

Assemblages polyoxométallates-porphyrines pour la photocatalyse solaire

Delphine Schaming et Laurent Ruhlmann

Résumé Les polyoxométallates (POM) sont des oxydes métalliques solubles absorbant dans l'UV et reconnus pour leurs propriétés photocatalytiques remarquables, par exemple envers la réduction de cations de métaux lourds ou la dégradation de polluants organiques. Ils pourraient de ce fait avoir des applications importantes dans le domaine environnemental, notamment pour la dépollution des eaux ou de l'air. Afin de les rendre actifs également sous rayonnement solaire, principalement visible, nous avons associé les POM, dans divers assemblages hybrides, à des photosensibilisateurs absorbant dans le visible et servant d'« antennes relais d'électrons », comme les porphyrines. Les tests photocatalytiques ont été menés sur un système modèle, la réduction d'ions Ag^+ , dans le but de comprendre le mécanisme mis en jeu. Celui-ci est fondé sur l'existence d'un transfert électronique entre les porphyrines excitées et les POM.

Mots-clés Polyoxométallates, porphyrines, photocatalyse, nanoparticules d'argent, transfert d'électrons, dépollution.

Abstract Polyoxometalates-porphyrins systems as solar photocatalysts
Polyoxometalates (POM) are UV-absorbing metal-oxygen clusters well-known for their photocatalytic properties, for instance for the reduction of toxic metals or the degradation of organic pollutants. Consequently, they could have significant applications in the environmental field, in particular for water or air depollution. In order to make them efficient under solar light, principally in the visible region, we have combined POM with photosensitizers absorbing in the visible domain and acting as electron relays such as porphyrins. Photocatalytic tests have been performed onto a model system, namely the reduction of Ag^+ ions, in order to understand the mechanism. This one relies on an electron transfer from the excited porphyrins to the POM.

Keywords Polyoxometalates, porphyrins, photocatalysis, silver nanoparticles, electrons transfer, depollution.

A lors que la pollution environnementale est devenue un sujet d'actualité brûlant, le développement de nouveaux moyens permettant d'éliminer les produits toxiques présents dans les eaux ou dans l'air semble primordial. Les procédés photocatalytiques permettant la dégradation de polluants sont en particulier en pleine expansion.

Les polyoxométallates (*encadré 1*), couramment abrégés par POM, apparaissent comme des photocatalyseurs prometteurs. Un photocatalyseur est un système qui est capable à la fois d'absorber des photons et d'oxyder ou réduire, sous sa forme excitée, des molécules en étant lui-même régénéré réversiblement à son état initial, assurant ainsi de multiples cycles. En effet, plusieurs études ont permis de mettre en évidence la potentialité des POM pour des applications photocatalytiques à portée environnementale. Il a été montré par exemple qu'ils pouvaient conduire par photocatalyse à la dégradation oxydante de polluants organiques (dégradation de pesticides [1], dérivés chlorés du phénol [2], colorants azoïques [3-4]...). Une minéralisation totale est souvent observée, c'est-à-dire que ces composés organiques sont décomposés en de petites molécules minérales (CO_2 , H_2O , NH_4^+ , Cl^- ...). D'autres études ont porté sur l'activité photocatalytique réductrice des POM envers des cations de métaux lourds particulièrement toxiques tels que Hg^{II} [5] et Cr^{VI} [6]. Ainsi, les ions Hg^{II} conduisent directement

à la formation de nanoparticules métalliques (Hg^0_n) qui précipitent dans le milieu, tandis que les ions Cr^{VI} peuvent être réduits en Cr^{III} , cent fois moins toxiques que les ions initiaux, et conduisant facilement à $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ qui précipite là encore dans le milieu, permettant ainsi leur élimination par simple filtration.

Cependant, l'inconvénient majeur des POM pour leur utilisation en photocatalyse est que ces composés absorbent essentiellement dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Or le spectre solaire ne possède que 4 à 5 % de rayonnements UV. Pour de futures applications industrielles, il est donc nécessaire que les procédés photocatalytiques développés soient actifs sous rayonnements visibles du Soleil et soient ainsi efficaces à moindre coût. Une solution consiste donc à associer aux POM des photosensibilisateurs absorbant dans le visible et servant d'« antennes relais d'électrons » vers les POM. Nous avons ainsi développé des systèmes de type POM-photosensibilisateurs, en choisissant comme photosensibilisateurs des macrocycles organiques du type porphyrines (*encadré 2*), et étudié leur mécanisme catalytique.

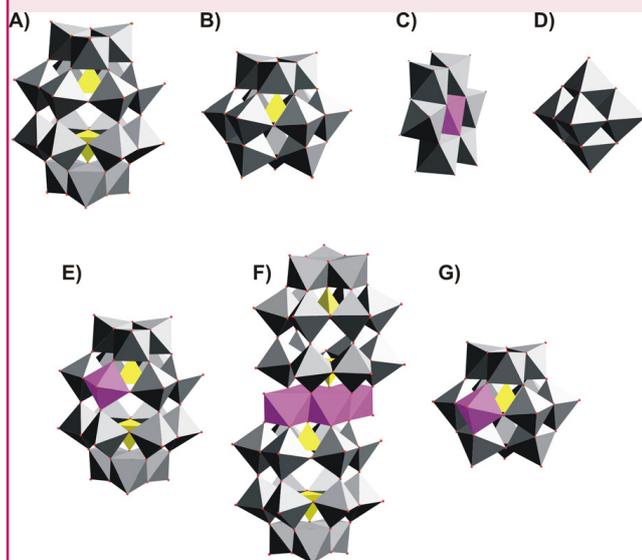
Complexes électrostatiques POM-porphyrines

Les POM étant des polyanions, nous avons envisagé la conception de systèmes hybrides photosensibilisés de type

Encadré 1

Les polyoxométallates (POM)

Les POM sont des composés inorganiques anioniques du type métal-oxygène, dont les premiers ont été découverts en 1820 [i]. Ces polyanions résultent de la condensation en milieu acide d'ions MO_4^{2-} , M représentant un ion métallique (M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V...). Ces éléments métalliques M se trouvent dans un environnement quasi octaédrique d'atomes d'oxygène, et par conséquent possèdent un degré d'oxydation élevé (souvent de configuration d⁰). Cette condensation d'ions métalliques peut éventuellement se faire autour d'un ou plusieurs hétéroatomes X (X = P, Si...) qui sont coordonnés, quant à eux, sous forme tétraédrique. Ces éléments M et X peuvent s'agencer de multiples façons, conduisant à de nombreuses structures différentes de POM. Les principales sont les structures dites de type Dawson, Keggin, Anderson et Lindqvist. Malgré leur apparente complexité structurale, la formation de ces « Lego® moléculaires » peut être parfaitement contrôlée par un choix judicieux de la concentration des réactifs utilisés ainsi que de la température et du pH auxquels les synthèses sont réalisées. Il est également possible d'obtenir des POM dits lacunaires, c'est-à-dire dont il manque une ou plusieurs « briques » octaédriques M. Ces lacunes peuvent alors être comblées par des ions de métaux de transition M' (M' = Co^{II}, Ni^{II}, Fe^{III}...), ce qui permet de moduler à souhait les propriétés des POM. Si ces quelques exemples constituent les structures les plus couramment rencontrées, la chimie des POM semble néanmoins n'avoir aucune limite, les synthèses de POM de structures toujours plus originales et de tailles toujours plus grandes sont régulièrement reportées dans la littérature scientifique [ii].



Représentation de quelques POM.

Les ions métalliques M sont représentés par des octaèdres gris, les hétéroatomes X par des tétraèdres jaunes, les ions de métaux de transition M' par des octaèdres violets, et les atomes d'oxygène sont au sommet de chaque octaèdre et tétraèdre. A) POM Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$; B) POM Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$; C) POM Anderson $[\text{M}'\text{M}_6\text{O}_{24}]^{n-}$; D) POM Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$; E) POM Dawson mixte $[\text{M}'\text{X}_2\text{M}_{17}\text{O}_{61}]^{n-}$; F) POM Dawson de type sandwich $[\text{M}'_4(\text{X}_2\text{M}_{15}\text{O}_{56})_2]^{n-}$; G) POM Keggin mixte $[\text{M}'\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$.

Si les chercheurs s'intéressent autant à cette famille de composés, c'est parce qu'ils possèdent de nombreuses applications dans divers domaines, tels qu'en analyse chimique (détection, dosage et extraction sélectifs d'hétéroatomes ou de cations...), en biochimie (dosage de protéines...), en médecine (propriétés antitumorales vis-à-vis de certains cancers et antivirales envers le virus de l'immunodéficience humaine impliqué dans le sida), en chimie des matériaux [i]... Mais le domaine dans lequel ils sont les plus répandus reste sans aucun

(suite encadré 1)

doute celui de la catalyse, aussi bien pour des réactions de chimie organique (réactions d'estérification, d'oxydation d'alcènes en alcool, aldéhydes, cétones ou époxydes...) que de chimie minérale (oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, réduction des nitrites...) [i]. Cet article est néanmoins consacré à un domaine particulier de catalyse, la photocatalyse, c'est-à-dire que les réactions font intervenir des POM dans un de leurs états excités, obtenu par irradiation lumineuse dans un domaine spectral bien déterminé.

Leurs propriétés catalytiques, et photocatalytiques en particulier, reposent sur le fait que les POM sont capables d'échanger de manière rapide et réversible un grand nombre d'électrons. Par ailleurs, l'obtention de POM dans un état excité, en vue d'applications photocatalytiques, ne peut se faire que par irradiation lumineuse dans un domaine spectral dans lequel ils absorbent. Or les POM ne possèdent qu'une bande d'absorption dans l'UV, correspondant à un processus du type LMCT (« ligand to metal charge transfer ») entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales 3, 4 ou 5d des métaux.

[i] Numéro spécial sur la chimie des polyoxométallates (coord. : C.L. Hill), *Chem. Rev.*, **1998**, 98(1).

[ii] Gouzerh P., Che M., From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the "missing link" between the bottom up and top down approaches, *L'Act. Chim.*, **2006**, 298, p. 9.

Encadré 2

Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles organiques aromatiques constitués de quatre cycles pyrroliques reliés entre eux par quatre ponts méthines. Il est possible de distinguer deux types de porphyrines, qui diffèrent dans l'occupation de la région centrale du macrocycle : les porphyrines bases libres, pour lesquelles le centre du macrocycle est occupé par deux protons, et les métalloporphyrines, pour lesquelles la région centrale est occupée par un cation métallique.

Les porphyrines sont présentes dans de nombreux systèmes biologiques et jouent un rôle essentiel dans la vie des mondes animal et végétal. Nous les retrouvons par exemple dans le processus de transport et de stockage du dioxygène dans le sang (hémoglobine et myoglobine), dans les processus de transferts d'électrons se produisant au sein de la chaîne respiratoire (cytochrome c), ou encore dans le processus de photosynthèse (chlorophylle).

Si les porphyrines sont très présentes dans la nature, il n'en demeure pas moins qu'elles peuvent être obtenues également facilement par synthèse, ce qui en fait des composés couramment utilisés pour différentes applications. Elles sont en particulier fréquemment employées en qualité de photosensibilisateurs, aussi bien pour des applications dans le domaine de la photocatalyse, du photovoltaïsme, de la photothérapie, de l'optoélectronique... Ces applications reposent sur leur spectre d'absorption caractéristique qui présente plusieurs bandes d'absorption dans le visible : une bande intense, nommée bande de Soret, entre 400 et 450 nm, et plusieurs bandes de moindre intensité, nommées bandes Q, entre 500 et 700 nm.

POM-porphyrines reposant sur des interactions électrostatiques entre des porphyrines cationiques et des POM [7].

Mise en évidence de la formation des complexes

Au cours d'ajouts progressifs de POM Dawson de type sandwich (encadré 1) à des solutions de porphyrine

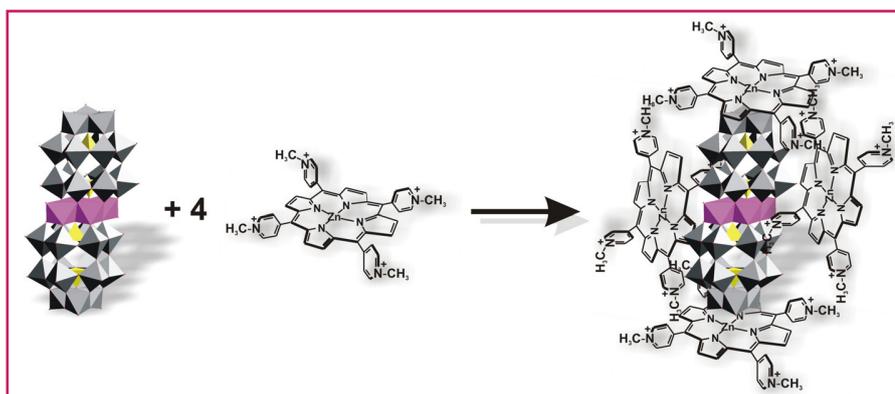


Figure 1 - Représentation schématique proposée du complexe électrostatique 1:4 formé entre le POM $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}, 16\text{Na}^+$ et la *méso*-tétrakis(*N*-méthyl-4-pyridinium)porphyrine de zinc ($\text{ZnTMPyP}^{4+}, 4\text{Cl}^-$).

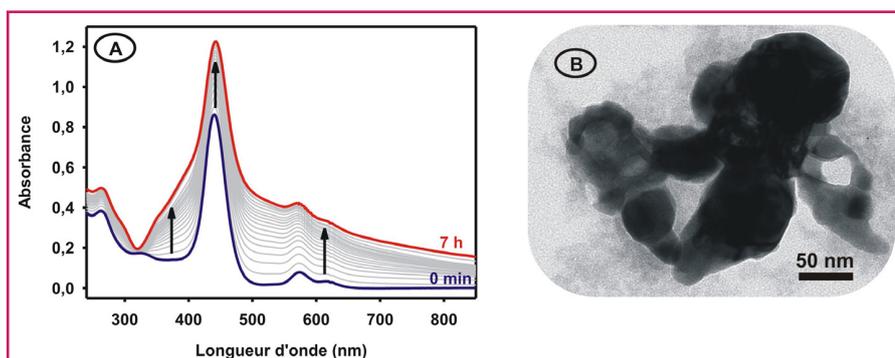


Figure 2 - (A) Spectres d'absorption UV-visible mesurés au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une solution aqueuse désaérée contenant $2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ du complexe $\{[\text{ZnTMPyP}^{4+}]_4[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$, $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol. (B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'argent obtenues.

tétracationique, les spectres d'absorption successifs mesurés ne correspondent pas à la somme des spectres des deux composés POM et porphyrines. Ce résultat démontre la présence d'interactions fortes entre les entités POM et porphyrines. Grâce à la méthode de Job⁽¹⁾, la stœchiométrie des complexes formés a été trouvée de 1:4 (1 POM à 16 charges négatives pour 4 porphyrines à 4 charges positives, *figure 1*). Les constantes globales de complexation sont de l'ordre de 10^{30} . Par ailleurs, un fort piégeage de la fluorescence des porphyrines (parfois total selon la porphyrine utilisée) est observé en présence de 0,25 équivalent en POM, indiquant un piégeage au sein de ces complexes de l'état excité singulet S_1 des porphyrines par transfert électronique vers le POM.

Application photocatalytique

Alors que les POM sont connus pour photocatalyser des réactions d'oxydation ou de réduction de nombreux substrats, nous nous sommes focalisés sur les réactions de réduction de cations métalliques, précisément sur un système modèle simple, la réduction monoélectronique d'ions Ag^+ en particules métalliques. Nous avons donc irradié sous rayonnement visible (lampe au xénon, $50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$,

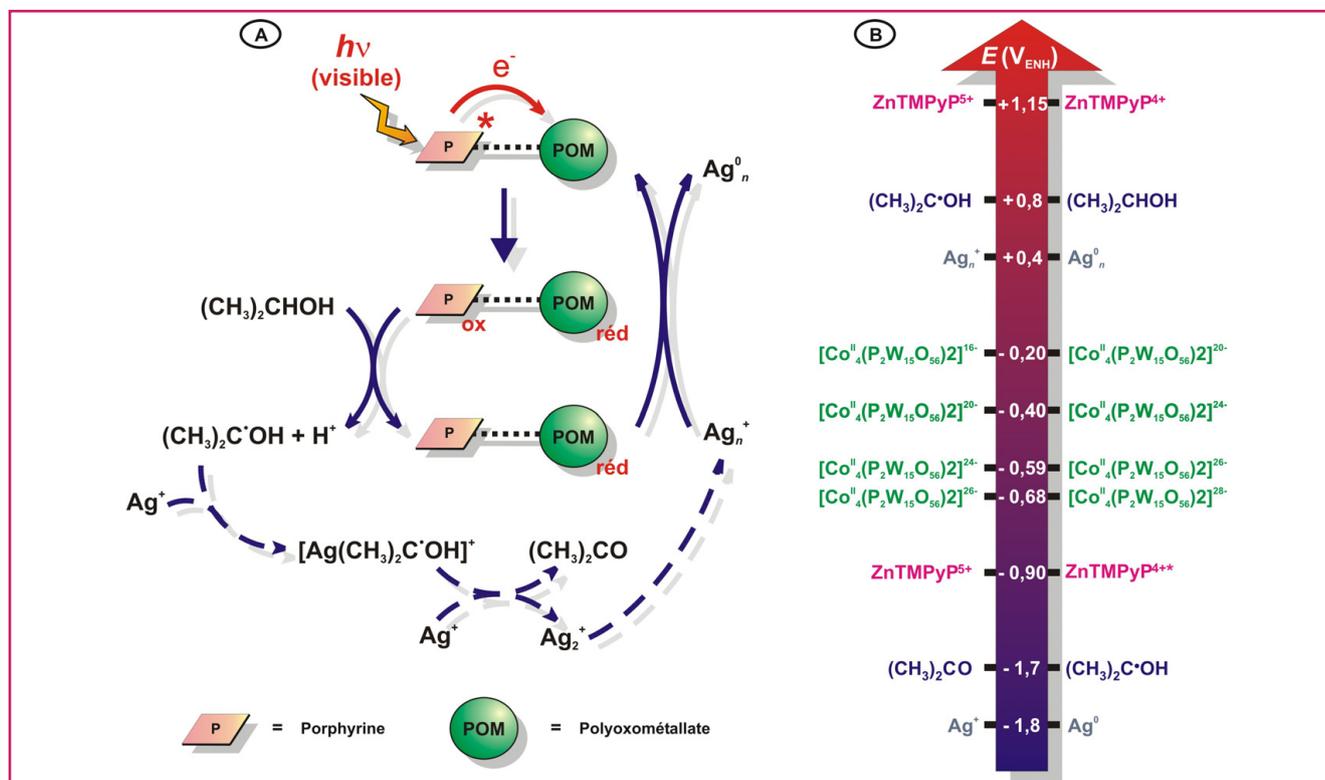


Figure 3 - (A) Schéma du mécanisme envisagé dans le cas de la photoréduction d'ions Ag^+ par un complexe électrostatique de type POM-porphyrine. (B) Échelle des potentiels redox des espèces impliquées dans les réactions mises en jeu dans le cas du complexe $\{[\text{ZnTMPyP}^{4+}]_4[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$, dont douze atomes de tungstène peuvent être réduits, mais les valeurs restent proches dans le cas général d'autres POM et porphyrines.

longueur d'onde ≥ 400 nm) des solutions aqueuses contenant un complexe, 40 équivalents par complexe de Ag_2SO_4 et un grand excès de propan-2-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, utilisé en tant que réducteur sacrificiel pour régénérer la porphyrine. Afin de limiter les réactions parasites, et en particulier la réduction du dioxygène de l'air qui pourrait entrer en compétition avec la réduction des ions Ag^+ , les échantillons sont préalablement saturés en argon. La réaction de la formation de nanoparticules d'argent est ensuite suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible par le biais de leur bande de plasmon⁽²⁾ présentant un maximum autour de 400 nm. Celle-ci croît progressivement au cours de l'irradiation en s'étendant sur tout le domaine spectral (figure 2A). Cette bande élargie caractérise la formation d'agrégats d'argent de grande taille. Une analyse des échantillons par microscopie électronique en transmission en fin d'irradiation permet également de confirmer la réduction des ions Ag^+ , des agrégats de 100 à 400 nm étant observés (figure 2B).

Mécanisme photocatalytique

L'irradiation dans le visible permet de porter les porphyrines dans un état excité fortement réducteur (Porph^* , figure 3A).

Une étude électrochimique et photophysique nous a alors permis de montrer qu'un transfert électronique intramoléculaire depuis les porphyrines excitées vers les POM est thermodynamiquement favorable (figure 3A). Il conduit à l'oxydation des porphyrines (Porph_{ox}) et la réduction des POM ($\text{POM}_{\text{réd}}$). Les POM étant capables d'accepter successivement plusieurs électrons des donneurs Porph^* , $\text{POM}_{\text{réd}}$ symbolise ici les différents états de réduction du POM qui sont indiqués dans la figure 3B.

Les porphyrines oxydées sont ensuite régénérées par réaction avec le propan-2-ol (réducteur sacrificiel) pour conduire à la formation de radicaux de l'alcool ($(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, figure 3A). L'absorption des photons conduit donc à la formation de deux types d'espèces réductrices, $\text{POM}_{\text{réd}}$ et les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$, connus pour leur potentiel très réducteur (figure 3B).

Pour la compréhension de la suite du mécanisme et notamment les potentiels de réduction impliqués, il est nécessaire de faire appel à des travaux préalablement effectués dans notre laboratoire par Jacqueline Belloni sur la réduction d'ions métalliques par radiolyse impulsionnelle [8]. En effet, il est depuis lors communément admis que la matière ultradivisée possède des caractéristiques qui lui sont propres. En particulier, les nanoparticules métalliques ont des propriétés physico-chimiques différentes de celles du métal massif. Les atomes d'argent notamment, qui sont les premières espèces produites dans la réaction, possèdent des potentiels de réduction bien plus négatifs que celui du métal massif [8]. Ainsi, le potentiel du couple Ag^+/Ag^0 , correspondant à un atome d'argent isolé, a été évalué à $-1,8 V_{\text{ENH}}$ [9] (figure 3B). Le potentiel du couple $\text{Ag}^+_n/\text{Ag}^0_n$ augmente au fur et à mesure de la nucléarité n de l'agrégat, jusqu'à tendre vers une valeur limite d'environ $+0,4 V_{\text{ENH}}$ (cette valeur est un peu inférieure à celle du potentiel électrochimique du couple ion isolé/métal massif ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{mét}}} = +0,8 V_{\text{ENH}}$), du fait de l'énergie d'adsorption des ions sur le métal [8]).

De ce fait, il apparaît que le potentiel du couple Ag^+/Ag^0 est trop négatif pour que les ions Ag^+ isolés puissent être réduits directement par $\text{POM}_{\text{réd}}$ (les potentiels de réduction des intermédiaires réduits de $\text{POM}_{\text{réd}}$, mesurés par électrochimie, sont entre $-0,68$ et $-0,20 V_{\text{ENH}}$, figure 3B), ni même par les radicaux de l'alcool ($E_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}/(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}} = -1,7 V_{\text{ENH}}$ à pH naturel [10]).

Puisque la réduction de Ag^+ est observée, il semble donc qu'elle soit rendue possible grâce à un déplacement des potentiels de réduction vers des valeurs moins négatives par le biais notamment d'une complexation des ions Ag^+ avec les radicaux de l'alcool [11] (comme cela a été déjà observé dans le cas d'expériences de radiolyse [9]). S'ensuivent alors des processus rapides de coalescence des agrégats d'argent entraînant leur croissance progressive.

Finalement, comme le potentiel des agrégats croît avec n [8], à partir d'une certaine nucléarité, la réduction directe par $\text{POM}_{\text{réd}}$ ou par les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$ devient possible, contribuant ainsi aussi au processus de réduction et de croissance de ces agrégats d'argent (figure 3A).

Il est à noter que des tests photocatalytiques similaires ont pu être effectués en milieu aéré en présence de dioxygène. Le seul effet observé a été une diminution de la vitesse globale du processus (environ 1,5 fois plus lent), du fait d'une réduction compétitive du dioxygène par $\text{POM}_{\text{réd}}$ et les radicaux de l'alcool.

Il est à noter également que la régénération de la porphyrine dans le cycle est totale car les bandes d'absorption ne sont pas modifiées en fin de réaction.

Systèmes multicouches POM-porphyrines

Afin de pouvoir récupérer aisément le catalyseur en fin de réaction, nous avons développé des catalyseurs hétérogènes à base de POM et de porphyrines supportés sur quartz. Dans ce but, nous avons formé des systèmes multicouches par la technique dite « layer-by-layer », c'est-à-dire en effectuant des trempages successifs de plaques de quartz alternativement dans des solutions de porphyrine cationique et de POM [12]. Les films croissent de manière uniforme, comme en témoigne le suivi des trempages effectué par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le nombre de trempages permet ainsi un contrôle de l'épaisseur du film déposé.

Plongés dans une solution aqueuse de Ag_2SO_4 contenant du propan-2-ol et irradiés par de la lumière visible,

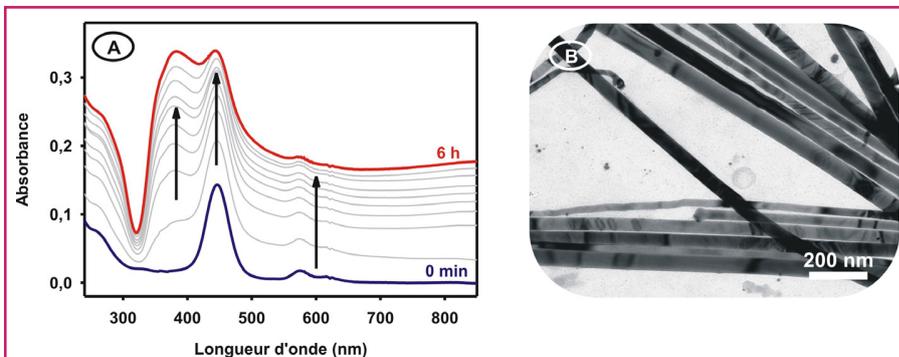


Figure 4 - (A) Spectres d'absorption UV-visible mesurés au cours de l'irradiation lumineuse dans le visible d'une plaque de quartz recouverte d'un film constitué de cinq bicouches de $\{\text{ZnTMPyP}^{4+}/[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}\}$ trempée dans une solution aqueuse désoxygénée contenant $80 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ag_2SO_4 et $0,13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de propan-2-ol. (B) Cliché de microscopie électronique en transmission des nanofils d'argent obtenus.

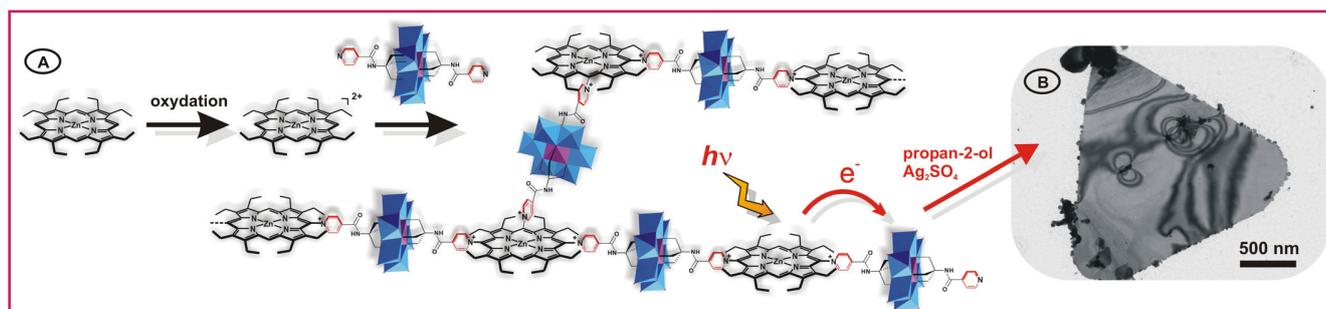


Figure 5 - (A) Copolymère formé par voie électrochimique entre une porphyrine et un POM de type Anderson ($[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{9-}$) substitué par deux groupes pyridyles pendants. (B) Les nanoparticules d'argent obtenues en photocatalyse sont de forme triangulaire, comme le montre ce cliché de microscopie électronique en transmission.

ces films conduisent aussi à la photoréduction des ions Ag^+ . Outre une augmentation de l'absorbance des agrégats au cours de l'irradiation lumineuse (figure 4A), les clichés de microscopie électronique en transmission effectués en fin de catalyse montrent la présence de longs nanofils d'argent, de longueur comprise entre 0,5 et 6 μm et d'épaisseur variant de 30 à 80 nm (figure 4B). La croissance des particules est donc influencée par l'interaction du système avec la surface. Le spectre plasmon des nanofils d'argent est bimodal (présence de deux directions principales de propagation) avec une bande vers 400 nm et un large étalement dans le rouge comme dans la figure 4A.

Obtention de copolymères POM-porphyrines

D'autres assemblages hybrides de type POM-porphyrines ont été également obtenus en changeant la nature des interactions entre les entités POM et porphyrines (complexes de coordination [13-14] ou composés covalents [15-16]).

Des copolymères POM-porphyrines ont notamment pu être synthétisés (figure 5A) [16]. En effet, nous avons montré que l'oxydation de porphyrines en présence de composés possédant deux groupes pyridyles entraîne la formation de polymères de porphyrines [17-18]. Cette méthode originale d'électropolymérisation de porphyrines est fondée sur le caractère électrophile des cations porphyriniques électrogénérés, qui peuvent alors subir des substitutions nucléophiles de pyridines par exemple. Pour l'obtention de ce copolymère, nous avons donc utilisé un POM substitué par deux groupes pyridyles pendants. Utilisé comme catalyseur hétérogène, ce polymère a également montré une bonne efficacité pour la réduction des ions Ag^+ (figure 5B).

Conclusion

Diverses stratégies, basées sur différents types d'interactions, ont ainsi pu être envisagées pour la formation d'assemblages photocatalyseurs hybrides de type POM-porphyrines. Certains d'entre eux consistent en des assemblages moléculaires solubles, pour la catalyse homogène, d'autres en des systèmes supportés, pour la catalyse hétérogène.

Les propriétés photocatalytiques ont été testées sur un système modèle, la réduction d'ions Ag^+ . Ces travaux sont les premiers, grâce à l'action photosensibilisatrice des

porphyrines, à étendre l'utilisation des propriétés catalytiques des POM sous lumière visible.

Le mécanisme réactionnel a pu être décomposé. Il repose sur l'existence d'abord d'un transfert électronique intramoléculaire depuis les porphyrines excitées vers les POM, puis d'une régénération des porphyrines oxydées par le propan-2-ol donnant un radical très réducteur.

Enfin, bien que tous les tests catalytiques aient été réalisés sur un système modèle simple, il est tout à fait envisageable d'étendre l'activité photocatalytique de ces systèmes hybrides à la photoréduction de cations de métaux lourds multivalents (Hg^{II} , Cr^{VI} , Pb^{II} , Cd^{II} ...) en vue d'applications environnementales, comme cela a déjà été fait via l'utilisation de POM seuls sous irradiation UV. Ce procédé catalytique pourrait également permettre la dégradation par voie oxydative de polluants organiques (pesticides, dérivés chlorés du phénol, colorants...), qui joueraient le rôle de donneur d'électrons à la place du propan-2-ol. L'utilisation de ce procédé à base de POM, qui serait bi-photocatalytique, pour partie réducteur ($\text{POM}_{\text{réd}}$) et pour partie oxydant (Porph_{ox}), pourrait être envisagée dans la dépollution des eaux.

Ces recherches ont été financées par le programme « Jeunes Chercheuses et Jeunes Chercheurs » de l'ANR (projet n° JC05_52437). Les auteurs souhaitent également remercier I. Lampre, S. Sorgues et C. Costa-Coquelard (Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud 11) ainsi que B. Hasenknopf et C. Allain (Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6) pour leurs contributions à ces travaux. Merci également à Jacqueline Belloni pour ses conseils avisés sur le manuscrit.

Notes et références

- (1) La *méthode de Job* s'appuie sur la détermination de l'écart de l'absorbance réelle du mélange par rapport à l'additivité normale des absorbances des composés en solution qui seraient hypothétiquement sans interaction mutuelle. La composition du mélange qui conduit à un écart maximal de l'absorbance par rapport à l'additivité normale des absorbances correspond à la stoechiométrie du complexe, tandis que la valeur de cet écart permet une estimation de la valeur de la constante de formation.
- (2) La *résonance de plasmon* est un phénomène propre aux nanoparticules métalliques. En effet, le nuage électronique (nommé plasmon de surface) à la surface des nanoparticules métalliques a la propriété d'entrer en résonance avec le champ électrique d'une radiation électromagnétique incidente (rayonnement lumineux par exemple). Ce processus d'interaction rayonnement-matière se produit seulement à une certaine fréquence du rayonnement électromagnétique, et il en résulte une oscillation (nommée résonance de plasmon de surface) collective et en phase de ces électrons de surface à cette même fréquence. Cette fréquence d'oscillation, ou fréquence de résonance, se situe en général dans la région spectrale de l'UV ou du visible (selon le métal, mais aussi selon la forme et la taille des nanoparticules). D'un point de vue spectral, ce phénomène de résonance conduit à l'apparition d'une bande d'absorption, nommée *bande de plasmon*, à cette fréquence de résonance.

- [1] Texier I., Giannotti C., Malato S., Richter C., Delaire J., Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate, *Catal. Today*, **1999**, *54*, p. 297.
- [2] Androulaki E., Hiskia A., Dimotikali D., Minero C., Calza P., Pelizzetti E. Papaconstantinou E., Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by $PW_{12}O_{40}^{3-}$. The case of 2,4,6-trichlorophenol, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*(10), p. 2024.
- [3] Troupis A., Gkika E., Triantis T., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates: naphthol blue black, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2007**, *188*, p. 272.
- [4] Troupis A., Triantis T. M., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou A., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of acid orange 7 by polyoxometallates, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, *86*, p. 98.
- [5] Gkika E., Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometallates, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, p. 4242.
- [6] Gkika E., Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction of chromium and oxidation of organics by polyoxometallates, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *62*, p. 28.
- [7] Schaming D., Costa-Coquelard C., Sorgues S., Ruhlmann L., Lampre I., Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by electrostatic complexes formed by tetracationic zinc porphyrins and tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanion, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, *373*, p. 160.
- [8] Belloni J., Mostafavi M., Les agrégats, précurseurs des nanoparticules, *L'Act. Chim.*, **2011**, *348-349*, p. 13.
- [9] Henglein A., The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (a γ -radiolysis study), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, p. 556.
- [10] Schwarz H. A., Dodson R. W., Reduction potentials of CO_2^- and the alcohol radicals, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*(1), p. 409.
- [11] Costa-Coquelard C., Schaming D., Lampre I., Ruhlmann L., Photocatalytic reduction of Ag_2SO_4 by the Dawson anion $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{16-}$ and tetracobalt sandwich complexes, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, *84*, p. 835.
- [12] Schaming D., Farha R., Xu H., Goldmann M., Ruhlmann L., Formation and photocatalytic properties of nanocomposite films containing both tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanions and tetracationic porphyrins, *Langmuir*, **2011**, *27*(1), p. 132.
- [13] Schaming D., Costa-Coquelard C., Lampre I., Sorgues S., Erard M., Liu X., Liu J., Sun L., Canny J., Thouvenot R., Ruhlmann L., Formation of a new hybrid complex via coordination interaction between 5,10,15-trityl-20-(4- and 3-pyridyl)porphyrin or 5,10,15-triphenyl-20-(4-pyridyl)porphyrin and the $\alpha-[MSiW_{11}O_{39}]^{6-}$ Keggin-type polyoxometalate (M = Co^{2+} and Ni^{2+}), *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, p. 2185.
- [14] Allain C., Favette S., Chamoreau L.-M., Vaissermann J., Ruhlmann L., Hasenknopf B., Hybrid organic-inorganic porphyrin-polyoxometalate complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, p. 3433.
- [15] Allain C., Schaming D., Karakostas N., Erard M., Sorgues S., Lampre I., Ruhlmann L., Hasenknopf B., Synthesis, electrochemical and photophysical properties of covalently linked porphyrin-polyoxometalates, article en préparation.
- [16] Schaming D., Allain C., Farha R., Goldmann M., Lobstein S., Giraudeau A., Hasenknopf B., Ruhlmann L., Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates, *Langmuir*, **2010**, *26*(7), p. 5101.
- [17] Giraudeau A., Schaming D., Hao J., Farha R., Goldmann M., Ruhlmann L., A simple way for the electropolymerization of porphyrins, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 70.
- [18] Schaming D., Ahmed I., Hao J., Alain-Rizzo V., Farha R., Goldmann M., Xu H., Giraudeau A., Audebert P., Ruhlmann L., Easy methods for the electropolymerization of porphyrins based on the oxidation of the macrocycles, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, p. 10454.



D. Schaming



L. Ruhlmann

Delphine Schaming⁽¹⁾ a effectué sa thèse au Laboratoire de Chimie Physique* à l'Université Paris-Sud 11 et est actuellement chercheur post-doctoral à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse). Elle a reçu le **prix de thèse 2011 de la division de Chimie physique de la SCF**.

Laurent Ruhlmann, anciennement maître de conférences au Laboratoire de Chimie Physique* de l'Université Paris-Sud 11, est depuis septembre 2011 professeur à l'Institut de Chimie de Strasbourg**.

* Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 CNRS/Université Paris-Sud 11, Bât. 349, F-91405 Orsay Cedex.

** Laboratoire d'Électrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, UMR 7177 CNRS/Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg Cedex.

Courriel : lruhlmann@unistra.fr

(1) Courriel : delphine.schaming@gmail.com

les éditions d'île de france

102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr - www.edif.fr