaires de l'isoporphyrine [5]. Le spectre UV-visible-NIR de l'isoporphyrine présente une forte absorption caractéristique dans la région proche de l'infrarouge entre 750 nm et 950 nm et un comportement redox remarquable [6]. La forte absorbance proche infrarouge a été exploitée en médecine pour la thérapie photodynamique [7].

Une étude récente décrit le potentiel de ces isoporphyrines en médecine, colorants ou photosensibilisants, et en tant que système modèle en biologie pour les études de dégradation naturelle de la porphyrine [8].

Les isoporphyrines sont principalement décrites comme intermédiaires de réaction. Dans notre groupe, nous avons montré que la porphyrine à cation radical-radical, ainsi que les médicaments, sont de puissants électrophiles capables de réagir rapidement avec les nucléophiles pour former les premières isoporphyrines intermédiaires [9]. La plupart des isoporphyrines rapportées jusqu'à présent montrent une forte tendance à se décomposer, soit par ouverture du cycle, soit par réaromatisation pour régénérer la porphyrine initiale. Dans le cas des  $\beta$ -octaéthyl porphyrines, les isoporphyrines formées ne sont pas stables, en raison de la perte d'un proton de l'atome de méso-carbone saturé, tandis que l'isoporphyrine est raisonnablement plus stable dans le cas de la tétraphénylporphyrine (TPP), où les atomes de méso-carbone sont liés à un groupe phényle [10].

Par conséquent, plusieurs groupes ont mis au point différentes méthodes pour synthétiser des isoporphyrines stables [11]. Néanmoins, il s'agit toujours de synthèses

chimiques en plusieurs étapes qui souffrent de faibles rendements globaux des produits souhaités.

D'autre part, la réactivité des porphyrines  $\pi$ -cation radicalaire ainsi que des porphyrines dication, facilement obtenues par électrooxydation, offre une méthode de synthèse nouvelle et facile pour obtenir des systèmes oligo- et poly-porphyrines où deux types de réactions peuvent survenir.

Le premier type de réactivité à base de cation  $\pi$ -radicalaire oxydé repose sur le couplage radicalaire, conduisant à des oligomères et des copolymères de porphyrines, mais avec des liaisons directes, c'est-à-dire sans espaceurs entre macrocycles. Cette réactivité peut être observée dans le cas des 5,15 diarylporphyrines ou 5,10,15-triaryl-porphyrines où les méso et les positions  $\beta$  portent des protons d'un côté ou des deux côtés.

Par exemple, il a été démontré que les cations  $\pi$ -radicaux de deux porphyrines pouvaient se coupler entre eux par couplage radicalaire. En l'absence de nucléophile, les dimères (méso-méso, méso- $\beta$  ou même  $\beta$ - $\beta$  liés directement), des porphyrines pourraient être obtenus par électro-oxydation des 5,10,15-triaryl-porphyrines. Ainsi, des dimères et des oligomères plus longs ont été obtenus par électrolyse à un potentiel appliqué correspondant à la première oxydation de la porphyrine [12]. De plus, il a également été démontré que selon le centre métallique, il était possible d'obtenir des dimères méso- $\beta$  liés. Le magnésium et les porphyrines 5,15-disubstituées au zinc, donnent exclusivement les dimères méso-méso directement liés, tandis que le cuivre, le palladium, le nickel et les porphyrines à base libre ont conduit exclusivement aux dimères liés au méso- $\beta$  [13]. Si pour les travaux initiaux, les rendements étaient inférieurs à 50%, l'amélioration des conditions expérimentales a permis d'obtenir des rendements allant jusqu'à 95% pour ces couplages électrochimiques [14].

Dans le prolongement de leurs études pionnières, Osuka et coll. [15] ont également montré qu'il était possible de polymériser efficacement le zinc-5,15-diaryl-porphyrines par des couplages méso-méso directs uniquement par voie chimique, en utilisant 1,5 éq. de  $\text{AgPF}_6$  dans  $\text{CHCl}_3$  en présence de 0,5% de N,N diméthyl-acétamide.

Dans ce contexte, Lucas, Vorotyntsev et leurs collègues [16] ont signalé l'électropolymérisation de la porphine de magnésium (les atomes de méso ou  $\beta$ -carbone portent H), permettant la formation de longues chaînes de porphines reliées par des liaisons méso-méso directes.

La deuxième catégorie de réactivité est basée sur le caractère électrophilique des espèces de porphyrines oxydées (cation et dication du  $\pi$ -radical) connues pour être des électrophiles puissants qui peuvent réagir rapidement avec des nucléophiles ayant un ou deux groupes pendants pyridyliques. Des substitutions nucléophiles peuvent être effectuées sur des "carbones libres" (les atomes de carbone méso ou  $\beta$  portant H; c'est-à-dire des carbones de cycles pyrrole ou de ponts méthine, respectivement) de porphyrine oxydée, permettant la substitution nucléophile [17]. Cette méthode d'électrosynthèse a permis la formation de diverses porphyrines substituées. La formation de dimères ou de porphyrines ou oligoporphyrines avec des rendements significatifs peuvent être obtenues si les ligands ayant deux sites nucléophiles, tels que la 4,4'-bipyridine [9], ligand dipyridyle [18-21] ou diphosphine [22-24], sont utilisés comme lieurs entre les porphyrines.

Lucas et coll [25] ont également étudié les substitutions électrochimiques nucléophiles sur la porphine de magnésium. Dans ce cas, une électro-génération du cation radical de la porphine en présence de pyridine a conduit à la substitution mono-méso substitution régiosélective de la porphine avec un rendement de 73%.

Enfin, nous avons su utiliser avantageusement ce type de réactivité des porphyrines oxydées pour développer une méthode simple et originale d'électropolymérisation des porphyrines. Nous avons d'abord décrit la possibilité d'obtenir un copolymère de porphyrine avec des balayages itératifs par voltampérométrie cyclique à partir de la 5-ZnOEP(méso-bpy)<sup>+</sup> porphyrine mono- substituée (ZnOEP = zinc- $\beta$ -octaéthylporphyrine) [25,26]. Lorsque la limite de potentiel positif est suffisamment élevée (c'est-à-dire permettant la formation du dication porphyrine 5-ZnOEP<sup>2+</sup>(meso-bpy)<sup>+</sup>, le courant augmente progressivement, montrant la formation d'un film copolymère conducteur sur l'électrode de travail. Par contre, si les balayages itératifs sont arrêtés à un potentiel ne permettant que la formation du cation  $\pi$ -radicalaire de la porphyrine (5-ZnOEP<sup>•+</sup>(méso-bpy)<sup>+</sup>) aucun changement des voltammogrammes cycliques n'est perçu [27] indiquant que l'électropolymérisation ne se produit pas. Dans ce cas, la vague d'oxydation de la porphyrine reste réversible, montrant que la porphyrine (cation  $\pi$ -radicalaire électrogénéré), ne réagit plus.

Bien que la formation des cations radicalaires ait été suffisante pour effectuer des mono-substitutions sur les macrocycles, l'échec de l'électropolymérisation peut être attribué à la présence des groupes éthyles volumineux qui influencent la cinétique de réaction. Sans aucun doute, l'attaque nucléophile est plus lente sur le cation  $\pi$ -radicalaire que sur le dication dans le cas

de la zinc- $\beta$ -octaéthylporphyrine (ZnOEP). Par conséquent, si le temps caractéristique de l'analyse du potentiel pendant l'électropolymérisation est plus court que celui des attaques nucléophiles sur la porphyrine du cation  $\pi$ -radical, la substitution n'aura pas lieu et le cation radicalaire sera réduit pendant l'analyse cathodique. Le procédé  $E_1(E_2C_{N\text{meso}}E_3C_B)_n$  a été proposé dans le cas de la 5-ZnOEP(mésobpy)<sup>+</sup> porphyrine où l'étape de double oxydation au début (étapes  $E_1E_{2n}$ ) permet l'électrogénération du dication porphyrine puis la formation du copolymère [25,26].

Nous avons également proposé un procédé d'électropolymérisation facile des porphyrines avec utilisation directe de porphyrine ZnOEP commerciale et non substituée, en présence de 4,4'-bipyridine. Dans ce cas, la formation du 5-ZnOEP(meso-bpy)<sup>+</sup> n'est pas nécessaire. La croissance du copolymère s'obtient si le dication porphyrine est généré en présence de 4,4'-bipyridine.

Dans nos travaux précédemment publiés, l'isoporphyrine est principalement décrite comme une espèce intermédiaire apparaissant pendant l'électrosynthèse ou l'électropolymérisation [9].

Dans ce travail, une nouvelle stratégie pour obtenir une isoporphyrine intermédiaire stable intégrée dans les copolymères est présentée. Ces nouveaux copolymères contenant des isoporphyrines stables sont décrits et comparés au copolymère porphyrine "classique" préparé selon la stratégie développée dans notre groupe [21-28].

Les cations de radicaux électrogénérés ainsi que la porphyrine dication utilisant de la porphyrine telle que la zinc-5,15-ditolyl-porphyrine (ZnT<sub>2</sub>P) sont de puissants électrophiles qui peuvent réagir rapidement avec des nucléophiles tels que le ligand dipyridyle (py-R-py) pour former un copolymère contenant un radical isoporphyrine (poly-ZnT<sub>2</sub>isoP•) ou porphyrine (poly-ZnT<sub>2</sub>P) en fonction du potentiel maximal (1,0 V contre 1,6 V) de la limite de potentiel itérative. Le sel d'hexafluoro-phosphate de 1,1''-(1,3-propanediyl)bis-4,4'-bipyridinium (bpy<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) a servi à cette étude.

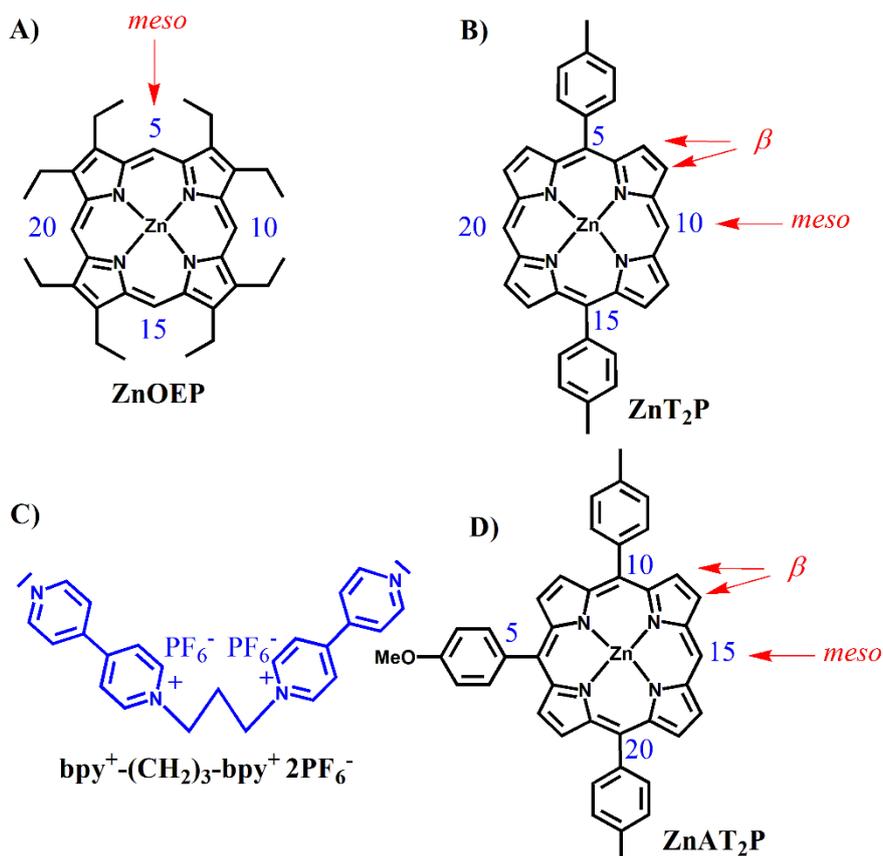
Les mécanismes des voies électrochimiques de ces copolymères électroactifs sont présentés et discutés, ainsi que les propriétés optiques et les propriétés redox inhabituelles du poly-ZnT<sub>2</sub>isoP• et du poly-ZnT<sub>2</sub>P (figure 1). La formation de ces copolymères sur l'électrode ITO a été contrôlée in-situ par la Microbalance Electrochimique à Quartz (EQCM). Les deux copolymères ont également été caractérisés par spectroscopie UV-Vis-NIR, spectrométrie photoelectronique XPS, électrochimie, résonance paramagnétique électronique RPE,

microscopie à force atomique AFM et spectroscopie d'impédance électrochimique EIS. La génération du photocourant a été examinée sous éclairage en lumière visible et les performances des films minces des copolymères poly-ZnT<sub>2</sub>isoP• et poly-ZnT<sub>2</sub>P sont comparées.

## 2. Préparation des films

### 2.1. Electropolymérisation de zinc-5,15-ditolylporphyrine (ZnT<sub>2</sub>P)

Les précurseurs moléculaires porphyrines zinc-β-octaéthylporphyrine (ZnOEP), zinc-5,15-bis(p-tolyl) porphyrine (ZnT<sub>2</sub>P), ainsi que les ligands dipyridyle, bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et les composés similaires du zinc-5-(4-méthoxyphényl)-10,20-di-p-tolylporphyrine (ZnAT<sub>2</sub>P) sont représentés par la figure 1.

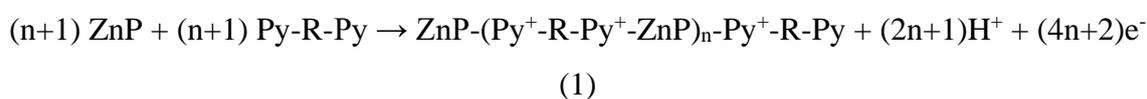


**Fig.1:** Représentation de A) zinc-β-octaéthylporphyrin, **ZnOEP**,  
 B) zinc-5,15-bis(p-tolyl)porphyrin, **ZnT<sub>2</sub>P**,  
 C) bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,  
 D) zinc-5-p-anisyl-10,20-bis(p-tolyl)porphyrin (**ZnAT<sub>2</sub>P**).

Les synthèses des copolymères ont été réalisées par notre méthode d'électropolymérisation, précédemment rapportée [25,26-30]. Elle repose sur l'addition de ligands dipyridyliques à un cation  $\pi$ -radical électrogénéré ou à une porphyrine dication produite par balayage voltampérométrique itératif (figure 2). La réactivité des porphyrines oxydées peut être exploitée avantageusement pour générer une large gamme de matériaux de poly-porphyrine tant qu'un nucléophile bifonctionnel [25,26], comme le  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}^+ \cdot 2\text{PF}_6^-$ , est utilisé.

### 2.1.1. Réactivité de la zinc- $\beta$ -octaéthylporphyrine ZnOEP

Dans les travaux précédents de Ruhlmann et coll, l'électropolymérisation de zinc- $\beta$ -octaéthylporphyrine (ZnOEP) a été réalisée à un potentiel positif suffisamment élevé pour produire des porphyrines doublement oxydées (dication) qui réagissent facilement avec le dipyridyl nucleophile pour produire des copolymères [25,26]. De plus, les porphyrines monosubstituées peuvent également être obtenues par électrosynthèse à partir des cations  $\pi$ -radicaux mono-oxydés tandis que l'électropolymérisation nécessite la formation de dications de porphyrine, très probablement en raison de problèmes cinétiques (les dications de porphyrine réagissent plus rapidement avec les groupes pyridyle que le cation radical). Un mécanisme  $\text{E}(\text{EC}_{\text{N}}^{\text{mésO}}\text{EC}_{\text{B}})_n\text{E}$  a déjà été proposé dans le cas du ZnOEP pour tenir compte du processus d'électropolymérisation où le  $\text{C}_{\text{N}}^{\text{mésO}}$  se rapporte à l'attaque nucléophile en position méso de la porphyrine pour produire une isoporphyrine [31]. Ce dernier composé est ensuite oxydé (étape électrochimique) et l'atome d'hydrogène initialement situé sur le méso-carbone est libéré (étape chimique  $\text{C}_{\text{B}}$ ). La réaction globale correspondante est écrite dans l'équation (1) en supposant que seule la disubstitution sur la porphyrine se produit aux positions méso:

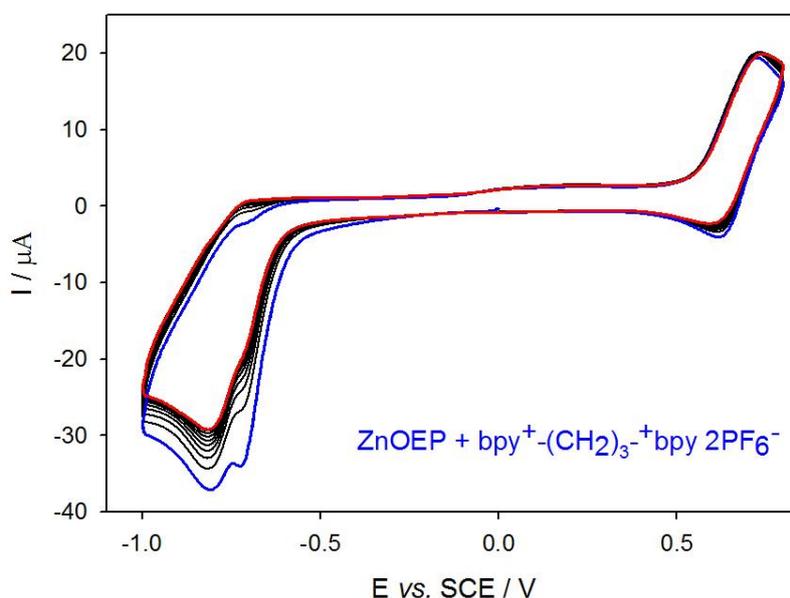


(où  $-\text{R}- = \text{py}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{py}^+$  et  $\text{ZnP} = \text{zinc porphyrin}$ )

Dans le cas de la porphyrine ZnOEP, la disubstitution se produit au moins aux deux des quatre positions méso (cis ou trans bisubstitution : substitution sur les carbones C5 et C10 ou C5 et C15 respectivement) [31].

Dans ce travail, le nucléophile utilisé  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$  et le copolymère n'est obtenu en présence de ZnOEP qu'après génération des dications de porphyrine  $\text{ZnOEP}^{2+}$  par balayage itératif (entre -1,3 V et 2,0 V) ou par électrolyse potentiostatique à potentiel suffisamment élevé [21].

Nous avons ainsi constaté que lorsque la limite de potentiel anodique n'est pas supérieure au potentiel de génération du cation radical  $\text{ZnOEP}^+$  (0,8 V), aucun film ne se dépose sur l'électrode ITO, ce qui prouve que la polymérisation ne se produit pas dans ce cas (figure 2). De plus, la vague d'oxydation du macrocycle reste assez irréversible, ce qui montre que le cation radical électrogénéré ne réagit plus. Il convient de noter que la vague de réduction détectée à -0,7 V correspond au couple redox  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy} / \text{bpy}^\bullet-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}^\bullet$ .



**Fig. 2 :** Voltammogrammes cycliques enregistrés lors de 25 balayages itératifs effectués entre -1,00 V et +0,80 V/ECS dans une solution 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (7/3) et NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.1 mol.L<sup>-1</sup>) de ZnOEP (0.25 mmol L<sup>-1</sup>) en présence de (bpy<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-<sup>+</sup>bpy).2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0.25 mmol L<sup>-1</sup>). ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. v = 0.1 V s<sup>-1</sup>. Courbe bleue: premier balayage (n=1). Courbe rouge: balayage final (n = 25).

Dans nos travaux antérieurs [27-32], nous avons conclu que, bien que la formation de cation radicalaire soit suffisante pour obtenir des porphyrines monosubstituées par électrosynthèse (quoi que nécessitant un temps beaucoup plus long que la voltamétrie cyclique), il est demandé de former un dication pour effectuer l'électropolymérisation de ZnOEP par voltamétrie cyclique itérative. Une contrainte cinétique peut expliquer cette différence en considérant que l'attaque nucléophile est plus rapide sur le dication que sur le cation radical. De ce fait, si les balayages itératifs sont arrêtés à un potentiel ne permettant que la formation du cation radicalaire, le temps caractéristique de la voltampérométrie cyclique à

100 mV.s<sup>-1</sup> pourrait être trop court pour que l'attaque nucléophile se produise. La présence dans ce cas des groupes éthyle diminue considérablement la cinétique de l'attaque nucléophile en position méso respectivement C5, C10, C15 ou C20. En outre, la nécessité d'appliquer un potentiel d'électropolymérisation plus élevé est liée au degré de substitution des macrocycles et à la présence de deux groupes chargés positivement sur chaque porphyrine une fois inclus dans les copolymères.

En conséquence, les porphyrines sont de plus en plus difficiles à oxyder, ce qui entraîne une augmentation du potentiel de polymérisation. Cette explication est également corroborée par le fait qu'un potentiel appliqué plus élevé a toujours été nécessaire pour réaliser l'électrosynthèse de porphyrines multisubstituées par électrolyse [18,31].

En fait, on peut également noter qu'une limite de potentiel anodique plus élevée devrait conduire à des chaînes de copolymères plus longues. Dans le cas contraire, si le potentiel supérieur est trop faible, mais toujours supérieur à celui de la première oxydation du monomère, seuls de petits oligomères susceptibles de se dissoudre devraient être obtenus.

### 2.1.2. Réactivité de zinc-méso-5,15-ditolyl-porphyrine ZnT<sub>2</sub>P

Dans cette étude, nous avons décidé d'utiliser l'outil zinc-*meso*-5,15-ditolyl-porphyrin (**ZnT<sub>2</sub>P**) qui ne présente que deux positions méso occupées par un proton substituable aux positions C10 et C20. Additionnellement, toutes les positions β de ZnT<sub>2</sub>P sont occupées uniquement par des protons. Une telle porphyrine fournira une meilleure accessibilité pour l'attaque nucléophile des groupes pyridyle de bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> comparativement à **ZnOEP** (figure 1).

De plus, il faut noter que dans la littérature, la porphine de magnésium n'a montré que la substitution nucléophile par la pyridine ou la triphénylphosphine aux méso-positions même si les β-positions sont uniquement occupées par des protons [34]. L'électrosynthèse de la méso-triarylphosphonium porphyrine de Zn et de Mg a également été rapportée à partir de la porphyrine de Zn ou de Mg triarylphosphonium présentant une substitution nucléophile principalement en méso et non en position β [35]. En outre, l'oxydation électrochimique des porphyrines Ni(II) pyridin-2-ylthio-méso-substituées a permis la fusion oxydative C-N des porphyrines pyridinyl-substituées en position méso, donnant des produits à base de pyridinium cationiques et dicationiques [36].

Afin de démontrer que le copolymère ne peut être obtenu qu'en utilisant uniquement ZnT<sub>2</sub>P qui présente deux positions méso portant H (c'est-à-dire les positions 10 et 20, ponts

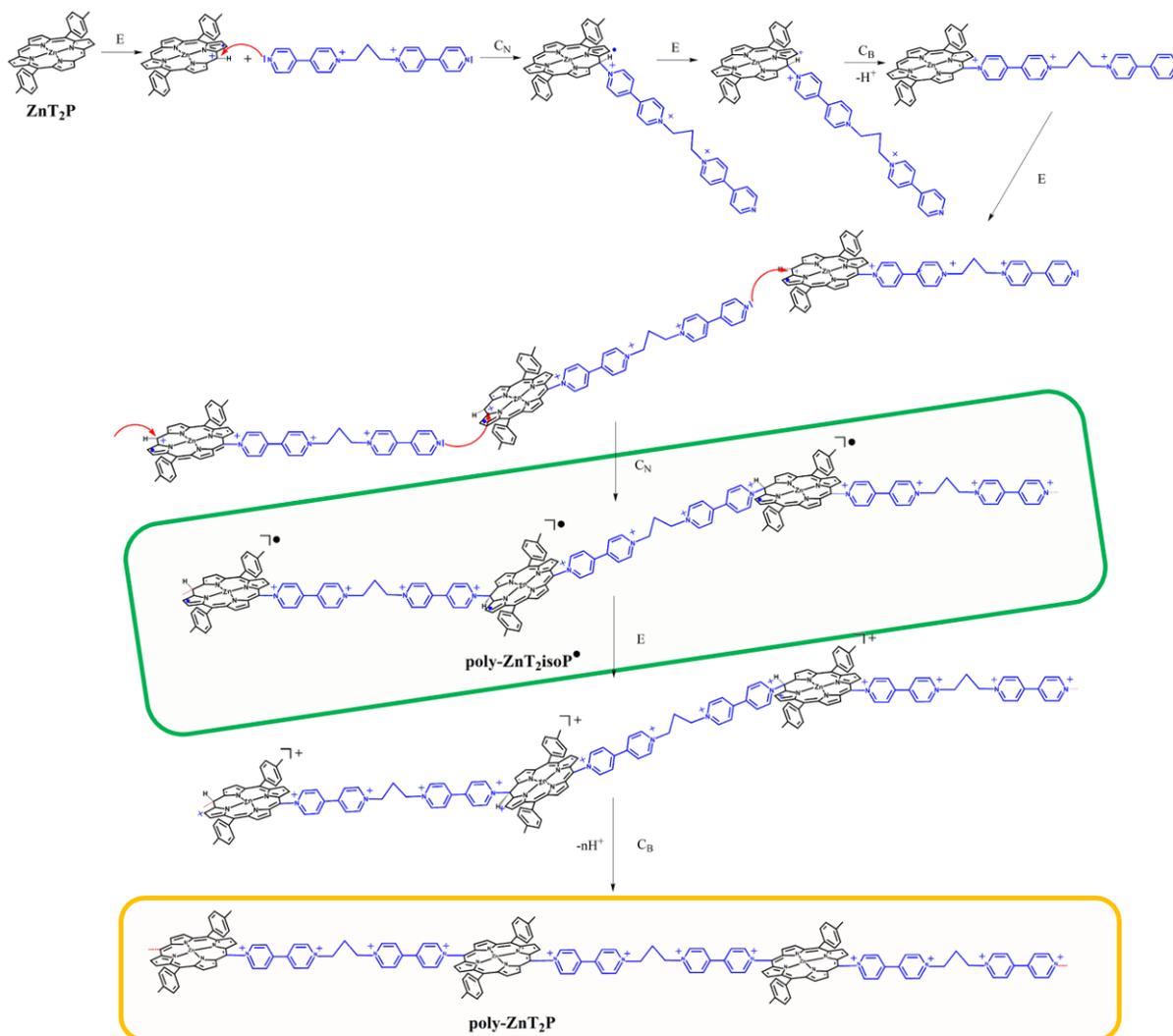
méthiniques), nous avons synthétisé la zinc-5-(4-méthoxyphényl)-10,20-di-p-tolylporphyrine, ZnAT<sub>2</sub>P (figure 1) dans laquelle une position méso C5 est occupée par un groupe méthoxyphényle. En présence de  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$  et ZnAT<sub>2</sub>P aucun copolymère n'a été obtenu, même après un grand nombre de balayages itératifs entre -1.0 V et 1.0 V ( $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ ), montrant que deux positions méso portant H sont nécessaires pour former le copolymère. De plus, pour la 5,15-ditolyl porphyrine de zinc (ZnT<sub>2</sub>P), l'attaque nucléophile ne semble être autorisée qu'aux positions 10 et 20 méso de la porphyrine.

Il faut noter qu'en l'absence de nucléophile, le radical cationique de ZnT<sub>2</sub>P<sup>•+</sup> électrogénéré peut subir une réaction de couplage radicalaire et la formation d'un dimère à liaison C-C par liaison méso-méso, meso-β ou β-β entre deux macrocycles. En effet, des travaux antérieurs dans la littérature utilisant la porphyrine 5,15-bis(3,5-di-tert-butylphényl) montraient uniquement la formation d'un mélange de dimères liés méso-méso et méso-β liés. Ces dimères présentaient une division de la bande de Soret des spectres optiques [37-39].

Cependant, lorsque des balayages itératifs potentiels sont effectués entre -1,0 V et +1,0 V ou +1,6 V en utilisant ZnT<sub>2</sub>P seul (en l'absence de nucléophile), aucun dépôt de film n'est observé sur l'électrode en ITO, ce qui suggère que la cinétique de la réaction de couplage radicalaire est relativement lente. La formation de dimères et éventuellement de petits oligomères solubles ne peut être complètement exclue.

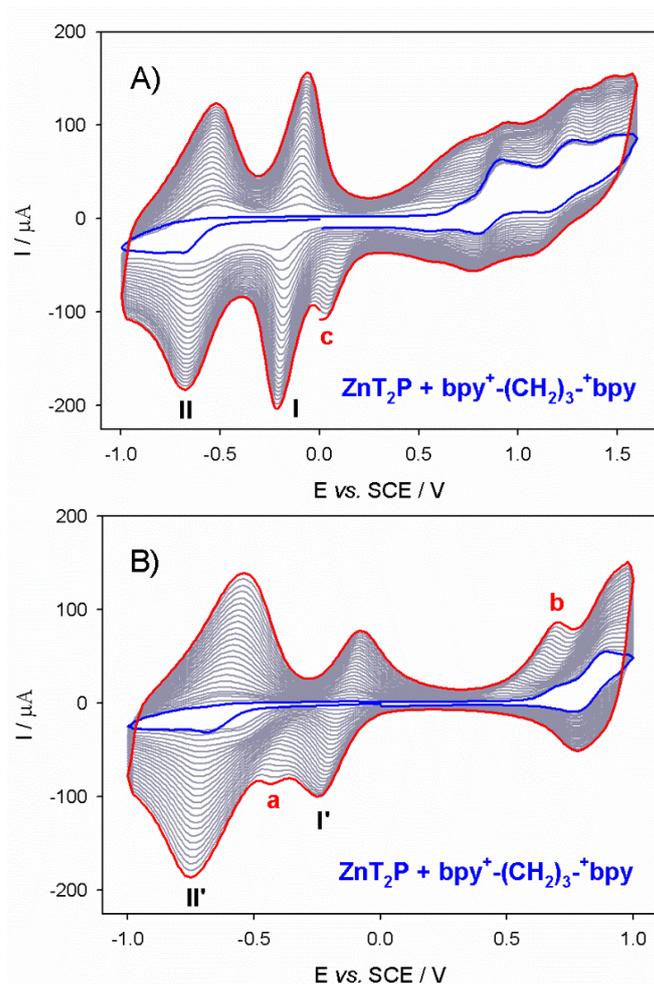
De plus, en présence de  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$  nucléophile, le couplage radicalaire n'est toujours pas détecté lors des scans itératifs, les copolymères étant obtenus uniquement avec le viologène ou double viologène. Les spectres UV-vis-NIR du copolymère déposé sur l'électrode ITO confirment également l'absence de dimère (ZnT<sub>2</sub>P)<sub>2</sub> ou oligomère (ZnT<sub>2</sub>P)<sub>n</sub> par couplage radicalaire à l'état solide. Le contrôle de la solution après l'électropolymérisation a été vérifié par spectroscopie UV-vis. Seul le monomère ZnT<sub>2</sub>P de départ a pu être détecté dans la solution, même après un grand nombre de balayages itératifs, montrant l'absence de quantité significative de dimère obtenue par couplage radicalaire. La spectroscopie UV-vis confirme également l'absence de démétallisation de la porphyrine ZnT<sub>2</sub>P de départ en solution même après dépôt d'un grand nombre de films. Ce qui démontre que l'ion Zn métallique reste dans le cycle porphyrinique pendant l'électropolymérisation et l'absence de dimère (ZnT<sub>2</sub>P)<sub>2</sub> ou oligomère en quantité détectable qui doit être formé par couplage radicalaire. Le procédé général d'électropolymérisation utilisé pour déposer les polymères à base de porphyrine sur les surfaces des électrodes ITO est décrit ci-dessous. Ce processus dépend de la polarisation de l'électrode de travail pendant le balayage de potentiel

qui est soit au premier potentiel d'oxydation pour produire du  $\text{ZnT}_2\text{P}^{\bullet+}$  (itération entre -1,0 V et +1,0 V) ou au second potentiel d'oxydation pour produire du  $\text{ZnT}_2\text{P}_2^+$  (itération entre -1,0 V et +1,6 V). Elle implique une série de réactions intermoléculaires en cascade conduisant à la formation d'oligomères et de copolymères physisorbés (figure 3). Le bis-nucléophile pontant utilisé comme précurseur est un bispyridinium dicationique  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}^+ \cdot 2\text{PF}_6^-$ , dérivé offrant deux cycles pyridine terminaux (figure 1).



**Fig.3** : Mécanisme de formation de l'intermédiaire poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup> selon le mécanisme (E<sub>1</sub>C<sub>Nmeso</sub>E<sub>2</sub>C<sub>B</sub>)<sub>n</sub> (encadré vert) et la finale poly-ZnT<sub>2</sub>P (encadré jaune) expliquant la réactivité d'un copolymère  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}^+ \cdot 2\text{PF}_6^-$  lors de l'oxydation des  $\text{ZnT}_2\text{P}$ . Le poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup> est obtenu par balayage itératif entre -1.0 V et +1.0 V, le poly-ZnT<sub>2</sub>P est obtenu dans le cas d'un balayage itératif entre -1,0 V et +1,6 V.

Lors de l'électropolymérisation du ZnT<sub>2</sub>P en présence de  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$ , lorsque la limite de potentiel anodique est de +1,60 V, on observe que l'intensité des pics d'oxydation augmente corrélée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche (figure 4A). La première analyse des potentiels négatifs ne révèle qu'une seule réduction irréversible centrée sur le pyridinium dans le cas de l'utilisation du  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}\cdot 2\text{PF}_6^-$ . A partir du deuxième balayage, dans la plage de potentiel cathodique, les pics de réduction observés à environ -0,13 V/ECS (pic I) et -0,63 V/ECS (pic II) pour le poly-ZnT<sub>2</sub>P (figure 4A) ont été attribués aux transferts électroniques sur les unités viologènes électrogénées introduites entre deux porphyrines [21,25-26,28]. Le pic c est attribué à la réduction d'un intermédiaire d'isoporphyrine oxydé obtenu en utilisant 1,6 V comme potentiel final pendant le balayage itératif. L'augmentation continue du courant de ces vagues de réduction indique une croissance régulière du film copolymère sur l'électrode de travail ITO.



**Fig. 4:** Voltammogrammes cycliques enregistrés au cours de 25 balayages itératifs effectués entre A)  $-1.00$  V et  $+1.00$  V/ECS et B)  $-1.00$  V et  $+1.60$  V/ECS dans une solution  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (7/3) de  $\text{ZnT}_2\text{P}$  ( $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) en présence de  $(\text{bpy}^+(\text{CH}_2)_3\text{-bpy})\cdot 2\text{PF}_6^-$  ( $0.25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) et  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ). ET: ITO.  $S = 1 \text{ cm}^2$ .  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

(a) Pic attribué à la réduction d'un électron du pyridium directement lié à l'isoporphyrine accompagnant le couplage radicalaire (intramoléculaire ou intermoléculaire) et à la formation de la liaison C-C;

(b) Pic d'oxydation qui régénère le radical isoporphyrine ainsi que le pyridinium;

(c) Pic attribué à la réduction d'un intermédiaire d'isoporphyrine oxydé obtenu en utilisant  $1,6$  V comme potentiel final pendant le balayage itératif;

Pic I': première réduction du viologène (réduction d'un électron);

Pic II': deuxième réduction du viologène (deux réductions d'électrons);

Pics I et II: réduction successive des double viologène espaceurs;

Courbe bleue: premier balayage ( $n=1$ ). Courbe rouge: balayage final ( $n = 25$ ).

Pendant l'électropolymérisation de  $\text{ZnT}_2\text{P}$  en présence de  $(\text{bpy}^+(\text{CH}_2)_3\text{-bpy})\cdot 2\text{PF}_6^-$ , lorsque la limite de potentiel anodique est  $+1,00$  V (figure 4B), en dessous du premier potentiel d'oxydation à base de porphyrine, le  $\pi$ -radical cation  $\text{ZnT}_2\text{P}^{\bullet+}$  est produit. En conséquence, nous avons observé des changements significatifs au cours du processus d'électropolymérisation (figure 4B). Dans la partie anodique, l'intensité du pic d'oxydation

proche de +0,79 V correspondant à la première oxydation de ZnT<sub>2</sub>P augmente continuellement sans décalage pendant l'électropolymérisation prouvant la formation d'un nouveau copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** dans cet intervalle de potentiel.

Dans le domaine cathodique, trois réductions successives sont observées à -0,18 V (pic I'), -0,44 V (pic b) et -0,70 V (pic II') (figure 4B). Il faut noter que le pic b est irréversible et que le pic I' est environ la moitié de l'intensité du pic II'. Ces résultats indiquent la formation d'un copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** ayant un comportement différent de celui du poly-ZnT<sub>2</sub>P. Nous présentons ci-dessous une caractérisation détaillée des deux copolymères, à savoir le poly-ZnT<sub>2</sub>P et le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**. Une comparaison entre leurs différentes propriétés est faite le cas échéant.

### 3. Caractérisation des films

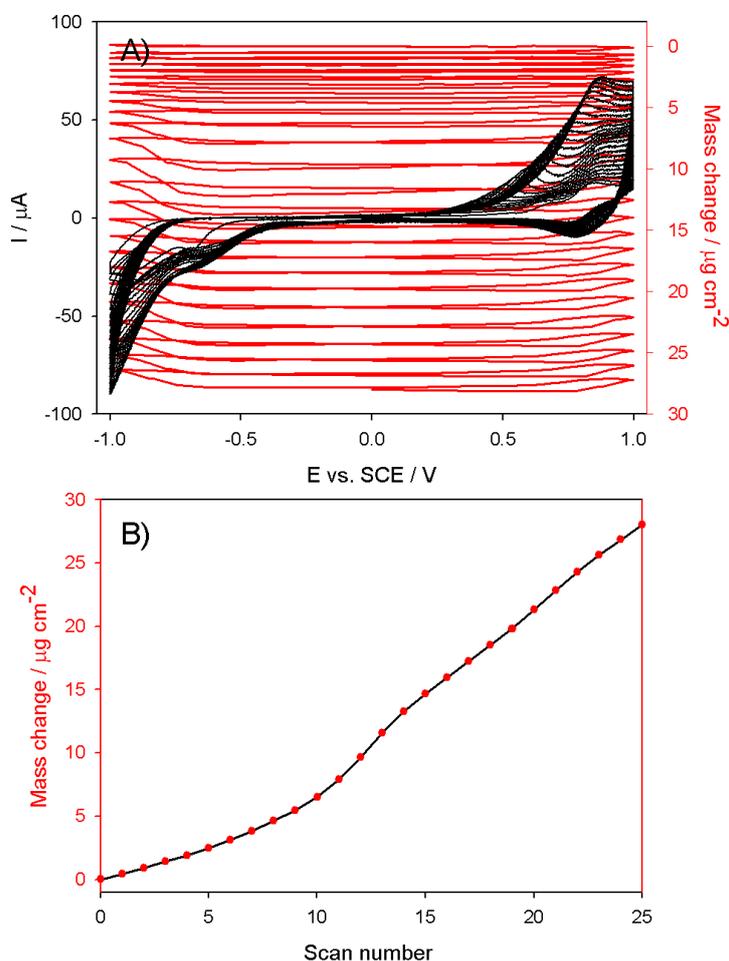
#### 3.1. Microbalance électrochimique en cristal de quartz (EQCM) pour le dépôt de copolymères

L'électrosynthèse de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** par l'électropolymérisation avec des balayages itératifs entre -1,00 et +1,00 V (Figure 5) a été suivie in-situ par EQCM. La variation de la fréquence de résonance du quartz ( $\Delta f$ ) diminue lorsque le nombre de cycles potentiels augmente, ce qui est lié à l'augmentation de la quantité de polymère déposé ( $\Delta m$ ), calculée en utilisant l'équation de Sauerbrey [40].

En outre, la trace du premier balayage de la figure 5B montre une diminution significative de la fréquence de résonance et donc une augmentation de la masse déposée lors de la première oxydation de la porphyrine; c'est-à-dire que l'électropolymérisation se produit lors de la formation du cation radical porphyrine **ZnT<sub>2</sub>P<sup>•+</sup>** en présence de  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-^+\text{bpy}, 2\text{PF}_6^-$ . La masse du film copolymère augmente avec le nombre de cycles potentiels  $n$  (figure 5B). Notez qu'un changement de pente peut être observé pour  $n > 10$ , ce qui pourrait être lié à une transition dans l'architecture 3D du film de copolymère et à l'incorporation d'électrolyte support ainsi que de molécules de solvant.

Après 25 balayages itératifs, 28,01 mg / cm<sup>2</sup> de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** sont déposés. La couverture de surface calculée  $\Gamma$  en mole par unité de surface pour le polymère ( $\text{ZnT}_2\text{P-bpy}^{2+}-(\text{CH}_2)_3-^{2+}\text{bpy}\cdot 4\text{PF}_6^-$ ) est de  $18,8 \times 10^{-9}$  mol.cm<sup>-2</sup>. Un comportement similaire a été observé pour l'électropolymérisation du poly-ZnT<sub>2</sub>P en utilisant des balayages itératifs entre -1,00 et +1,60 V. Les couvertures après 25 balayages itératifs étaient d'environ 35,38 mg.cm<sup>-2</sup>. La

couverture de surface calculée  $\Gamma$  en mole par unité de surface était de  $23,76 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ , une valeur similaire à celle obtenue pour le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**.



**Fig. 5:** A) Voltammogrammes cycliques consécutifs (25 premiers balayages) entre -1.0 V et +1.0 V et mesures électrochimiques de la microbalance des cristaux de quartz ( $\Delta m$ ) pour les 10 premiers balayages lors de la formation de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** obtenu par électropolymérisation de  $0.25 \text{ mmol.L}^{-1}$  **ZnT<sub>2</sub>P** avec  $0.25 \text{ mmol.L}^{-1}$   $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}, 2\text{PF}_6^-$  ( $0.25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) dans  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (7/3) en présence de  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ . Electrode de travail : ITO ( $A = 0.2 \text{ cm}^2$ ) déposé sur un cristal de quartz de 9,08 MHz de type AT.  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

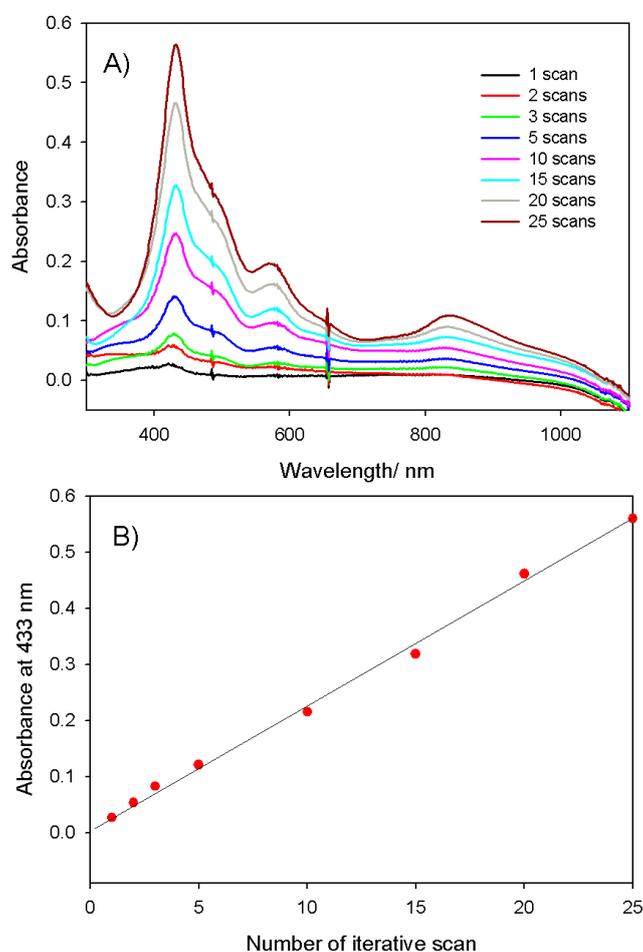
B) Changement en masse ( $\Delta m$ ) des 25 premiers balayages calculés à partir de l'équation de Sauerbrey en fonction du nombre de balayages  $n$ .

### 3.2. Spectroscopie UV-Vis

Les spectres UV-visible sur électrodes ITO revêtues du copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** ont été mesurées à différentes épaisseurs et comparées (figure 6). L'intensité d'absorption des chromophores augmente linéairement avec le numéro de balayage itératif (figure 6B). Ces résultats ont été confirmés par des expériences AFM (figure 8 et 9 pour les

**poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**) où l'épaisseur augmente linéairement en fonction du nombre de balayages itératifs (figure 9C).

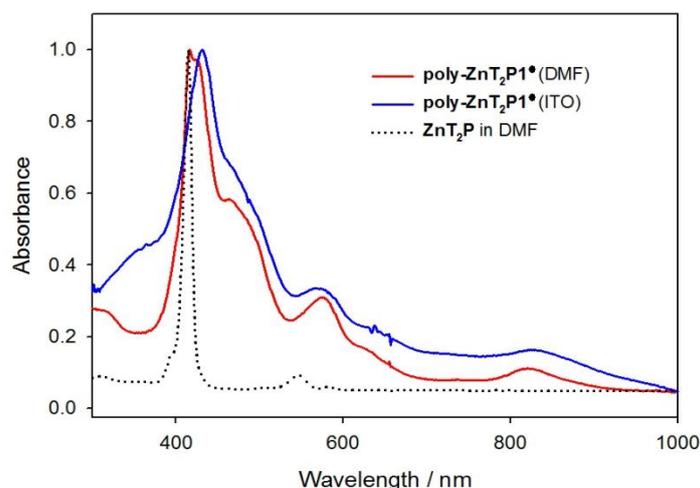
Un spectre UV-visible typique de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** obtenu après électropolymérisation entre -1,00 et +1,00 V/ECS présentait une large bande d'absorption Soret divisée à  $\lambda = 432$  nm et  $\lambda = 473$  nm. Les bandes étaient décalées vers le rouge de 17 et 58 nm respectivement par rapport au monomère ZnT<sub>2</sub>P (tableau 1 et figure 4). Les bandes visibles (bandes Q), observées à 571 et 635 nm, sont également décalées vers le rouge de 25 et 51 nm par rapport à ZnT<sub>2</sub>P et une bande supplémentaire à 831 nm est également détectée (figure 7).



**Fig.6:** A) Spectre d'absorption UV-visible de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** sur l'ITO avec différents nombres de balayages itératifs entre -1.00 et +1.00 V/ECS ( $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>). Une seule face est couverte par l'ITO.

B) Représentation graphique de l'absorbance mesurée à  $\lambda = 433$  nm par rapport au nombre de balayages itératifs

Ces films électropolymérisés se sont révélés entièrement solubles dans le DMF. L'analyse des **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** en solution par spectroscopie d'absorption UV-Vis a donné des spectres comparables à ceux enregistrés sur le film solide (figure 7).



**Fig. 7:** Spectre UV-Vis-NIR normalisé de l'électrode ITO modifiée par **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP1<sup>•</sup>**, obtenu avec 10 balayages itératifs entre -1.00 et +1.00 V/ECS à  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$  (ligne bleue), et **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP1<sup>•</sup>** (ligne rouge) et **ZnT<sub>2</sub>P** (ligne pointillée noire) dans une solution de DMF.

La superposition des spectres d'absorption UV-visible-NIR de ZnT<sub>2</sub>P en solution et du copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** déposés sur l'ITO sont présentés à titre de comparaison à la figure 7. Elle révèle que la bande de Soret, attribuée à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  à base de porphyrine principale, est beaucoup plus large, fractionnée et plus décalée vers le rouge pour les **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** sur les électrodes ITO que pour le ZnT<sub>2</sub>P (tableau 1).

**Tab.1:** Données spectrales UV-visibles pour **ZnT<sub>2</sub>P**, et  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy}^+ \cdot 2\text{PF}_6^-$  dans 1,2-EtCl<sub>2</sub>, **poly-ZnT<sub>2</sub>P<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** sur les électrodes optiques transparentes ITO. Entre crochets : coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon / 10^3 \text{ L.M.cm}^{-1}$ ).

Composé	Bande Soret /nm	Bande Q/nm	Bande $\pi-\pi^*$ /nm
<b>ZnT<sub>2</sub>P</b>	415 (405.4)	546 (18.9), 584 (4.9)	
<b>ZnT<sub>2</sub>P-bpy<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-a</sup></b>	429 (584.8)	561 (42.4), 611 (18.1)	
<b>bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bpy<sup>+</sup> 2PF<sub>6</sub><sup>-a</sup></b>			266 (40.8)
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•b</sup></b>	432, 473 (shoulder)	571, 635, 831	
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•c</sup></b>	415, <sup>f</sup> 423 (shoulder), 463 (shoulder)	573, 631, 825	
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>P<sup>d</sup></b>	429	573, 614, 811	
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>P<sup>e</sup></b>	415, <sup>f</sup> 429	573, 614, 811	

<sup>a</sup> Dans CH<sub>3</sub>Cl.

<sup>b</sup> Copolymères obtenus par balayage itératif entre -1.00 V et +1.00 V/ECS sur ITO.

<sup>c</sup> Copolymères obtenus par balayage itératif entre -1.00 V et +1.00 V/ECS dans DMF.

<sup>d</sup> Copolymères obtenus par balayage itératif entre -1.00 V et +1.60 V/ECS sur ITO.

<sup>e</sup> Copolymères obtenus par balayage itératif entre -1.00 V et +1.60 V/ECS dans DMF.

<sup>f</sup> Bande de Soret de **ZnT<sub>2</sub>P** qui a été encapsulé dans le film lors de l'électropolymérisation et libérée lors de la dissolution du monomère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**.

Le décalage vers le rouge des bandes de Soret (B) et de Q pourrait résulter de la présence de groupes pyridinium attracteurs d'électrons ainsi que de la conformation en selle non plane du macrocycle. Les décalages optiques vers le rouge induits par la non-planarité des porphyrines sont bien documentés. [41-44] et ont été rationalisés par une plus grande déstabilisation des orbitales moléculaires occupées (HOMO) les plus hautes par rapport aux orbitales moléculaires inoccupées (LUMO) les plus basses, ce qui a réduit les écarts entre HOMO et LUMO [45-48]. De tels changements peuvent également être compris en considérant la présence d'un couplage excitateur intra et intermoléculaire entre le macrocycle de la porphyrine et le copolymère [49].

Les bandes supplémentaires à 473 et 831 nm peuvent être attribuées à la structure isoporphyrinique présente dans le copolymère. Des bandes similaires ont déjà été observées dans le cas du monomère stable d'isoporphyrine [5]. Il est intéressant de noter que l'élargissement et la division de la bande de Soret ainsi que la présence d'une bande supplémentaire dans le proche infrarouge entre 750 nm et 1000 nm devraient être avantageux pour les applications photovoltaïques en étendant le domaine de l'absorption lumineuse solaire.

Le radical isoporphyrine **Poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** s'est révélé très stable en présence d'oxygène (toujours stable même après un an). Il est également stable en solution de DMF.

Nous avons également étudié divers copolymères **poly-ZnT<sub>2</sub>P** films revêtus, préparés en modifiant le nombre de balayages itératifs *n* utilisés pour l'électropolymérisation (entre -1,00 V et +1,60 V). Ils ne présentaient qu'une seule grande bande d'absorption de Soret à  $\lambda = 429$  nm avec un décalage vers le rouge de 14 nm par rapport au monomère ZnT<sub>2</sub>P (Tableau 1). Là encore, l'absorbance enregistrée à  $\lambda = 429$  nm (bande de Soret de la porphyrine) en fonction du nombre de balayages itératifs *n* montre une augmentation quasi linéaire de l'intensité du chromophore.

Cependant, la bande supplémentaire à 473 nm n'a pratiquement pas été détectée. Ce qui suggère qu'à potentiel d'application plus élevé, le copolymère intermédiaire d'isoporphyrine pourrait être consommé en donnant la structure finale du copolymère avec un double viologène comme espaceur. Mais la consommation n'est pas quantitative, probablement en raison des facteurs suivants:

- i) l'épaisseur importante du film;
- ii) la difficulté d'oxyder complètement le film si l'on utilise une vitesse de balayage de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

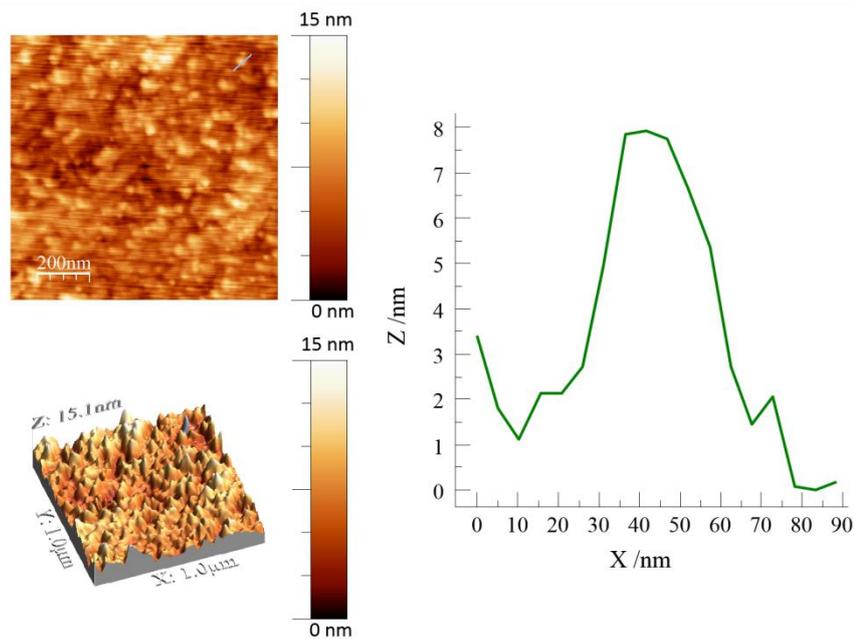
### 3.3. Morphologie du film (Microscopie à force atomique)

#### 3.3.1. La morphologie du copolymère poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>

Les films obtenus par balayage itératif entre  $-1,0 \text{ V}$  et  $+1,0 \text{ V}$  ont été étudiés par microscopie à force atomique à balayage (AFM) (Figures 8 et 9). Dans une illustration caractéristique le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**, se présente à la surface sous la forme de bobines serrées d'un diamètre moyen d'environ 60 à 70 nm, la hauteur étant d'environ 8,0 nm pour le film obtenu après 3 balayages itératifs entre  $-1,0 \text{ V}$  et  $+1,0 \text{ V}$  (figure 8). La rugosité moyenne de la surface (RMS) du film a été estimée à 2,0 nm pour le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**, (calculée à partir d'une surface de  $1,0 \mu\text{m}^2$  figure 8).

Le copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** obtenu après un nombre de balayages itératifs plus élevé présentait une morphologie comparable mais montrait dans plusieurs positions une certaine agrégation des bobines accompagnée d'une valeur plus grande de la RMS (8,8 nm pour  $n = 10$ ). La formation d'agrégats de bobines pourrait être liée au changement de pente de la masse déposée, observée à partir des mesures EQCM (figure 5).

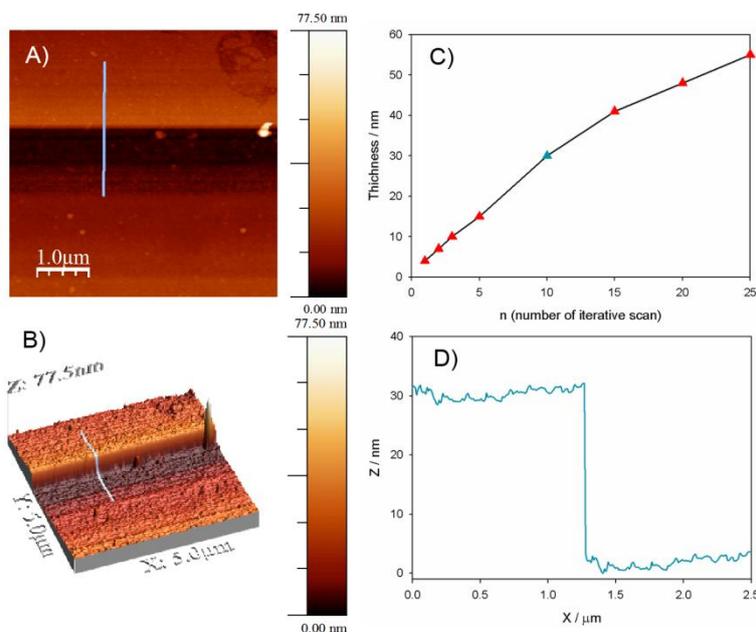
Les films de **poly-ZnT<sub>2</sub>P** ont également été étudiés par AFM. Le copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>P** apparaît à nouveau à la surface sous forme de bobines serrées d'un diamètre moyen d'environ 120-150 nm, la hauteur étant d'environ 25-30,0 nm pour le film obtenu après 20 balayages itératifs ( $n = 20$ ). La rugosité moyenne de la surface des films a été estimée à 3,0 nm.



**Fig. 8:** Gauche : Carte de topographie AFM de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (dépôt entre -1,0 V et +1,0 V/ECS sur ITO, n = 3). Droite : analyse par section de l'agrégat.

### 3.3.2. Mesure de l'épaisseur de films copolymères

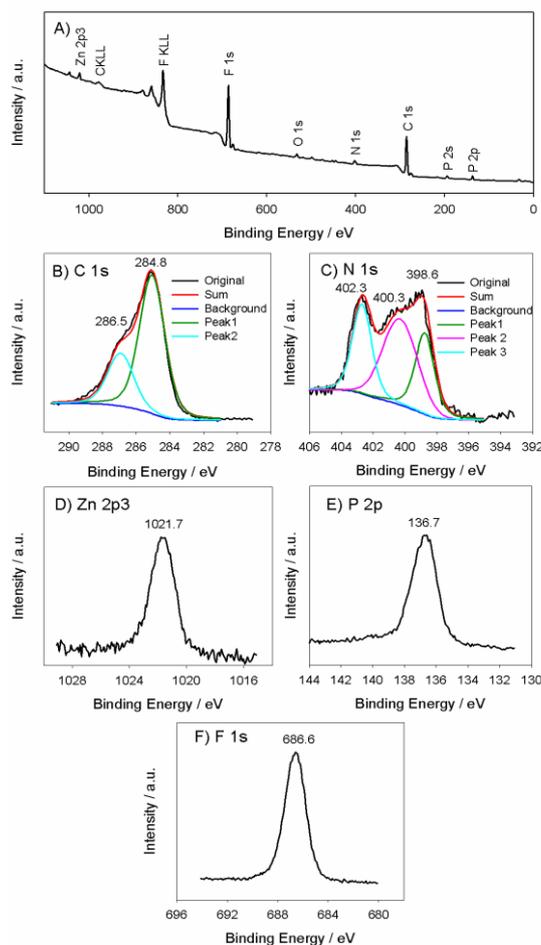
L'épaisseur du copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (figure 9) a été estimée en effleurant le film avec une pointe métallique trempée dans le DMF et en mesurant les hauteurs relatives de chaque côté de la rayure (figure 9AB). L'épaisseur mesurée par AFM augmente avec le temps de dépôt pour atteindre une valeur limite supérieure pour tous les films étudiés. Cette tendance est conforme aux données enregistrées par spectroscopie d'absorption UV-Vis. L'épaisseur mesurée après dix balayages itératifs (vitesse de balayage de 100 mVs<sup>-1</sup>) a été estimée à 30 nm pour le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (figure 9CD, triangle cyan foncé).



**Fig. 9:** A) Mode de prise d'empreinte topographie AFM (AFM, graphique de surface, vue de dessus 2D) image de l'électrode ITO modifiée avec **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** obtenu après 10 balayages itératifs. B) AFM 3D d'analyse d'images et de coupes. C) Épaisseur mesurée à partir de l'AFM par rapport à différents nombres de balayages itératifs (entre - 1,0 et 1,0 V/ECS). D) Analyse des sections.

### 3.4. Spectre photoélectronique à rayons X (XPS) de copolymères

Les films de copolymères ont également été étudiés par spectroscopie photoélectronique aux rayons X. L'analyse des spectres de contrôle du **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (figure 10) confirme la présence de l'isoporphyrine, ainsi que la présence du  $-V^{2+}-(CH_2)_3-V^{2+}$  espaceur (Zn 2p<sub>3</sub> à 1021.7 eV, N 1s, et C 1s pics), tandis que les signaux pour F 1s (686.6 eV), et P 2p (136.7 eV), les électrons proviennent du contre-ion incorporé  $PF_6^-$  pour équilibrer les charges de pyridine. Les pics C1s sont composés de deux signaux à 284,8 et 286,5 eV attribués respectivement aux atomes de carbone homo et hétéro liés à l'azote. Les pics N1s révèlent la présence de trois types d'azote chimiquement différents. Les contributions à 398,6 eV et 400,3 eV sont attribuées respectivement à l'azote iminique et au bispyridinium réduit. Les sommets à 402,3 eV pourrait résulter des groupes viologéniques et de la présence de tétrabutylammonium dans le film. Le signal O 1s provient de H<sub>2</sub>O adsorbé sur la surface du copolymère [50]. Un comportement similaire est observé pour les films de **poly-ZnT<sub>2</sub>P**.



**Fig. 10:** Spectres XPS des électrodes ITO modifiées poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup> sur ITO (obtenues à partir de ZnT<sub>2</sub>P et (bpy<sup>+</sup> -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-<sup>+</sup> bpy),2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (1)) obtenues après 25 balayages itératifs entre -1,00 et +1,00 V/ECS. Spectres XPS (A), C 1s (B), N 1s (C), Zn 2p3 (D), P 2p3 (E), F 1s (F).

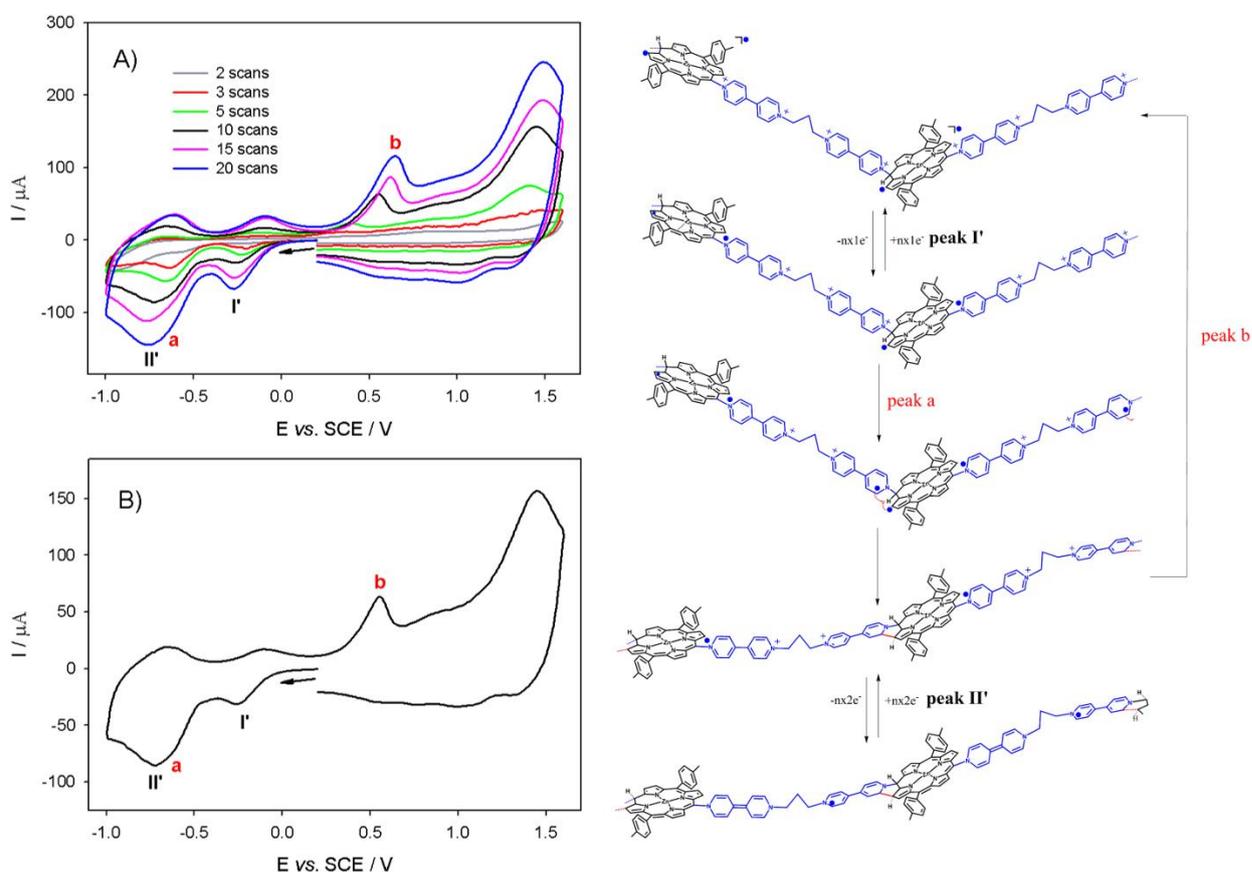
### 3.5. Etudes voltampérométriques cycliques des films copolymères.

#### 3.5.1. Du poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>

Les polymères électroactifs déposés par voltampérométrie cyclique (n balayages itératifs) sur les surfaces ITO ont été caractérisés par des méthodes électrochimiques. Les courbes CV illustrées à la figure 6 ont été enregistrées avec un copolymère déposé sur la surface de l'électrode pour divers balayages de potentiel (n = 2, 3, 5, 10, 15, 20 cycles) entre -1,0 V et +1,0 V. L'électrode a ensuite été retirée de la cellule électrochimique, lavée avec du CH<sub>3</sub>CN et utilisée comme électrode de travail dans une solution électrolytique propre contenant uniquement le solvant et l'électrolyte de base.

Pendant le balayage cathodique, trois vagues successives sont observées pour le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (figure 11AB et Tableau 2), la première et la dernière étant réversibles. La première vague de réduction bien définie, en forme de cloche, observée à -0,18 V/ECS (pic I')

est attribuée à la formation de cations radicaux viologènes dans le copolymère ( $-\text{ZnT}_2\text{isoP}-\bullet\text{py-py}^+-\text{(CH}_2)_3-\text{py-py}^+-\text{ZnT}_2\text{isoP}-$ ). La deuxième vague (pic a) détectée à  $-0,62 \text{ V/ECS}$  est irréversible et très proche du dernier processus (pic II'). Cette vague (pic a) correspond probablement à la réduction du pyridinium lié à l'isoporphyrine ( $\text{ZnT}_2\text{isoP}-\bullet\text{py-py}^+-\text{(CH}_2)_3-\text{py-py}^+-\text{ZnT}_2\text{isoP}-$ ) tandis que la dernière vague de réduction réversible, bien définie, en forme de cloche, observée (pic II') est attribuée au second transfert d'électrons centré sur le viologène (transfert de deux électrons par espaceur donnant  $\text{ZnT}_2\text{isoP-py-py}-(\text{CH}_2)_3\text{-py-py-ZnT}_2\text{isoP}-$ ). La réduction du monomère ( $\text{py-py}^+ - (\text{CH}_2)_3 - \text{py-py}$ ,  $2\text{PF}_6^-$ ) est mesurée à  $-0,68 \text{ V}$ .



**Fig. 11:** Voltammogrammes cycliques de poly- $\text{ZnT}_2\text{isoP}^\bullet$  obtenus avec  $\text{bpy}^+-\text{(CH}_2)_3-\text{bpy} \cdot 2\text{PF}_6^-$  et  $\text{ZnT}_2\text{P}$  après:

- à gauche A)  $n = 2, 3, 5, 10, 15$  et  $20$  en utilisant des balayages itératives entre  $-1.0 \text{ V/ECS}$  et  $+1.0 \text{ V/ECS}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (3/7) avec  $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ . ET: ITO.  $S = 1\text{cm}^2$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Les pics irréversibles non marqués en partie anodique correspondent à l'oxydation du  $\pi$ -cyclique du macrocycle.

- à droite : mécanisme de réaction proposé.

**Tab. 2:** Données électrochimiques pour **ZnOEP**, **ZnT<sub>2</sub>P**, **bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**, **poly-ZnT<sub>2</sub>P**, et **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**.

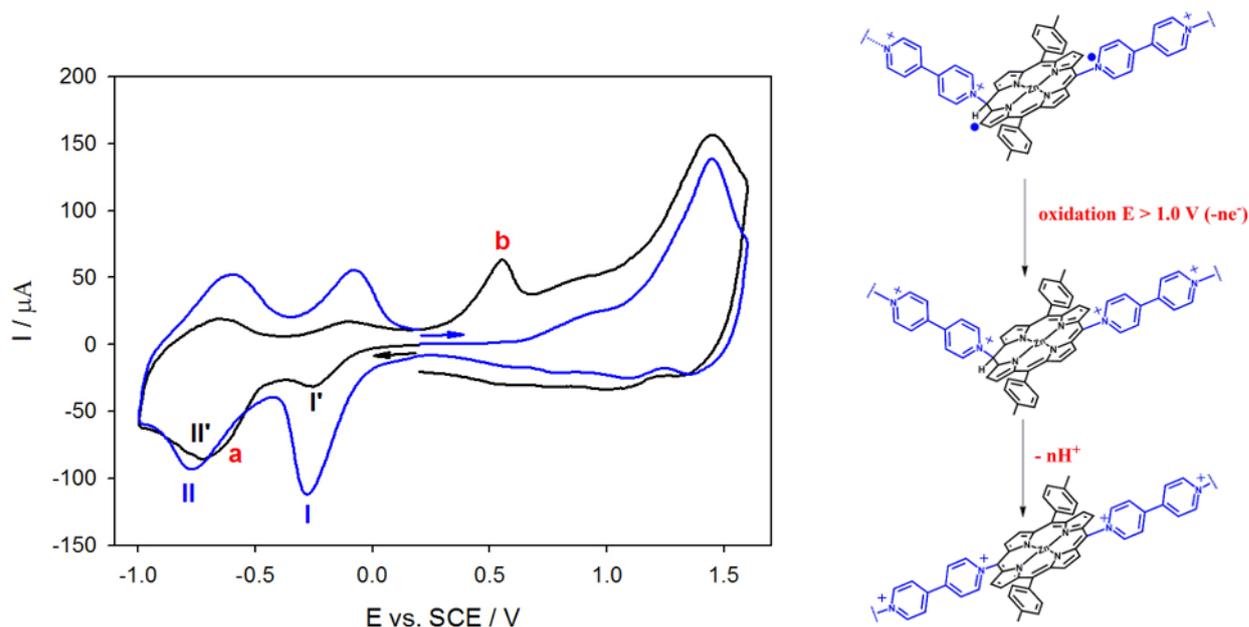
Composé	Oxydation de cycles			Réduction de l'espaceur			Réduction de cycles	
	pic b			pic I ou I'	pic a (ou pic c)	pic II ou II'		
<b>ZnOEP<sup>a</sup></b>	1.08 (130)	0.71 (128)					-1.66	
<b>ZnT<sub>2</sub>P<sup>a</sup></b>	1.08 (150)	0.79 (90)					-1.41 (160)	-1.84 (170)
<b>bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup></b>					<b>-0.68<sup>irr</sup></b>			
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup></b>	+1.45 <sup>irr</sup>	+0.89 <sup>irr</sup>	<b>+0.55<sup>irr</sup></b>	-0.18 (140)	<b>-0.62<sup>irr</sup></b>	-0.70 (70)		
<b>poly-ZnT<sub>2</sub>P</b>	+1.35 <sup>irr</sup>	+1.09 (130)		-0.13 (170)	<b>(+0.08<sup>irr</sup>)</b>	-0.63 (120)		

<sup>a</sup> Potentiels en V/ECS obtenus par voltampérométrie cyclique dans 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> avec 0.1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>, vitesse de balayage = 100 mV s<sup>-1</sup>. Electrode de travail: ITO, S=1 cm<sup>2</sup>.

<sup>b</sup> Potentiels en V/ECS obtenus par voltampérométrie cyclique en CH<sub>3</sub>CN/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (3/7) pour 0.1 mol L<sup>-1</sup> TBAPF<sub>6</sub>, vitesse de balayage = 100 mV s<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Potentiels en V/ECS obtenus par voltampérométrie cyclique dans H<sub>2</sub>O pour 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaI. Les potentiels de demi-vague donnés sont égaux à  $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ .  $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ .

De plus, les films de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** électropolymérisés entre -1,0 V/ECS et +1,0 V/ECS peuvent être oxydés davantage jusqu'à 1,6 V (figure 12).

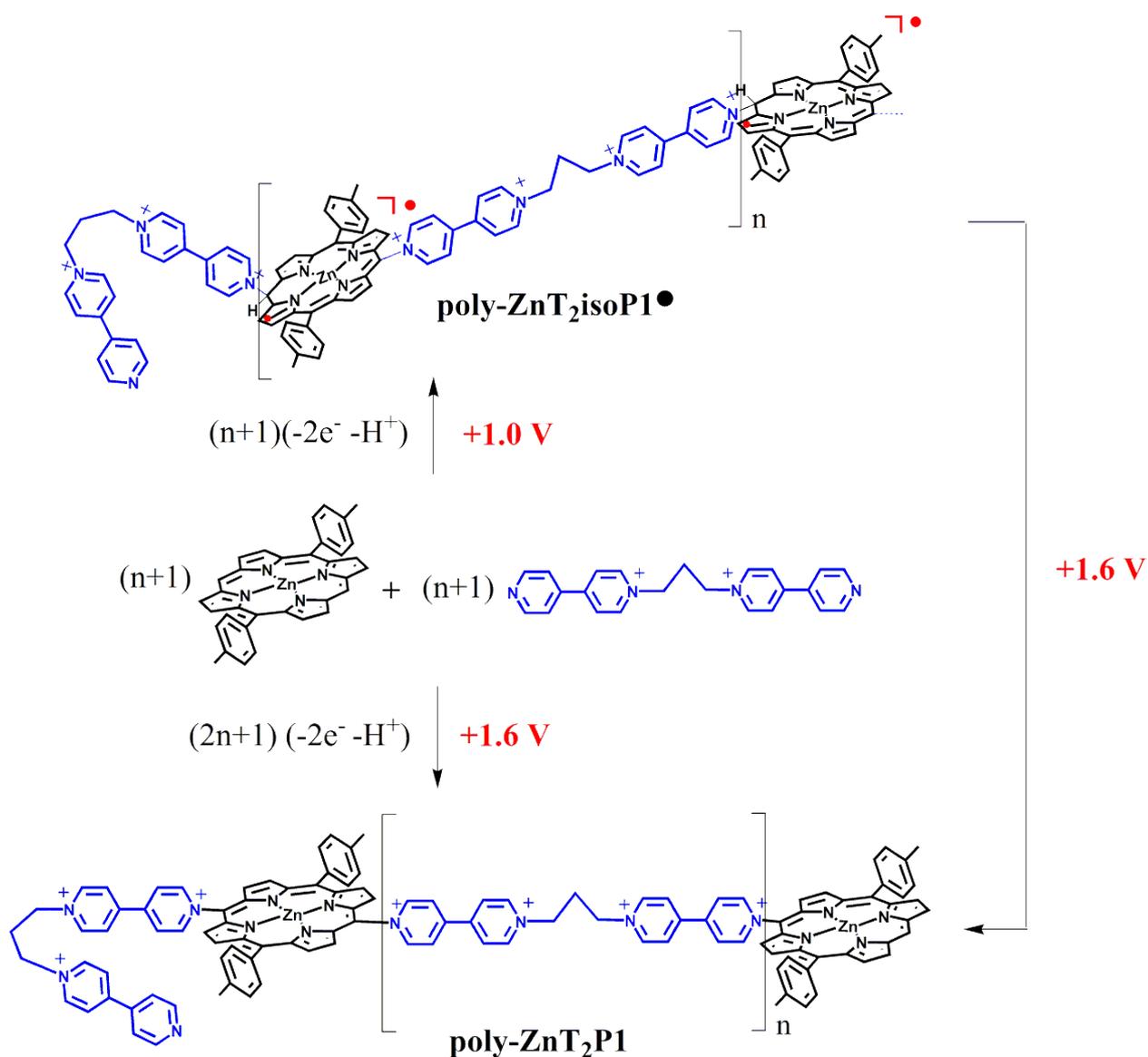


**Fig. 12:** A gauche : voltammogrammes cycliques de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** obtenus avec  $\text{bpy}^+-(\text{CH}_2)_3-\text{bpy} \cdot 2\text{PF}_6^-$  et  $\text{ZnT}_2\text{P}$  après  $n = 10$  scans, en utilisant un balayage itératif entre -1,0 V/ECS et +1,0 V/ECS en  $\text{CH}_3\text{CN}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (3/7) avec 0.1 M  $\text{TBAPF}_6$  ET: ITO.  $S = 1 \text{ cm}^2$ .  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Courbe bleue : le sens de balayage du potentiel est inversé par rapport à la courbe noire avec une nouvelle électrode.

A droite: mécanisme proposé pour expliquer la conversion de la **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** pour **poly-ZnT<sub>2</sub>P** pendant l'oxydation (courbe bleue). Les pics I et II correspondent à la formation du cation bis-radicalaire viologène (couple  $\text{V}^{2+}-(\text{CH}_2)_3-\text{V}^{2+}/\text{V}^{+\bullet}-(\text{CH}_2)_3-\text{V}^{+\bullet}$ , pic I) et la seconde réduction de deux unités viologéniques cationiques bis-radicalaires des espaceurs donnant  $\text{V}^0-(\text{CH}_2)_3-\text{V}^0$  (couple  $\text{V}^{+\bullet}-(\text{CH}_2)_3-\text{V}^{+\bullet}/\text{V}^0-(\text{CH}_2)_3-\text{V}^0$ , pic II).  $\text{V} = \text{py-py}$ .

L'oxydation des unités radicalaires d'isoporphyryne donnant l'isoporphyryne oxydée est alors possible. À ce stade, l'atome d'hydrogène situé sur le méso-carbone peut être libéré, donnant un copolymère ayant des propriétés rédox similaires à celles du **poly-ZnT<sub>2</sub>P**. Ainsi, il est possible d'oxyder le radical isoporphyryne **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**, puis d'éliminer l'atome d'hydrogène situé sur le méso-carbone, qui donne la formation de **poly-ZnT<sub>2</sub>P** avec un espaceur double viologène (figure 13).



**Fig.13:** Schéma d'électropolymérisation expliquant la réactivité de  $bpy^+-(CH_2)_3-bpy \cdot 2PF_6^-$  en présence de ZnT<sub>2</sub>P dans le cas d'un balayage itératif entre -1,0 et +1,0 V/ECS ou entre -1,0 V/ECS et +1,6 V/ECS.

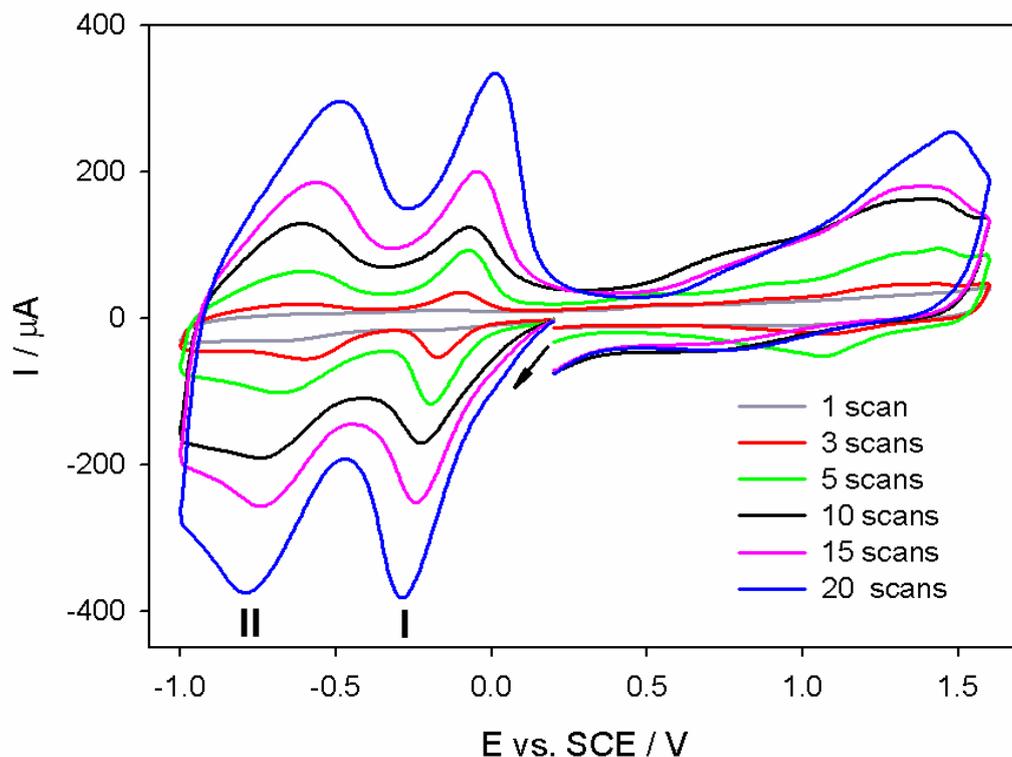
### 3.5.2. Etudes voltampérométriques cycliques de l'intervalle du film poly-ZnT<sub>2</sub>P

L'électropolymérisation par balayage itératif entre -1,00 V/ECS et +1,60 V/ECS en présence de ZnT<sub>2</sub>P et  $bpy^+-(CH_2)_3-bpy \cdot 2PF_6^-$ , a également été effectuée pour obtenir le film poly-ZnT<sub>2</sub>P avec double espaceur viologène (figure 3). Ces films ont été étudiés dans l'électrolyte utilisé pour l'électropolymérisation, à savoir une solution de CH<sub>3</sub>CN/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (3/7) 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>.

Contrairement au poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>, aucune vague irréversible n'a été détectée dans la partie cathodique et seules deux réductions réversibles successives (pics I et II) ont été mesurées.

Les deux pics de réduction centrés à environ -0,13 V/ECS (pic I) et -0,63 V (pic II) correspondent à la formation du cation viologène bis-radicalaire. (couple V<sup>2+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>2+</sup>/V<sup>+•</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>+•</sup>, V = py-py, pic I) et la seconde réduction de deux unités viologènes cationiques bis-radicalaires des espaceurs donnent V<sup>0</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>0</sup> (couple V<sup>+•</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>+•</sup>/V<sup>0</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-V<sup>0</sup>), (pic II) (Table 2, figure 14).

Il est à noter que dans les conditions de mesures, la séparation de la deuxième vague de réduction du viologène, observée avec la porphyrine **ZnOEP** [21] n'a pas été détectée dans le cas de **ZnT<sub>2</sub>P**.



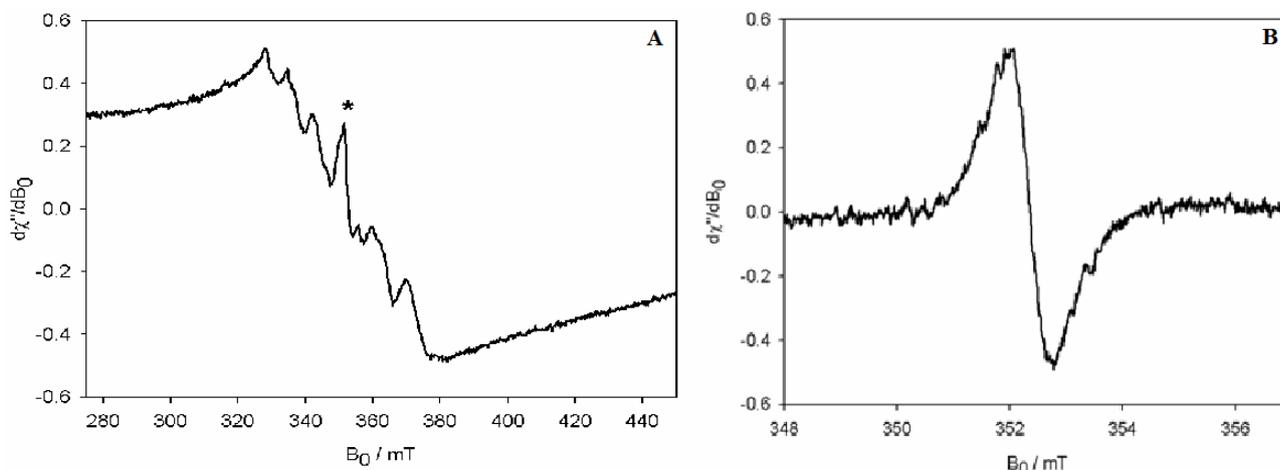
**Fig. 14:** Voltammogrammes cycliques de **poly-ZnT<sub>2</sub>P** obtenus avec bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et **ZnT<sub>2</sub>P** après n = 1, 2, 3, 5, 10, 15 et 20 scans, entre -1.0 V/ECS et +1.6 V/ECS dans CH<sub>3</sub>CN/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (3/7) pour 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. ET: ITO. S = 1 cm<sup>2</sup>. v = 0.1 V s<sup>-1</sup>.

### 3.6. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE)

Le copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>PisoP<sup>•</sup>** sur verre ITO préparé après 50 balayages itératifs a été inséré directement dans la cavité RPE et le spectre (figure 15 A) enregistré à température ambiante montre les contributions spectrales de deux espèces paramagnétiques. La caractéristique dominante montre un signal large de six lignes provenant d'une impureté dans le verre ITO. Une ligne moins intense est observée au milieu du spectre et provient probablement d'un radical organique.

Pour confirmer la présence du radical organique, des films de **poly-ZnT<sub>2</sub>PisoP<sup>•</sup>** sur ITO ont été préparés dans les mêmes conditions (25 balayages itératifs entre -1,0V/ECS et +1,0V/ECS,  $v=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** a ensuite été retiré de l'ITO par dissolution dans le DMF. L'opération a été répétée trois fois. Les solutions obtenues ont été dégazées et transférées dans un capillaire. Le spectre RPE présenté à la figure 15B révèle probablement la présence du radical centré sur l'isoporphyrine ( $g=2,0026$ , largeur de trait=6 G) [51]. L'augmentation de la concentration du copolymère déposé sur le verre ITO entraîne une augmentation de l'intensité RPE.



**Fig. 15:** A) Spectre RPE en bande X du **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** sur des verres ITO à température ambiante (obtenu à l'aide de 50 balayages compris entre -1,0 et +1,0 V/ECS,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). B) Spectre RPE en bande X dans DMF de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** à température ambiante (25 scans) .

La solution de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** a été préparée en lavant avec 160  $\mu\text{L}$  de DMF l'ITO couvert obtenu en utilisant 25 balayages entre -1,0 et +1,0 V/ECS,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Afin d'avoir une solution suffisante, l'opération a été répétée trois fois. a été préparé en lavant avec 160  $\mu\text{L}$  de DMF l'ITO couvert obtenu en utilisant 25 balayages entre -1,0 et +1,0 V/ECS,  $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Afin d'avoir une solution suffisante, l'opération a été répétée trois fois.

Habituellement, l'isoporphyrine ou les porphyrines de cations radicaux sont réactives et subissent une dégradation facile.

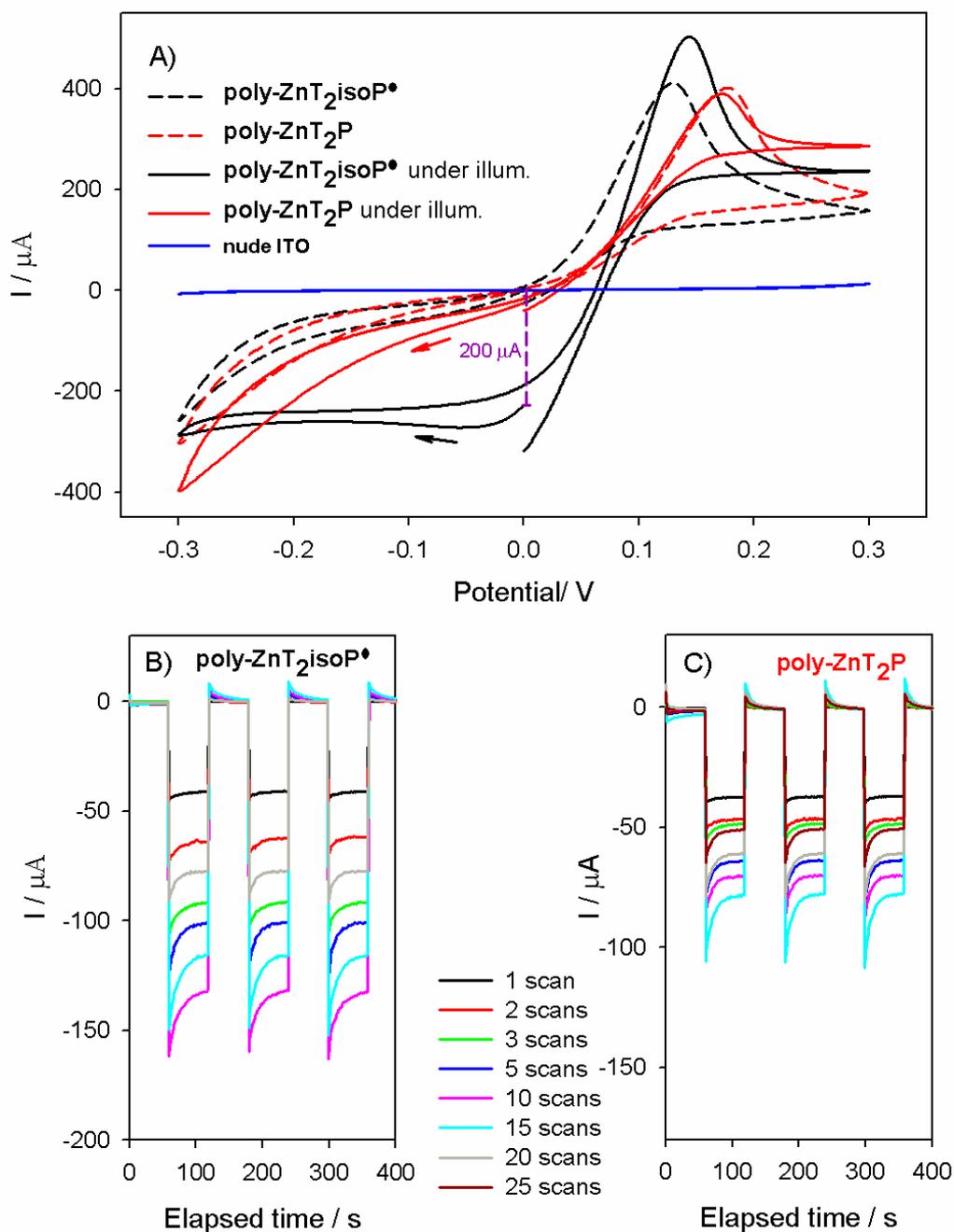
Dans cette étude, le film radicalaire d'isoporphyrine **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** est remarquablement stable pendant un an à l'état solide (dans l'air). Cette stabilité peut être due:

i) aux groupes attracteurs d'électrons qui facilitent significativement la réduction et la stabilisation du cation radicalaire;

ii) à la délocalisation du radical à travers la porphyrine ainsi qu'à l'empilement intermoléculaire  $\pi$ - $\pi$  et à la  $\pi$ -dimérisation entre macrocycles.

### 3.7. Propriétés photoélectrochimiques

La figure. 16A montre les courbes courant-potentiel typiques de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** (films déposés sur électrodes ITO) obtenues en solution aqueuse 5 mM I<sub>3</sub><sup>-</sup> / 0.5 M I<sup>-</sup>. Le potentiel d'équilibre du couple I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> redox en solution est pris comme potentiel de référence à 0 V dans les voltammogrammes cycliques. Pour dix cycles d'électropolymérisation, la quantité de copolymère déposée sur le substrat ITO est approximativement la même (environ 6  $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour les deux types de copolymères. Les échantillons de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P**, permettant ainsi de comparer leurs propriétés photoélectrochimiques. Nous analysons les courbes obtenues en l'absence d'illumination (tracées avec des lignes pointillées en Fig. 16A).



**Fig. 16:** A) Courbes courant-potential de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (obtenues avec n = 10 balayages itératifs entre -1,0 et +1,0 V/ECS) et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** (obtenues avec n = 10 balayages itératifs entre -1,0 et +1,6 V/ECS) couches minces sur électrodes ITO obtenues en 0.5 M I<sup>-</sup> / 5 mM I<sub>3</sub><sup>-</sup> solution aqueuse dans l'obscurité ou sous éclairage visible. B) et C) Réponse photoélectrochimique du film **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** obtenue avec n = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 ou 25 balayages itératifs. Les mesures ont été effectuées sous éclairage tout ou rien à partir d'une lampe à arc 300W Xe.(avec λ > 385 nm filtre passe-haut) dans une solution aqueuse I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmolL<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0.5 molL<sup>-1</sup>, potential BIAS: 0.00 V.

Pour les électrodes ITO nues (courbe bleue), on n'observe pratiquement pas de courant faradique entre -0,3 et +0,3 V, ce qui révèle la cinétique lente d'oxydation  $I^-$  et de réduction  $I_3^-$  sur l'ITO. Cependant, les courants d'oxydation  $I^-$  et de réduction  $I_3^-$  sont significativement améliorés sur l'ITO modifié par les copolymères (courbes noires et rouges de la figure 16A).

Pour l'oxydation de  $I^-$ , les pics de courant anodique observées atteignent un maximum à environ 0.1V pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et à 0,2 V pour **poly-ZnT<sub>2</sub>P**. A ce stade, les raisons pour lesquelles le courant d'oxydation  $I^-$  passe par un maximum ne sont pas claires. Compte tenu de la concentration élevée de  $I^-$  dans la solution 0,5M, la limitation de courant ne peut être attribuée au transport de masse  $I^-$  en solution. Une explication possible est que le pic de courant provient de la faible solubilité de l' $I_2$  produit à proximité de la surface de l'électrode, l' $I_2$  non dissous bloquant l'accès de l' $I_3^-$  à la surface de l'électrode et ainsi son oxydation.

Il est intéressant de noter que le potentiel du pic anodique est décalé négativement d'environ +0,1 V sur **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** par rapport à **poly-ZnT<sub>2</sub>P** suggérant que la cinétique d'oxydation de  $I^-$  est significativement plus rapide avec **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**. En revanche, le courant de réduction  $I_3^-$  est légèrement plus faible dans le cas du **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** que celui du **poly-ZnT<sub>2</sub>P** montrant que le **poly-ZnT<sub>2</sub>P** est un meilleur catalyseur pour la réduction de l' $I_3^-$  que le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**.

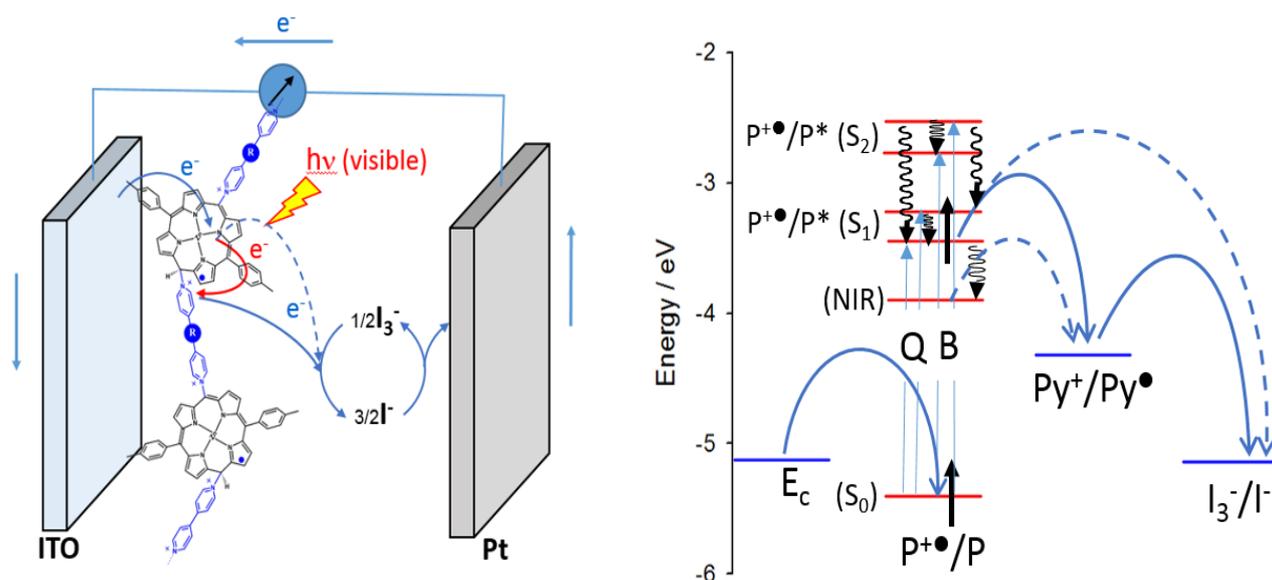
Les courbes courant-potentiel mesurées dans des conditions d'éclairage à la lumière visible et dans des conditions potentiodynamiques sont également représentées sur la figure 16A (ligne continue) pour les copolymères **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** respectivement. La réponse en photocourant en mode potentiostatique à 0 V sous des cycles d'éclairage tout ou rien (sinusoidal) est illustrée par la figure 16BC. Sous lumière visible, le potentiel en circuit ouvert augmente d'environ 80 et 30 mV pour les copolymères **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** respectivement. Au-dessus de ce potentiel, le courant d'oxydation d' $I^-$  devient prédominant en raison de la concentration élevée de  $I^-$  dans la solution, empêchant ainsi une nouvelle augmentation de la tension photovoltaïque. Pour les potentiels inférieurs à l'OCP, un photocourant négatif est observé pour les deux copolymères, le photocourant à 0 V du film mince du copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** atteignant  $-140 \mu A.cm^{-2}$  (expérience potentiostatique) ou  $-200 \mu A.cm^{-2}$  (en VC) alors qu'il n'est que de  $-70 \mu A.cm^{-2}$  (expérience potentiostatique) ou de  $-30 \mu A.cm^{-2}$  (en VC) sur du poly-ZnT<sub>2</sub>P pour environ la même quantité de copolymère électrodéposé.

Les meilleures performances du copolymère d'isoporphyrine peuvent être provisoirement attribuées à la large bande d'absorption de Soret qui améliore l'efficacité de l'absorption de la

lumière dans le domaine visible et par conséquent celle du photocourant. Il convient de mentionner que la présence d'une bande d'absorption supplémentaire à 850 nm dans les spectres optiques du copolymère d'isoporphyrine peut également être bénéfique pour le photocourant. Pour tous les copolymères, le niveau de photocourant reste stable après plusieurs heures de cycles d'éclairage tout ou rien à 0 V, ce qui indique que les copolymères sont stables sous génération de photocourant.

La figure 17 représente le diagramme énergétique correspondant à la photoréduction de  $I_3^-$  sur le copolymère. **poly-ZnT2isoP<sup>•</sup>**.

Les énergies du niveau HOMO du **poly-ZnT2isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT2P** ont été estimées à partir du premier potentiel d'oxydation observé en VC, tandis que le niveau d'énergie de l'espèce dipyridinium est donné par le potentiel de leur premier pic de réduction (tableau 2). Les niveaux de LUMO du **poly-ZnT2isoP<sup>•</sup>** et du **poly-ZnT2P** peuvent être estimés approximativement en soustrayant l'énergie d'excitation des bandes de Soret ou de Q, des énergies du niveau HOMO. Le niveau d'énergie correspondant à la bande dans la région NIR a également été indiqué dans le diagramme énergétique (figure 17). Sous illumination à 0 V, l'absorption des photons par les entités isoporphyrines génère une paire de trous électroniques dans le copolymère. L'électron est transféré des isoporphyrines excitées à  $I_3^-$  qui est réduit en  $I^-$ , l'espaceur double viologène servant éventuellement de relais pour le transfert d'électrons. Les isoporphyrines oxydées sont régénérées par transfert d'électrons du substrat ITO. La réduction  $I_3^-$  est en concurrence avec la recombinaison de la paire électron-trou photogénérée. Ainsi, la cinétique de transfert d'électrons rapide entre l'ITO et les isoporphyrines oxydées et/ou entre les isoporphyrines excitées et  $I_3^-$  est vitale pour la génération de photocourant efficace. En principe, les photoélectrons peuvent également être transférés des isoporphyrines excitées à l'électrode ITO, ce qui produirait un photocourant d'oxydation positif. Une telle oxydation photoélectrochimique de  $I^-$  sur des films minces de porphyrine électropolymérisée a été observée lorsque  $I^-$  et  $I_3^-$  sont dans une solution d'acétonitrile [21]. Cependant, seuls des photocourants négatifs sont observés lorsque le copolymère est en solution aqueuse, ce qui suggère que la photooxydation de  $I^-$  n'est pas favorisée dans ce cas.



**Fig. 17:** Représentation schématique du diagramme des niveaux d'énergie pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** montrant les procédés de transfert d'électrons dans l'eau contenant du I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0.5 mol L<sup>-1</sup> (Py<sup>+</sup> = pyridinium, P = porphyrin).

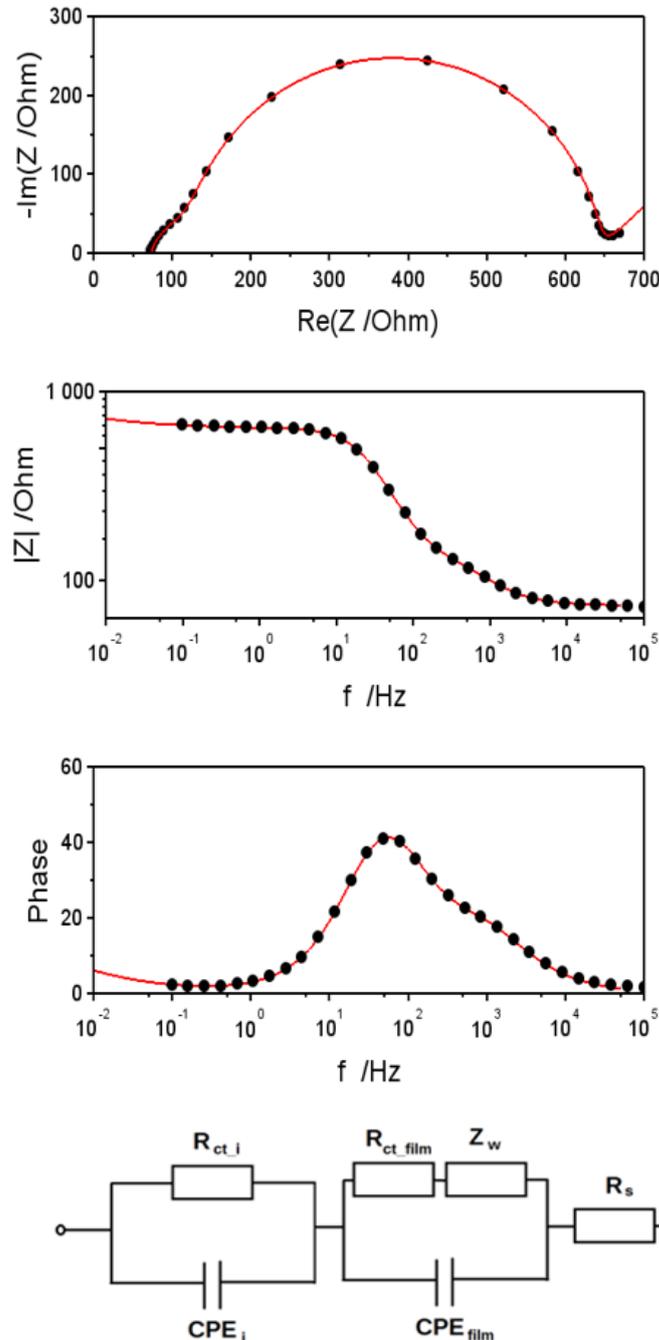
L'intensité du photocourant dépend fortement du nombre de balayages potentiels  $n$ , puis de la quantité de film copolymère déposé, comme indiqué sur la Figure 16BC.

Pour les deux copolymères, le photocourant passe par un optimum en fonction de  $n$ , les meilleures performances étant obtenues pour  $n=10$  ou 15 cycles d'électropolymérisation. Il est confirmé que des photocourants plus élevés sont obtenus avec le copolymère d'isoporphyrine **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** qu'avec **poly-ZnT<sub>2</sub>P**.

La spectroscopie d'impédance électrochimique, largement utilisée dans l'étude des cellules solaires sensibles aux colorants, pourrait permettre de mieux comprendre le comportement photoélectrochimique des films de copolymère en fonction de  $n$  [52]. Les diagrammes de Nyquist et de Bode d'un spectre d'impédance typique mesuré pour le (**poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**) à 0 V dans une solution aqueuse 5 mM I<sub>3</sub><sup>-</sup>/ 0.5 M I<sup>-</sup> sont représentées à la figure 18, pour  $n=10$ . Pour des valeurs  $n$  faibles 1 ou 2 balayages, les diagrammes de Nyquist ne présentent qu'un seul demi-cercle, qui peut être modélisé par la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  des espèces I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> à l'interface ITO/solution en parallèle avec la capacité interfaciale  $C_i$ .

Il est intéressant de noter que deux demi-cercles sont clairement observés dans les parcelles de Nyquist lorsque l'épaisseur du film copolymère augmente, c'est-à-dire pour  $n > 2$  pour (**poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**) et  $n > 10$  pour (**poly-ZnT<sub>2</sub>P**). L'émergence de la deuxième boucle

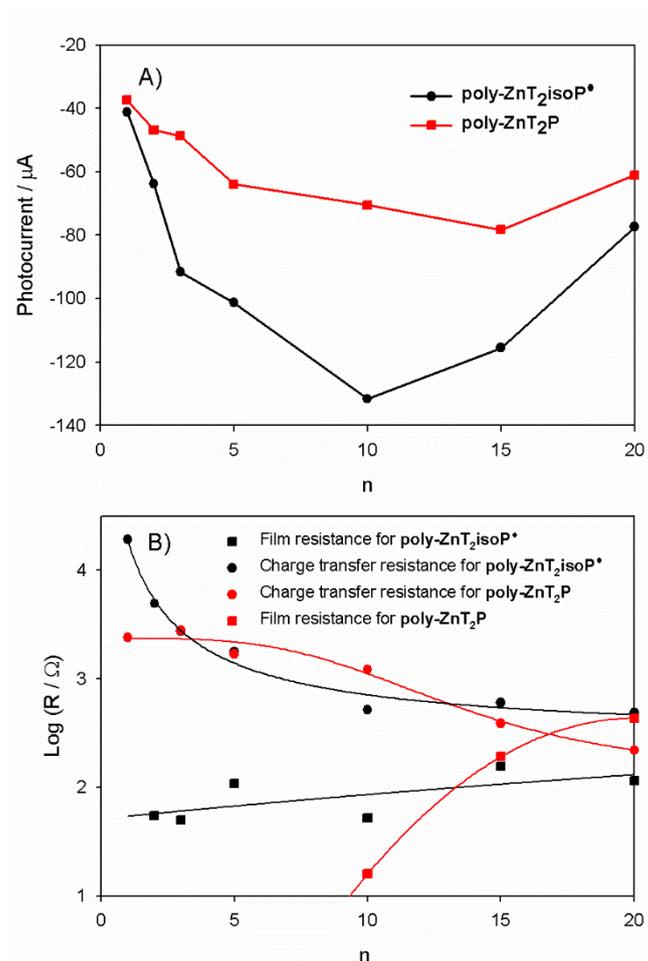
d'impédance est attribuée aux processus de transport de charge à l'intérieur du film copolymère. Dans ce cas, les spectres d'impédance peuvent être modélisés avec le circuit équivalent illustré à la figure 18 où  $R_{ct\_film}$  est une résistance de transfert de charge dans le film,  $C_f$  la capacité chimique du film et  $Z_w$  l'impédance Warburg.



**Fig. 18:** Diagrammes de Nyquist et de Bode de l'ESI (phase par rapport à la fréquence ( $f$ ) et  $|Z|$  vs.  $f$ ) pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** ( $n = 10$ ). Des mesures ont été effectuées dans de l' $H_2O$  contenant du  $I_3^-$  5 mmol  $L^{-1}$  et  $I^-$  0.5 mol  $L^{-1}$ , potentiel BIAS: 0.00 V/ OCP.

En bas : utilisation d'un circuit équivalent pour l'ajustement des données expérimentales.

L'évolution des valeurs de  $R_{tc}$  et  $R_{tc\_film}$  en fonction de  $n$  peut être appréciée à partir de l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux et est illustrée à la figure 19B pour les couches minces copolymères **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et **poly-ZnT<sub>2</sub>P**. Globalement, la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  à l'interface ITO/copolymère diminue lorsque  $n$  augmente alors que la résistance de transfert de charge  $R_{tc\_film}$  augmente avec la quantité de copolymère déposée. Pour le copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**,  $R_{tc}$  ITO/copolymer diminue d'environ 20 k $\Omega$  pour  $n=1$  à  $R_{tc}\sim 500 \Omega$  pour  $n=10$ , confirmant l'amélioration de la cinétique de transfert de charge  $I^-/I_3^-$  lorsque le copolymère est présent sur l'ITO. Pour  $n>10$ ,  $R_{tc}$  atteint un plateau suggérant que la surface de l'ITO est entièrement recouverte par le copolymère.



**Fig. 19 :** A) Réponse photoélectrochimique de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** (ligne noire) et **poly-ZnT<sub>2</sub>P** (ligne rouge) obtenues avec (bpy<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-bpy).2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et de **ZnT<sub>2</sub>P** obtenue avec  $n = 1, 2, 3, 5, 10, 15$  et 20 analyses itératives. B) Tracé du Log(R) par rapport à  $n$  (nombre de balayages itératifs),  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ , entre -1.0 V et +1.0 V pour **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et entre -1.0 V et +1.6 V pour **poly-ZnT<sub>2</sub>P**.

P.S: Des mesures ont été effectuées dans H<sub>2</sub>O contenant I<sub>3</sub><sup>-</sup> 5 mmol L<sup>-1</sup> et I<sup>-</sup> 0.5 mol L<sup>-1</sup> sous l'éclairage d'une lampe à arc 300W Xe (avec filtre passe-haut  $\lambda > 385\text{nm}$ ), potentiel BIAS:0.0 V/OCP.

Ainsi, l'augmentation de la génération de photocourant avec la quantité de copolymère déposé observée pour  $n < 10$  pourrait être attribuée à l'amélioration de la cinétique de transfert de charge interfaciale et à l'augmentation de l'efficacité de l'absorption de la lumière par le film (figure 19A). Pour  $n > 10$ , la résistance de transfert de charge dans le film  $R_{tc\_film}$  commence à augmenter pour atteindre à  $n=20$ , 100  $\Omega$  pour le copolymère **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** et 500  $\Omega$  pour le **poly-ZnT<sub>2</sub>P** respectivement. La diminution du photocourant pour  $n > 10$  provient par conséquent de la cinétique lente du transfert de charge dans les films polymères.

#### 4. Conclusions

Deux films de copolymère de porphyrine ont été préparés par électro-oxydation de 5,15-ditolylporphyrine (ZnT<sub>2</sub>P) en présence du ligand dipyridyle 1,1''-(1,3-propanediyl)bis-4,4'-bipyridinium hexafluorophosphate de sel ((bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-<sup>+</sup>bpy·2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). La porphyrine, (cation radicalaire) électrogénérée, est un électrophile puissant qui peut réagir rapidement pour former un copolymère contenant des isoporphyrines stables (**poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>**). L'existence du radical  $\pi$ -cation de l'isoporphyrine a été confirmée par spectroscopie résonance de spin électronique (XPS).

Une oxydation supplémentaire de **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** à un potentiel appliqué plus élevé forme un copolymère contenant de la porphyrine (poly-ZnT<sub>2</sub>P) avec des espaceurs à double viologène. Le processus d'électropolymérisation a été examiné par EQCM. Les copolymères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis-NIR, spectroscopie photoélectronique à rayons X, électrochimie, spectroscopie d'impédance et AFM.

Les mécanismes des voies électrochimiques menant à ces deux types de copolymères électroactifs ont été examinés, de même que la description des propriétés redox inhabituelles des copolymères contenant des radicaux isoporphyrine stables.

Les mesures de photocourant sous irradiation de lumière visible et proche infrarouge montrent que les films minces du **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>** présentent des performances nettement supérieures à ceux du **poly-ZnT<sub>2</sub>P**. En outre, les performances photovoltaïques atteignent un optimum en fonction du nombre de balayages du potentiel d'électropolymérisation  $n$ . Les meilleures performances sont obtenues pour  $n = 10$  ou 15. D'après les mesures spectroscopiques d'impédance électrochimique, on observe que la résistance de transfert de charge augmente pour les films obtenus avec plus de dix balayages ( $n > 10$ ), ce qui explique la

diminution du photocourant de ces films. Par conséquent, le contrôle de l'épaisseur des films de copolymère est d'une grande importance pour optimiser la génération de photocourant sous éclairage visible. L'efficacité globale de conversion  $\eta$  de la cellule scellée reste à étudier et à mesurer.

Il est à remarquer que le **poly-ZnT<sub>2</sub>isoP** à l'état solide peut être stocké pendant plusieurs mois, voire un an, sans aucune dégradation à l'air ambiant et sa stabilité est bonne en solution DMF. D'autres recherches sont en cours afin de mieux comprendre cette remarquable stabilité et d'autres types de radicaux isoporphyrine stables sont en préparation dans notre laboratoire.

## References bibliographiques

- [1] a) J. P. Evans, F. Niemevz, G. Buldain, P. R. Ortiz de Montellano, isoporphyrin Intermediate in Heme Oxygenase Catalysis oxidation of  $\alpha$ -phenylheme, *J. Biol. Chem.* 283 (2008) 19530-19539; b) K. M. Barkigia, M. W. Renner, H. Xie, K. M. Smith, J. Fajer, Structural consequences of porphyrin tautomerization. Molecular structure of a zinc isoporphyrin, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7894-7895.
- [2] R. B. Woodward, Total synthèse des Chlorophylls, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 651-662; b) R. B. Woodward, The total synthesis of chlorophyll, *Pure Appl. Chem.* 2(1961) 383-404.
- [3] D. Dolphin, R. H. Felton, D. C. Borg, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 92(1970) 743-745.
- [4] a) J. A. Guzinski, R. H. Felton, meso-Tetraphenylmethoxyisoporphyriniron(III) chloride, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 715-716; b) H. J. Shine, A. G. Padilla, S.-M. Wu, Ion radicals. 45. Reactions of zinc tetraphenylporphyrin cation radical perchlorate with nucleophiles, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4069-4075; c) A. Gold, W. Ivey, G. E. Toney, R. Sangaiah, Ferric Isoporphyrins from Hydroperoxide Oxidation of (tetraphenylporphinato) iron (III) Complexes, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2932-2935; d) E. S. Schmidt, T. C. Bruice, R. S. Brown, C. L. Wilkins, Oxidation of (tetraphenylporphyrin)chromium(III) chloride by styrene ozonide, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4799-4800; e) W. A. Lee, T. C. Bruice, Transfer of oxygen from percarboxylic acids and alkyl hydroperoxides to (meso-tetraphenylporphinato)cobalt(III) chloride, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 131-135; f) A. Hinman, B. J. Pavelich, A. E. Kondo, S. Pons, Oxidative voltammetry of some tetraphenylporphyrins in the presence of nucleophiles leading to isoporphyrins, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 234 (1987) 145-162; g) Y. Takeda, S. Takahara, Y. Kobayashi, H. Misawa, H. Sakuragi, K. Tokumaru, Isoporphyrins. Near-Infrared Dyes with Noticeable Photochemical and Redox Properties, *Chem. Lett.* (1990) 2103-2106; h) H. Segawa, R. Azumi, T. Shimidzu, Direct hydroxylation at the meso position of gold(III) tetraphenylporphyrin by nucleophilic addition: novel hydroxyphlorin derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7564-7565; i) Z. Cong, T. Kurahashi, H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4469-4472; j) J. Bhuyan, Nucleophilic ring-opening of iron(III)-hydroxy-isoporphyrin, *Dalton Trans.* 45 (2016) 2694-2699.
- [5] a) G. J. Abhilash, J. Bhuyan, P. Singh, S. Maji, K. Pal, S. Sarkar,  $^*NO_2$ -Mediated meso-Hydroxylation of Iron(III) Porphyrin, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1790-1792; b) J. Bhuyan, S. Sarkar, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 10649-10652; c) P. Schweyen, M. Hoffmann, J. Krumsieck, B. Wolfram, X. Xie, M. Brçring, Metal-Assisted One-Pot Synthesis of Isoporphyrin Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 10118-10121.
- [6] a) W. R. Fawcett, M. Fedurco, K. M. Smith, H. Xie, The electrochemistry of a stable Zn isoporphyrin, *J. Electroanal. Chem.* 354 (1993) 281-287; b) K. M. Kadish, R. K. Rhodes, Reactions of metalloporphyrin. pi. radicals. 2. Thin-layer spectroelectrochemistry of zinc tetraphenylporphyrin cation radicals and dications in the presence of nitrogenous bases, *Inorg. Chem.* 20(1981) 2961-2966; c) K. M. Kadish, E. V. Caemelbecke, G. Royal, in *The Porphyrin Handbook*, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Elsevier, San Diego, CA, 2003, vol. 8, p. 1. d) A. Harriman, G. Porter, P. Walters, Photo-oxidation of metalloporphyrins in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79 (1983) 1335-1350; e) M.-C. Richoux, P. Neta, P. A. Christensen, A. Harriman, Formation and decay of zinc tetrakis (N-methyl-3-pyridyl)porphine  $\pi$ -radical cation in water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1986, 82, 235-249; d) W. Szulbiński, J. W. Strojek, Photo- and electrooxidation of water-soluble magnesium meso-tetraanilinoporphyrin: Part 1. Photoinduced reduction of water to hydrogen, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 252 (1988) 323-334; e) S. Mosseri, J. C. Mialocq, B. Perly, P. Hambright, Porphyrins-cyclodextrin. 1. Photooxidation of zinc tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin (ZnTSPP) in cyclodextrin cavities: the characterization of ZnTSPP dication. Photolysis, radiolysis, and NMR studies, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2196-2203; f) R. Guilard, N. Jagerovic, A. Tabard, C. Naillon, K. M. Kadish, Synthesis, spectroscopic and electrochemical characterization of different isomer types in tetrazolatoindium(III) porphyrins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 1957-1966; g) S. Gentemann, S. H. Leung, K. M. Smith, J. Fajer, D. Holten,

Photophysical consequence of porphyrin tautomerization. Steady-state and time-resolved spectral investigations of a zinc porphyrin, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4330–4334.

[7] S. C. Mwakwari, H. Wang, T. J. Jensen, M. Vicente, H. Graça, K. M. Smith, Syntheses, properties and cellular studies of metallo-isoporphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 15(2011) 918–929.

[8] J. Bhuyan, Metalloisoporphyrins: from synthesis to applications, *Dalton Trans.* 44 (2015) 15742–15756.

[9] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El-Kahef, M. Gross, Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2969.

[0] a) E. C. Johnson and D. Dolphin, The reactions of magnesium octaethylporphyrin and its  $\Pi$ -cations with nitrogen dioxide and nitrite, *Tetrahedron Lett.* 26 (1976) 2197-2200; b) L. Gong and D. Dolphin, Nitrooctaethylporphyrins: synthesis, optical and redox properties, *Can. J. Chem.* 63(1985) 401-405.

[1] a) H. Xie and K. M. Smith, Stable isoporphyrin chromophores: synthesis, *Tetrahedron Lett.*, 1992, 33, 1197-1200. b) P. Schweyen, M. Hoffmann, J. Krumsieck, B. Wolfram, X. Xie, M. Brçring, Metal-assisted one-pot synthesis of isoporphyrin complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 10118 – 10121.

[2] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osukua, A. One-pot electrochemical formation of meso,meso-linked porphyrin arrays, *Chem. Commun.* (1998) 337–338.

[3] T.Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, Completely Regioselective Synthesis of Directly Linked meso,meso and meso, $\beta$  porphyrin dimers by one-pot electrochemical oxidation of metalloporphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (2004) 176–179.

[4] A. K. D. Dime, C. H. Devillers, H. Cattetey, B. Habermeyer, D. Lucas, Control over the oxidative reactivity of metalloporphyrins. Efficient electrosynthesis of meso,meso-linked zinc porphyrin dimer, *Dalton Trans.* 41 (2012) 929–936.

[5] N. Yoshida, N. Aratani, A. Osuka, Poly(zinc(II)-5,15-porphyrinylene) from silver(I)-promoted oxidation of zinc(II)-5,15-diarylporphyrins, *Chem. Commun.* (2000) 197–198.

[6] a) C. H. Devillers, D. Lucas, A. K. D. Dime, Y. Rousselin, Y. Mugnier, Exploring the redox reactivity of magnesium porphine. Insight into the origins of electropolymerisation, *Dalton Trans.* 39 (2012) 2404–2411, b) O.I. Istakova, D.V., Konev, A.S. Zyubin, C.H. Devillers, M. A. Vorotyntsev, Electrochemical route to Co(II) polyporphine, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 3189-3197, c) D.V. Konev, O.I. Istakova, O. A. Sereda, M. A. Shamraeva, C.H. Devillers, M. A. Vorotyntsev, In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis, *Electrochimica Acta*, 179 (2015) 315-325, d) S.D. Rolle, C.H. Devillers, S. Fournier, O. Heintz, H. Gibault, D. Lucas, A glassy carbon electrode modified by a triply-fused-like Co(II) polyporphine and its ability for sulphite oxidation and detection, *New J. Chem.* 42 (2018) 8180-8189, e) S.D. Rolle, D.V., Konev, C.H., Devillers, K.V. Lizgina, D. Lucas, C. Stern, F. Herbst, O. Heintz, M. A. Vorotyntsev, Efficient synthesis of a new electroactive polymer of Co(II) porphine by in-situ replacement of Mg(II) inside Mg(II) polyporphine film, *Electrochimica Acta*, 204 (2016) 276-286, f) D.V. Konev, C.H. Devillers, K.V. Lizgina, V.E. Baulin, M. A. Vorotyntsev, Electropolymerization of non-substituted Mg(II) porphine: Effects of proton acceptor addition, *J. Electroanal. Chem.* 737 (2015) 235-242. g) M. A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz, Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 3436-3442, h) M. A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz, Magnesium(II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential, *Electrochimica Acta*, 22 (2010) 6703-6714, i) C.H. Devillers, D. Lucas, A/K/D/ Dime, K. D. Abdou, Y. Rousselin, Y. Mugnier, Exploring the redox reactivity of magnesium porphine. Insight into the origins of electropolymerisation, *Dalton Trans.* 39 (2010) 2404-2411.

[7] D. Schaming, L. Ruhlmann, Polyoxometalates Associated with Porphyrins used as Efficient Visible Photosensitizers; Trends in polyoxometalate research, Publisher Nova, Editors: L. Ruhlmann and D. Schaming, 2015, pp 237-264. b) D. Schaming, L. Ruhlmann, Electrosynthesis of oligo- and polyporphyrins based on oxidative coupling of Macrocycles, chapter in the book *Electrochemistry of*

- MN4 Macrocyclic Complexes, Springer, Zagal, J.H., Bedioui, Fethi, Dodelet, J.P. (Eds.). Vol 2, Biomimesis, electroanalysis, and electrosynthesis of MN4 metal complexes, 2016, pp 395-432.
- [8] L. Ruhlmann, S. Lobstein, M. Gross, A. Giraudeau, An electrosynthetic path towards pentaporphyrins, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 1352-1355.
- [9] D. Schaming, Y. Xia, R. Thouvenot, L. Ruhlmann, An original electrochemical pathway for the synthesis of porphyrin oligomers, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 1712–1719.
- [20] D. Schaming, S.M. Poullain, I. Ahmed, R. Farha, M. Goldmann, J.P. Gisselbrecht, L. Ruhlmann, Electrosynthesis and electrochemical properties of porphyrin dimers with pyridinium as bridging spacer, *New J. Chem.* 35 (2011) 2534–2543.
- [2] Z. Huo, A. Bonnefont, R. Farha, M. Goldmann, E. Saint-Aman, H. Xu, C. Bucher, L. Ruhlmann, Photovoltaic properties of supramolecular assemblies obtained by incorporation of Preyler's type polyoxometalate in a polycationic copolymer of porphyrin, *Electrochimica Acta*, 274 (2018) 177-191.
- [22] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, One-pot electrochemical generation of a porphyrin dimer with bis(diphenylphosphonium)acetylene bridge, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1996) 2007-2008.
- [23] L. Ruhlmann, A. Giraudeau, A first series of diphosphonium electrochemically bridged porphyrins, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 659-668.
- [24] L. Ruhlmann, M. Gross, A. Giraudeau, Bisporphyrins with bischlorin features obtained by direct anodic coupling of porphyrins, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 5085-5096.
- [25] L. Ruhlmann, A. Schulz, A. Giraudeau, C. Messerschmidt, J.-H. Fuhrhop, A Polycationic Zinc-5,15-dichlorooctaethylporphyrinate-viologen Wire, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 6664-6667.
- [26] L. Ruhlmann, J. Hao, Z. Ping, A. Giraudeau, Self-oriented Polycationic copolymers obtained from bipyridinium meso-substituted-octaethylporphyrins, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 22-30.
- [27] D. Schaming, J. Hao, V. Alain, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, A. Giraudeau, P. Audebert, L. Ruhlmann, Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochimica Acta.*, 56 (2011) 10454-10463.
- [28] Z. Huo, J.-P. Gisselbrecht, R. Farha, M. Goldmann, E. Saint-Aman, C. Bucher, L. Ruhlmann, Alternating electro-copolymerization of zinc- $\beta$ -octaethylporphyrin with a flexible bipyridinium, *Electrochimica Acta*, 122 (2014) 108-117.
- [29] I. Azcarate, I. Ahmed, R. Farha, M. Goldmann, X. Wang, H. Xu, et al., Synthesis and characterization of conjugated Dawson-type polyoxometalate-porphyrin copolymers, *Dalton Trans.* 42 (2013) 12688–12698.
- [30] A. Giraudeau, D. Schaming, J. Hao, R. Farha, M. Goldmann, L. Ruhlmann, A simple way for the electropolymerization of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.* 638 (2010) 70-75.
- [3] D. Schaming, I. Ahmed, J. Hao, V. Alain-Rizzo, R. Farha, M. Goldmann, H. Xu, A. Giraudeau, P. Audebert and L. Ruhlmann, Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochim. Acta*, 26 (2011) 10454–10463.
- [32] A. Giraudeau, L. Ruhlmann, L. El-Kahef, M. Gross, Electrosynthesis and characterization of symmetrical and unsymmetrical linear porphyrin dimers and their precursor monomers, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2969.
- [33] A. Giraudeau, S. Lobstein, L. Ruhlmann, D. Melamed, K.M. Barkigia, J. Fajer, Electrosynthesis electrochemistry, and crystal structure of the tetracationic Zn-meso-tetrapyrroliumyl- $\beta$ -octaethylporphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 5 (2001) 793–797.
- [34] C.H. Devillers, A.K.D. Dime, H. Catey, D. Lucas, Electrochemical meso-functionalization of magnesium(II) porphine, *Chem. Comm.* 47 (2011) 1893-1895.
- [35] A.K.D. Dime, H. Catey, D. Lucas, C. H. Devillers, Electrosynthesis and X-ray Crystallographic Structure of Zn-II meso-triaryltriphenylphosphonium porphyrin and structural comparison with Mg-II meso-triphenylphosphonium porphine, *Eur. J. Inorg. Chem.* 44 (2018) 4834-4841.

- [36] M. Berthelot, G. Hoffmann, A. Bousfiha, J. Echaubard, J. Roger, H. Cattey, A. Romieu, D. Lucas, P. Fleurat-Lessard, C. H. Devillers, Oxidative C-N fusion of pyridinyl-substituted porphyrins, *Chem. Comm.* 54 (2018) 5414-5417.
- [37] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osukua, One-pot electrochemical formation of meso, meso-linked porphyrin arrays, *Chem. Commun.* (1998) 337–338.
- [38] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osukua, Completely regioselective synthesis of directly linked meso meso and meso,  $\beta$  porphyrin dimers by one-pot electrochemical oxidation of metalloporphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 176–179.
- [39] A.K.D. Dime, C.H. Devillers, H. Cattey, B. Habermeyer, D. Lucas, Control over the oxidative reactivity of metalloporphyrins. Efficient electrosynthesis of meso, meso-linked zinc porphyrin dimer, *Dalton Trans.* 41 (2012) 929–936.
- [40] S. Bruckenstein, M. Shay, Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1295-1300.
- [41] J. Fajer, Structural effects in chemistry and biology, *J Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, 4: 382–390.
- [42] J.A. Shelnut, X. Song J.G. Ma, S.L. Jia, W. Jentzen, C.J. Medforth Nonplanar porphyrins and their significance in proteins, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 31–42.
- [43] K.M. Barkigia, M.D. Berber, J. Fajer, C.J. Medforth, M.W. Renner, K.M. Smith, Nonplanar porphyrins. X-ray structures of (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl- and -octamethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphinato)zinc(II), *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8851–8857.
- [44] L.D. Sparks, C.J. Medforth, M.S. Park, J.R. Chamberlain, M.R. Ondrias, M.O. Senge, K.M. Smith, J.A. Shelnut, Metal dependence of the nonplanar distortion of octaalkyltetraphenylporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 581–592.
- [45] M.O. Senge, M.W. Renner, W.W. Kalisch, J. Fajer, 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.
- [46] F. D'Souza, M.E. Zandler, P. Tagliatesta, Z. Ou, J. Shao, C.E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, Electronic, Spectral, and Electrochemical Properties of (TPPBr<sub>x</sub>)Zn Where TPPBr<sub>x</sub> Is the Dianion of  $\beta$ -Brominated-Pyrrole Tetraphenylporphyrin and x Varies from 0 to 8, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 4567–4572.
- [47] M.E. Anderson, A.G.M. Barrett, B.M. Hoffman, Super-Charged Porphyrazines: Synthesis and Physical Properties of Octacationic Tetraazaporphyrins, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6143–6151.
- [48] C. Bernard, J.P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, M. Lausmann, Redox Properties of Porphycenes and Metalloporphycenes. A Comparison with Porphyrins, *Inorg Chem.* 33 (1994) 2393–2401.
- [49] a) M. Kasha, Relation between exciton bands and conduction bands in molecular lamellar systems, *Rev. Mod. Phys.* 1959, 31, 162-169; b) J.L. Sessler, M.R. Johnson, S.E. Creager, J.C. Fettinger, J.A. Ibers, Synthesis and characterization of quinone-substituted octaalkyl porphyrin monomers and dimers, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9310-9329.
- [50] S. Breuer, D. T Pham, S. Huemann, K. Gentz, C. Zoerlein, R. Hunger, K. Wandelt, P. Broekmann, Organic layers at metal/electrolyte interfaces: molecular structure and reactivity of viologen monolayers, *New Journal of Physics* 10 (2008) 125033.
- [5] C. Inisan, J. Y. Saillard, R. Guilard, A. Tabard, Y. Le Mest, Electrooxidation of porphyrin free bases: fate of the  $\pi$ -cation radical, *New J. Chem.* (1998) 823-830.
- [52] Q. Wang, J.E. Moser, M. Grätzel, Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14945-14953; F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Influence of electrolyte in transport and recombination in dyesensitized solar cells studied by impedance spectroscopy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 117e131; M. Adachi, M. Sakamoto, J. Jiu, Y. Ogata, S. Isoda, Determination of parameters of electron

transport in dye-sensitized solar cells using electrochemical impedance spectroscopy, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13872e13880.

---

## CONCLUSION GÉNÉRALES

## Conclusion générale

L'objectif du présent travail était d'étudier de nouveaux assemblages photoactifs basés sur des hybrides polyoxométalate-porphyrines et les appliquer pour la génération de photocourant. Cette thématique générale consiste à préparer des copolymères porphyrine/espaceur en utilisant une méthode d'électropolymérisation basée sur l'attaque nucléophile de groupes pyridyles (espaceurs) sur des dications porphyrine électrogénérés. Des clusters POM@MNP (M= Au ou Ag) ont été ensuite incorporés dans la matrice polymérique des films électrostatiques du copolymère (poly-espaceur-porphyrine) par substitution aux contre-anions ( $\text{PF}_6^-$ ) présents auparavant.

Dans un deuxième temps, des copolymères synthétisés à base de ZnOEP associé aux espaceurs 4,4'-bipyridine ou au  $\text{bpy}^+(\text{CH}_2)_3\text{bpy}^+, 2\text{PF}_6^-$  à des fins de comparaison, ce qui a abouti à des copolymères avec des ponts à viologène unique (poly-ZnOEP<sub>1</sub>) ou Bisviologène (poly-ZnOEP<sub>2</sub>). De plus, en raison du potentiel redox approprié de  $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$  et la résonance plasmonique de la surface des nanoparticules métalliques, des matériaux à base de POM@MNP (ou M= Au ou Ag) ont été synthétisés. Ces derniers pourraient jouer le rôle d'accepteur d'électrons puissants, formant ainsi de nouveaux hybrides une fois incorporés dans la matrice des copolymères.

Deux films composites poly-ZnOEP /  $\text{P}_5\text{W}_{30}\text{@MNP}$  électrostatiques (l'un utilisant un espaceur rigide et court (viologène)) et l'autre (un espaceur flexible et long (bis-viologène)) entre les macrocycles ZnOEP) ont été préparés. L'analyse de ces systèmes hybrides a donné des réponses de photocourant supérieures à celles du poly-ZnOEP<sub>1</sub> et du poly-ZnOEP<sub>2</sub>.

En plus de l'influence des espaceurs comme vu ci-dessus, on peut aussi étudier l'impact de la nature d'une porphyrine donnée sur les réponses de photocourant, comme dans le cas des deux copolymères à base de  $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}$  élaborés au chapitre III. Les réponses photoélectrochimiques se sont avérées moins importantes que celles obtenues avec les copolymères cités dans le chapitre précédent. Cela est probablement dû à la grande résistance de transfert de charge et à la non planéité de la base libre ( $\text{H}_2\text{T}_2\text{P}$ ).

Au chapitre IV, quatre copolymères à base de métalloporphyrine (ZnOEP) ont été fabriqués en utilisant à la place de l'espaceur viologène une porphyrine (base libre bi, tri et

tétrastituée (Cis, Trans, Tris et Tetra) par des pyridyles), sur lesquels une incorporation des clusters POM@NP a été réalisée par transfert de schaffler inversé.

Les photocourants mesurés ont montré que le poly-Cis-H<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>P-ZnOEP donne une réponse photoélectrochimique meilleure que les autres copolymères.

Nous avons utilisé la même méthode pour améliorer l'efficacité de la génération de photocourants. Pour cela, nous avons introduit des clusters de P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> @ MNP (M = Ag et Au) dans le copolymère bis-porphyrine par réaction de métathèse. L'incorporation des P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> @AgNP ont augmenté la réponse du photocourant de l'hybride. Cela pourrait être attribué à la création d'un transfert d'électrons photo-induit entre des espaceurs de pyridinium et P<sub>5</sub>W<sub>30</sub>@MNP en deux étapes (P<sub>5</sub>W<sub>30</sub> puis MNP), ce qui retarde la recombinaison d'électrons. Entre-temps, la résonance de plasmons qui se produit à la surface des nanoparticules d'argent a considérablement amélioré l'excitation électronique de la porphyrine. De plus, l'excellente électroconductivité des nanoparticules d'argent favorise également la transmission électronique. Notre recherche pourrait créer de nouvelles opportunités pour le développement d'un système photoactif facile à synthétiser et extrêmement efficace.

Enfin, deux copolymères ont été préparés par électro-oxydation à base d'une nouvelle porphyrine 5,15-ditolyldiporphyrine (ZnT<sub>2</sub>P) couplés aux espaceurs (4,4'-bipyridine ou bpy<sup>+</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-bpy<sup>+</sup>, 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Dans ce procédé, la porphyrine cationique radicalaire électrogénérée (puissant électrophile) réagit rapidement pour former un copolymère contenant des isoporphyrines stables. (poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup>). L'existence du radical π-cationique de l'isoporphyrine a été révélée par résonance paramagnétique électronique (RPE). Le processus d'électropolymérisation a été examiné par EQCM, les nouveaux copolymères obtenus ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-Vis, spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), spectroscopie d'impédancemétrie et AFM.

Les mesures de photocourant sous irradiation de lumière visible et proche infrarouge montrent que les films de poly-ZnT<sub>2</sub>isoP<sup>•</sup> présentent des performances supérieures à celles des films de poly-ZnT<sub>2</sub>P. Cependant, les performances photovoltaïques atteignent un optimum en fonction du nombre de balayages n et du potentiel d'électropolymérisation. Les meilleures performances sont obtenues à n = 10 et 15 scans. D'après les mesures spectroscopiques d'impédancemétrie, on observe que la résistance de transfert de charge du film augmente pour les films obtenus avec plus de dix balayages, ce qui explique la

diminution du photocourant de ces derniers à  $n > 10$ . Par conséquent, le contrôle de l'épaisseur des films de copolymère est d'une grande importance pour optimiser la génération de photocourant sous éclairage visible

Il a été observé que le poly-ZnT<sub>2</sub>isoP• à l'état solide peut être stocké pendant plusieurs mois, sans dégradation aucune dans l'air ambiant. La stabilité est encore bonne en solution DMF. Des recherches sont en cours afin de mieux comprendre cette remarquable stabilité et d'autres types de radicaux isoporphyrine stables sont en préparation dans notre laboratoire.

### **Perspectives**

L'efficacité globale de conversion  $\eta$  de la cellule scellée reste à étudier et à mesurer.

## Résumé

(POM : clusters de taille nanométrique constitués de métaux de transition au degré d'oxydation le plus élevé rattachés par des ponts oxo). Les hybrides porphyrine(s)/POM@MNP ont été capables de générer un photocourant à la surface d'une électrode sous illumination dans le domaine visible. Dans ces systèmes, les sous-unités porphyrines ont été employées en qualité de photosensibilisateurs capables de céder des électrons aux POM (fortement oxydants) sous irradiation dans le visible. Le système hybride POM - Porphyrine(s) à pu être régénéré en présence d'un médiateur rédox par exemple du type  $I_3^-/I^-$ . Ces systèmes ont été d'une part testés pour la génération des photocourants, et d'autre part à la formation de nanoparticules de formes et à propriétés originales par photoréduction des ions métalliques. L'illumination en milieu aéré a permis dans un premier temps, le transfert d'électrons de l'unité porphyrinique au polyoxométallate puis aux espaceurs a produit une cascade énergétique conduisant à la génération de photocourants.

**Mots clés:** Porphyrine, POM, Photocourant, Nanoparticules métallique.

## Abstract

(POM: nano-sized clusters of transition metals with the highest degree of oxidation attached by oxo bridges). Porphyrin(s)/POM@MNP hybrids have been capable of generating a photocurrent on the surface of an electrode under illumination in the visible range. In these systems, the porphyrin subunits have been used as photosensitizers capable of transferring electrons to the POM (strongly oxidizing) under visible irradiation. The hybrid system POM - Porphyrin(s) could be regenerated in the presence of a redox mediator, for example type  $I_3^-/I^-$ . These systems have been tested for the generation of photocurrents, on the one hand, and for the formation of nanoparticles with original shapes and properties by photoreduction of metal ions, on the other hand. The illumination in an aerated environment initially allowed the transfer of electrons from the porphyrinic unit to the polyoxometallate and then to the spacers produced an energy cascade leading to the generation of photocurrents.

**keywords:** Porphyrin, POM, photocurrent, Metallic nanoparticles.

## ملخص

(البولياوكسوميتالات مجموعات نانوية الحجم مصنوعة من معادن انتقالية ذات أعلى حالة أكسدة متصلة بجسور أوكسو).

الهجائن نوع (البورفيرينات/ متعدد أكسيد المعادن / معادن نانوية) قادرة على توليد تيار كهربائي باستعمال الشعاع الضوئي على سطح القطب المستعمل في المجال المرئي. في هذه الأنظمة استخدمت البورفيرينات كمتحسس ضوئي قادر على إعطاء الإلكترونات إلى متعدد أكسيد المعادن (مؤكسد قوي) تحت الأشعة الضوئية. استطاعت هذه الهجائن إعادة التجدد وذلك بحضور وسيط الأكسدة  $I_3^- / I^-$ . تم اختبار هذه الأنظمة أولاً لتوليد تيارات كهروضوئية ، وثانياً لتكوين جسيمات معدنية متناهية الصغر بأشكال وخصائص أصلية عن طريق إرجاعها ضوئياً. سمحت الإضاءة في الوسط الخلوي في البداية بنقل الإلكترونات من الوحدة البورفيرينية إلى متعدد أكسيد المعادن ومن ثم إلى الفواصل أنتجت سلسلة متتالية نشطة تؤدي إلى توليد كهرباء ضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** البورفيرينات, متعدد أكسيد المعادن, الكهرباء الضوئية, الجسيمات المعدنية المتناهية الصغر.