

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2013

Synthèse, caractérisation et photo-réactivité de polyoxométallates inorganiques et hybrides organique- inorganique

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences des Matériaux
Spécialité : Physico-chimie du solide

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Khadija HAKOUK

Le 5 décembre 2013, devant le jury ci-dessous

Président	M. Guy OUVRARD, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs	M. Bernold HASENKNOPF, Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 M. Hubert LE BOZEC, Directeur de recherche, Université de Rennes 1
Examineurs	M. Jean-François LETARD, Directeur de recherche, Université de Bordeaux 1 M. Pierre MIALANE, Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin M. Rémi DESSAPT, Maître de conférences, Université de Nantes M. Stéphane JOBIC, Directeur de recherche, Université de Nantes

Directeur de thèse : Dr Stéphane JOBIC

Co-encadrant de thèse : Dr Rémi DESSAPT

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du groupe MIOPS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (UMR 6502), dirigé par M. Guy Ouvrard, Professeur à l'Université. Je tiens, tout naturellement, à le remercier pour m'avoir accueilli à l'Institut et permis de réaliser ce travail. Plus spécifiquement, je lui suis reconnaissant d'avoir fait que cette thèse puisse être financée sur fonds propres du laboratoire. Que M. Ouvrard reçoive aussi ma reconnaissance pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier et à exprimer ma profonde gratitude à M. Bernold Hasenknopf, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et M. Hubert Le Bozec, Directeur de recherche à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, pour avoir accepté de juger et commenter ce travail. Je remercie également M. Jean-François Létard, Directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, et M. Pierre Mialane, Professeur à l'Université de Versailles, pour avoir accepté de faire partie du jury. Je remercie tous les membres du jury pour la discussion fructueuse que nous avons eu, et qui a notamment ouvert de nouvelles perspectives de travail.

Je tiens à remercier sincèrement M. Stéphane Jobic, Directeur de recherche à l'IMN, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe MIOPS. Je le remercie aussi d'avoir été mon directeur de thèse. Qu'il reçoive l'expression de ma profonde sympathie. Je le remercie aussi pour tous ses conseils, ses remarques ainsi que les discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Je remercie également Rémi Dessapt, Maître de conférences à l'Université de Nantes, pour avoir encadré mes travaux de thèse. Je le remercie pour les nombreuses discussions que nous avons partagées, ainsi que pour les conseils qu'il m'a apportés durant ces trois années de thèse, cela m'a permis d'avancer de manière plus rigoureuse et efficace. Je remercie également mes deux encadrants de thèse pour la multitude de sujets, parfois très différents, qui ont été explorés.

Je remercie également toutes les personnes de l'IMN qui m'ont aidé et conseillé, avec une attention toute particulière pour Mme Martine Bujoli-Doeuff, Maître de conférences à l'Université de Nantes, pour son aide précieuse et sa disponibilité. Je remercie Catherine

Guillot-Deudon et Sylvie Harel pour les manipulations XPS (bon courage avec l'iode). Je remercie Philippe Deniard pour tous les affinements (que je n'ai pas pu faire toute seule sur Jana) et les photographies des poudres photochromes. Je remercie Luc Lajaunie pour les belles micrographies MET et les mesures de perte d'énergie. Je remercie Bernard Humbert et Jean-Yves Mevellec pour leurs enthousiasme et opinions concernant les spectroscopies Infra-rouge et Raman. Merci à Nicolas Stephant et Luan Nguyen pour leur aide lors de mes manipulations en microscopie électronique à balayage. Merci à Stéphane Groleau et Françoise Lari pour tous les spectres ATG/DSC (et pour leur aide en BET quand l'appareil était capricieux). J'exprime toute ma reconnaissance à Patrick Soudan et Philippe Poizot pour leur expertise irremplaçable en électrochimie. Je remercie aussi l'ensemble des membres de l'IMN pour l'aide scientifique et la bonne ambiance.

J'aimerais aussi remercier toutes les personnes extérieures à l'IMN qui ont collaboré et qui ont permis d'enrichir mes résultats de thèse. Merci à Olivier Oms, Anne Dolbecq et Pierre Mialane de l'Institut Lavoisier de Versailles pour leur collaboration dans le cadre de l'ANR BIOOPOM. Je les remercie aussi pour les diffractions de rayons X sur monocristaux et les résolutions structurales correspondantes. Merci à Carole La pour son aide inestimable en ICP-OES (et donc la quantification de lithium inséré). Merci à Zeyan Wang et Baibiao Huang de l'Université de Shandong en Chine pour les mesures d'activité photocatalytique. Merci à Mike Whangbo pour le calcul de structure électronique. Merci à Carole Duboc pour les mesures RPE.

Je tiens également à remercier chaleureusement les personnes qui ont rendu ces trois années de thèse très agréables et qui m'ont permis de passer de très bons moments à l'IMN (comme en dehors) : Adèle (Mort'Adèle), Pascaline (Force et Honneur !! et merci d'avoir été là pour me supporter à la fin), Lénaïc, Angélique, Angéline, Mayte, Stéphanie, Rémi, Gaël, Driss, Nicolas, Gagan, Kevin, Léonard, Christophe, Anne-Lise, Romain, Magali, Houda, Mohamed (l'Egyptien), Moustafa, Karim, Messaoud, Nicolas Junior, Henri, Alex P., Pablo, Mireille, Marine, Nathalie, Wubin, Mélanie, Alex, Kaled, Cédric (pour la batterie au sodium aussi).

Je remercie également ceux que j'ai rencontrés à Nantes et qui ont permis de rendre mon « séjour » délicieux : Patricia, Pierre (merci pour les Dragon Quest !!), Rémy, Elfie, Nesrin & Manu, Marina, Martin, Ivo, Pierre-Antoine & Anne-Claire, Kévin, Amandine, Kawtar et Ivana.

Un merci pour mes amies de Jussieu qui m'ont apporté un soutien constant : Camella (trop contente que tu sois venue), Sarra, Nissama, Mahoulo, Hanane, Fadette, Fatou, Karima et Nosheen.

Enfin, j'aimerais finir en remerciant affectueusement ma mère qui m'a soutenu pendant ces trois années de thèse et qui a fait le déplacement pour me voir. Elle était fière de moi, ce jeudi 5 décembre et fière d'avoir un docteur à la maison, même si elle voudrait que je continue mes études... Egalement, un merci à mon grand frère et mes deux grandes sœurs pour leur soutien, tout au long de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale.....	9
Chapitre I : Généralités sur les polyoxomolybdates	13
I] Description des polyoxomolybdates	15
II] Synthèse des polyoxomolybdates	18
1) Condensation inorganique du Mo ^{VI} en solution aqueuse	19
2) Etude des facteurs influençant la synthèse.....	25
a) L'effet de la température et de la pression	25
b) La nature du contre-cation	26
c) La nature du précurseur de molybdène	26
d) Les autres paramètres.....	27
III] Propriétés photo-induites intrinsèques des Mo-POMs.....	28
IV] Conclusion	32
Références bibliographiques	33
Chapitre II : Assemblages polyoxométallates/sulfonium : une nouvelle famille de matériaux hybrides organique-inorganique photochromes.....	35
I] État de l'art du photochromisme.....	37
1) Principe du photochromisme	37
2) Exemples de matériaux photochromes organiques, inorganiques et hybrides.....	39
a) Les matériaux photochromes organiques	39
b) Les matériaux photochromes inorganiques.....	43
c) Les matériaux photochromes hybrides organique-inorganique	46
3) Principe du photochromisme des matériaux hybrides Mo-POMs/COAs	48
a) Description des systèmes Mo-POMs/COAs	48
b) Modèle de Yamase.....	48
c) Apports significatifs des travaux de thèse de Violaine et Mathieu	51
4) Inconvénient des interfaces Mo-POMs/COAs.....	53
II] Nouveaux matériaux hybrides photochromes à base de Mo-POM et de cations sulfonium	55
1) Etat de l'art des systèmes Mo-POM/Sulf.....	55
2) Synthèses	58
a) Synthèse du cation triméthylsulfonium.....	58
b) Synthèse de $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	58

c) Synthèse du matériau modèle $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	58
d) Synthèse du matériau référence $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	59
3) Caractérisation des matériaux	59
a) Etude cristallographique de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	59
b) Caractérisation par spectroscopie IR de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	63
4) Caractérisation optique des propriétés photochromiques	65
a) Propriétés optiques des matériaux dans leur état fondamental.....	66
b) Propriétés optiques dans l'état excité.....	68
c) Quantification des cinétiques de coloration	72
5) Mécanisme de photochromisme des hybrides Mo-POMs/Sulf proposé	81
III] Conclusion	83
Références bibliographiques	85
Publication.....	89
Chapitre III : Assemblages polyoxométallates/sulfonium : une nouvelle famille de matériaux hybrides organique-inorganique photochromes.....	93
I] Généralités sur le stockage optique de l'information	95
1) Contexte	95
2) Le stockage optique	96
3) Le stockage optique de l'information 3D.....	101
II] Elaboration de nouveaux assemblages supramoléculaires de cations spiropyranes photochromes avec des polyoxomolybdates à l'état solide	104
1) Synthèses	105
a) Synthèses des matériaux $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$ et $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMSO}$	105
b) Synthèse du matériau $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	106
c) Synthèses des matériaux $(\text{SP})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, M = Fe ou Al.....	107
d) Synthèse du matériau $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$	108
2) Caractérisation structurale des matériaux	109
a) Structures cristallines de $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$ et $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMSO}$	109
b) Structures cristallines de $(\text{SP})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, M = Fe ou Al.....	112
c) Structure cristalline de $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$	114
3) Caractérisation optiques des propriétés photochromes des assemblages Mo-POM/SP ⁺	118
a) Propriétés optiques des matériaux dans leur état fondamental.....	118

b) Propriétés photochromiques des assemblages Mo-POMs/SP ⁺ à l'état solide	125
c) Quantification des cinétiques de photo-coloration	132
d) Quantification des cinétiques de photo-décoloration	138
III] Greffage covalent de dérivés spiropyranes photochromes sur des polyoxométallates : Elaboration de matériaux hybrides POMs—SP ⁺ à l'état solide	144
1) Etude d'assemblages covalents associant le polyanion [MMo ₆ O ₁₈ {(OCH ₂) ₃ CNH ₂ } ³⁻ avec des dérivés spiro	144
a) Principe du greffage	144
b) Etude des propriétés optiques à l'état solide	146
2) Etude de la photo-réactivité d'assemblages W-POMs—SP	159
IV] Conclusion	165
Références bibliographiques	168
Publication n°1	171
Publication n°2	175
 Chapitre IV : Nouvelle méthode de photo-déposition pour développer des photocatalyseurs plasmoniques.....	183
I] La photocatalyse	185
1) Principe et généralités	185
2) Facteurs influençant les performances photocatalytiques	188
3) Activité photocatalytique du dioxyde de titane.....	189
4) Les photocatalyseurs plasmoniques	190
II] Synthèses	193
1) Synthèse de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	193
2) Synthèse du matériau référence (H ₂ DABCO)[Mo ₃ O ₁₀]·H ₂ O.....	195
III] Caractérisations structurale, vibrationnelle et thermique	195
1) Etude cristallographique	195
a) Description structurale de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	195
b) Description structurale de (H ₂ DABCO)[Mo ₃ O ₁₀]·H ₂ O.....	197
2) Caractérisation par spectroscopie FT-Raman des matériaux Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O et (H ₂ DABCO)[Mo ₃ O ₁₀]·H ₂ O	198
3) Etude du comportement thermique de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O par ATG/DSC.....	199
4) Caractérisation de la morphologie de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	200
IV] Propriétés optiques de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O.....	201
1) Détermination du gap optique de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O dans l'état fondamental	201
2) Propriétés optiques de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O sous irradiation UV	202
V] Méthode de photo-déposition « tout solide » pour la génération d'hétérostructures	

Ag@SC	204
1) Caractérisation de l'hétérostructure Ag@Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	204
2) Proposition d'un mécanisme de formation de l'hétérostructure Ag@Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	209
VI] Activité photocatalytique de Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	214
1) La Rhodamine B	214
2) Photo-dégradation de la rhodamine B par Ag@Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O et Ag ₂ Mo ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O	215
VII] Conclusion	218
Références bibliographiques	220
Publication	225
Conclusion générale	235
Annexes	239

Introduction générale

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes moléculaires anioniques de métaux de transition à haut degré d'oxydation qui, à l'état solide, peuvent être associés à une large gamme de cations (inorganiques ou organiques) pour élaborer des matériaux multifonctionnels cristallisés. Notamment, les POMs développent des propriétés optiques photo-induites remarquables qui couplent la photo-génération de paires excitoniques dans le POM à des transferts électroniques, et parfois atomiques à l'interface POM/contre-cation. Ces matériaux photoactifs sont très prometteurs pour de nombreuses applications technologiques et commercialisables, telles que le vitrage intelligent, les cosmétiques, les capteurs UV, la photonique, les commutateurs optiques, le stockage optique haute densité de données et la photocatalyse. L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux matériaux photoactifs à base de POMs pour deux applications particulières : le photochromisme à l'état solide pour le stockage optique et la photocatalyse plasmonique.

La thèse s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre présente la famille des polyoxométallates, ainsi que les principaux modes de synthèse de ces composés et la forte corrélation entre les propriétés optiques intrinsèques des entités inorganiques, leur composition chimique et leur topologie.

Le second chapitre s'intéresse à une nouvelle famille de matériaux hybrides organique-inorganique photochromes développés au laboratoire qui associent les POMs à des cations sulfonium. Dans une première partie de ce chapitre, nous rappelons brièvement le principe du photochromisme de matériaux organiques, inorganiques et hybrides, notamment celui des matériaux hybrides organique-inorganique associant des polyoxométallates à des cations organoammonium qui a fait l'objet de nombreuses études dans le groupe MIOPS à l'IMN depuis une dizaine d'années (thèses de V. Coué et M. Collet). La seconde partie du chapitre est consacrée à l'élaboration des matériaux hybrides POM/Sulfonium. Nous avons mis en évidence, pour la première fois, des assemblages POM/Sulfonium qui développent de très bonnes propriétés photochromiques à l'état solide. Ces assemblages POM/Sulfonium constituent une alternative très prometteuse aux systèmes POM/Organoammonium

photochromes bien connus pour lesquels le processus de photo-coloration dépend d'un réseau de liaison hydrogène difficilement prévisible à l'interface organique-inorganique. Dans les matériaux POM/Sulfonium, le changement de couleur implique la photo-réduction de cations métalliques associée aux transferts d'électrons directs des cations sulfonium vers les POMs. La synthèse et les propriétés optiques de deux nouveaux matériaux, $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ seront présentés, ainsi qu'un nouveau mécanisme de photochromisme de ces systèmes.

Dans le chapitre III, nous nous intéressons également au développement de nouveaux matériaux hybrides photochromes obtenus par couplage de polyoxométallates avec des molécules organiques intrinsèquement photoactives (spiropyrane, spironaphthoxazine) afin d'étudier la synergie possible entre les propriétés optiques des composantes organiques et inorganiques au sein de ces réseaux hybrides. Ce couplage a permis de développer une autre nouvelle famille de matériaux aux propriétés photochromiques exaltées. Au cours de cette étude, l'assemblage supramoléculaire de POMs avec des spiropyranes cationiques, notés POMs/SP⁺, a permis d'isoler sept matériaux, tandis que le greffage covalent de dérivés spiro sur des polyoxométallates a permis d'élaborer huit matériaux photochromes. Leurs propriétés optiques ont été caractérisées par spectroscopie de réflexion diffuse. Les travaux reportés dans les chapitres II et III s'inscrivent dans le cadre de l'ANR BIOOPOM 2012-2015, et ont été réalisés en collaboration entre l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles (ILV) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN).

Le chapitre IV s'intéresse à l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs plasmoniques actifs dans le visible à base de polyoxométallates d'argent photoactivables. Les photocatalyseurs plasmoniques est une classe prometteuse de matériaux qui exploitent les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles (NP) combinés avec des semi-conducteurs pour générer des réactions photocatalytiques efficaces sous lumière visible pour le water splitting, la destruction de polluants et la désinfection bactérienne. Ceci a permis le développement d'une large gamme de nanocomposites NPs d'argent/semi-conducteur d'oxyde, avec des performances photocatalytiques très intéressantes. Toutefois, la majorité de ces hétérostructures Ag@oxyde métallique semi-conducteur sont obtenues par la méthode de photo-déposition qui implique une interface solide-liquide et qui induit un mauvais contrôle de la distribution des tailles des nanoparticules. Par conséquent, nous avons développé, pour la première fois, une méthode alternative de dépôt "tout solide" qui implique le métallate

d'argent hydraté $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur du nanocomposite plasmonique $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La synthèse du matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sera présentée, ainsi que le mécanisme de photo-déposition pour obtenir la nanostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les deux matériaux ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses complémentaires. En outre, les propriétés optiques des nanofils $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant et après irradiation UV à 254 nm ont été déterminées par spectroscopie de la réflexion diffuse. Par ailleurs, l'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ photo-induite s'avère être un photocatalyseur plasmonique efficace pour la photo-dégradation de la Rhodamine B sous lumière visible.

Chapitre I :

Généralités sur les polyoxomolybdates :

Les polyoxomolybdates (Mo-POMs) sont des espèces anioniques d'oxydes de molybdène à haut degré d'oxydation (Mo^{VI}) et de dimensionnalité variée (0D, 1D ou 2D). Ils sont généralement obtenus par chimie douce à travers un mécanisme de condensation, le plus souvent acide en solution aqueuse, en présence de contre-cations qui jouent aussi le rôle d'agents structurants vis-à-vis de la charpente inorganique. Les entités Mo-POMs présentent une grande diversité structurale, de topologie et de composition chimique. Leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur structure mais découlent aussi de l'interaction entre le contre-cation et le polyanion.

I] Description des polyoxomolybdates :

Les polyoxomolybdates (notés Mo-POMs dans la suite de ce manuscrit) font partie de la famille des polyoxométallates (POMs). Les polyoxométallates sont des polyanions obtenus par condensation inorganique en solution de complexes oxo de cations de métaux de transition à haut degré d'oxydation. Dans la majorité des POMs, les métaux de transition les plus utilisés¹ sont le vanadium V^V, le tungstène W^{VI} et le molybdène Mo^{VI}, et plus rarement, le tantale Ta^V et le niobium Nb^V. Dans cet état, les métaux de transition présentent des configurations électroniques d⁰.

De nombreux polyoxométallates sont recensés dans la littérature, certains étant connus depuis près de deux siècles². Il en va ainsi de (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀] rapporté par Berzelius³ en 1826 qui décrit la synthèse de ce matériau jaune obtenu à partir de molybdate d'ammonium et de d'acide phosphorique. La caractérisation structurale établie par Keggin⁴ en 1934 a mis en évidence l'existence de l'entité [PMo₁₂O₄₀]³⁻. Celle-ci, représentée dans la Figure 1, est composée de douze octaèdres de molybdène [Mo^{VI}O₆] reliés exclusivement par des sommets et emprisonnant en leur sein un atome de phosphore en environnement tétraédrique, [P^VO₄]. De nos jours, de nombreuses structures de matériaux à base de POMs ont été découvertes, certaines comportant des entités POMs contenant jusqu'à 400 centres métalliques.

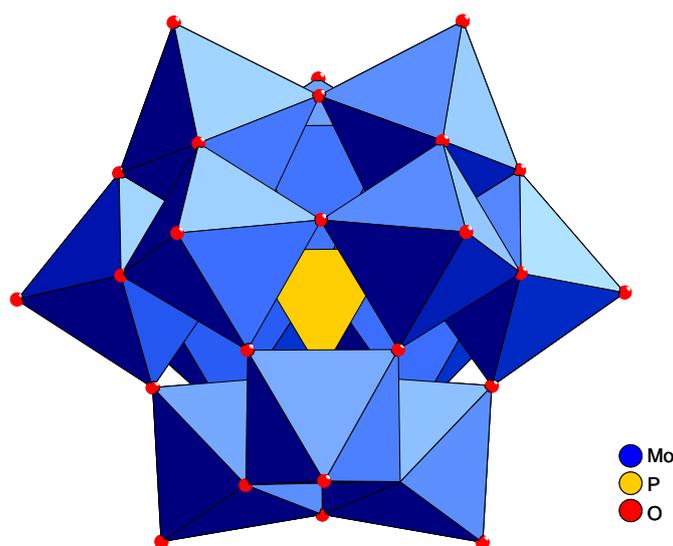


Figure 1. Représentation en polyèdres de coordination de l'anion de Keggin [PMo₁₂O₄₀]³⁻

Les centres métalliques sont reliés entre eux par des ligands oxo O²⁻ pontants appelés « μⁿ-O ». Ces ligands sont indicés en fonction du nombre n d'atomes métalliques qu'ils relient.

Les centres métalliques peuvent également être liés à des ligands oxo terminaux (notés O_t) afin de compléter leurs sphères de coordination. Plusieurs géométries sont possibles pour les sites occupés par les cations métalliques M^{n+} , chaque centre métallique occupant un polyèdre de coordination $[MO_x]$. Les différentes géométries sont : tétraédrique ($x = 4$), pyramide à base carrée ou bipyramide trigonale ($x = 5$), ou encore octaédrique ($x = 6$). La géométrie la plus commune est l'octaèdre $[MO_6]$ qui est très déformé car l'atome métallique n'est pas localisé au centre du polyèdre du fait des liaisons doubles $M=O_t$ plus courtes, voir Figure 2. Les recouvrements orbitaux, σ et π , entre le centre métallique et un ligand O_t proviennent de la polarisation du nuage électronique de l'oxygène vers le métal⁵. Notons qu'exceptionnellement un cation métallique M^{n+} peut occuper des environnements de géométrie différente, le plus souvent tétraédrique et octaédrique, au sein du même POM.

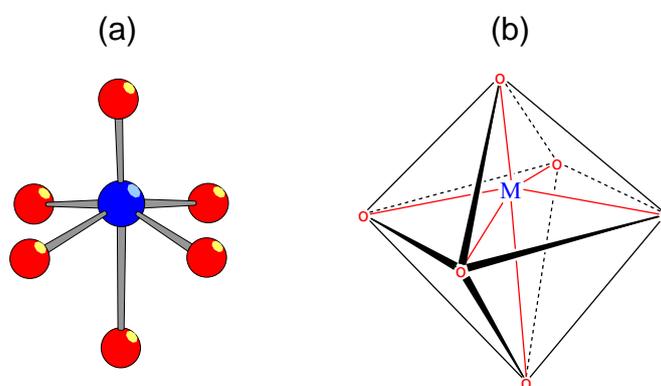


Figure 2. Représentations (a) ball and stick et (b) schématique d'un octaèdre de coordination du molybdène déformé

Concernant les octaèdres $[MO_6]$, l'environnement des cations métalliques est déterminé par le nombre de liaisons $M=O_t$. La géométrie de coordination du centre métallique peut ainsi être classée en deux catégories : coordinations de type I et type II, les deux modes de coordination étant représentés dans la Figure 3. Dans le cas d'un octaèdre de type I, chaque centre métallique est entouré d'un seul oxygène terminal O_t et de cinq oxygènes pontants μ^n-O . La coordination du molybdène s'écrit alors $\{MO_t(\mu^n-O)_5\}$ et la symétrie du polyèdre est C_{4v} . Pour un octaèdre de type II, les centres métalliques sont entourés de deux oxygènes O_t positionnés en conformation cis-dioxo et de quatre oxygènes μ^n-O , la coordination du molybdène s'écrivant alors : $\{Mo(O_t)_2(\mu^n-O)_4\}$. A titre d'exemple, les anions $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ et $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ contiennent des octaèdres de type I, alors que les anions $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et $[Mo_3O_{10}]^{2-}$ sont constitués d'octaèdres de type II. Les longueurs des liaisons $M-O$ sont différentes et dissociables en trois classes : deux liaisons doubles courtes ($Mo=O$) en position cis-dioxo, deux liaisons simples longues en configuration trans ainsi que deux liaisons simples

intermédiaires, entraînant une symétrie C_{2v} du polyèdre. Notons que les POMs ne possèdent pas plus de deux oxygènes terminaux par octaèdre de coordination⁶.

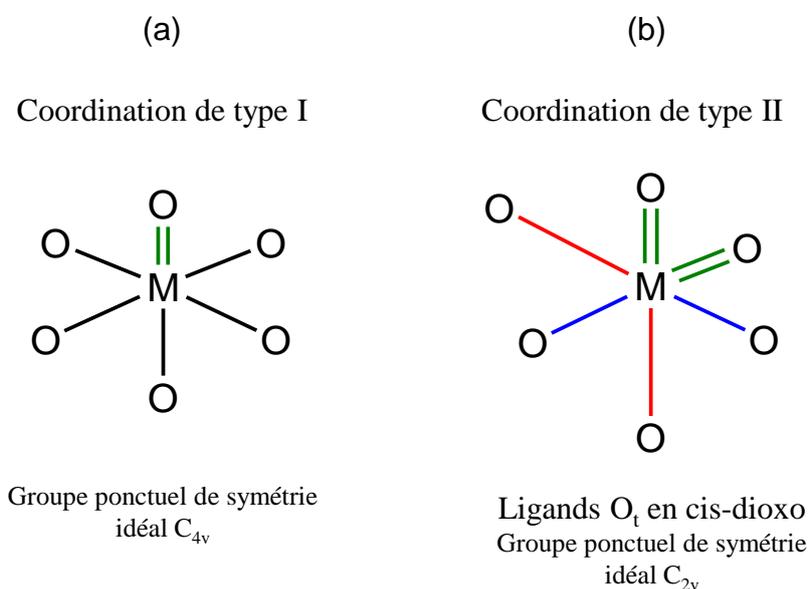


Figure 3. Représentations schématiques des modes de coordination des ligands oxo avec le centre métallique (a) type I $\{MO_t(\mu^n-O)_5\}$ et (b) type II $\{M(O_t)_2(\mu^n-O)_4\}$. Les liaisons vertes étant les plus courtes, les liaisons rouges les plus longues et les liaisons bleues les intermédiaires

En fonction de leur composition chimique, les POMs sont divisés en deux groupes : les isopolyanions et les hétéropolyanions. Comme illustré dans la Figure 4, les isopolyanions (IPAs) ont pour formule générale $[M_xO_y]^{n-}$ ($M = V, W, Mo, etc...$) et sont composés de centres métalliques M de même nature.

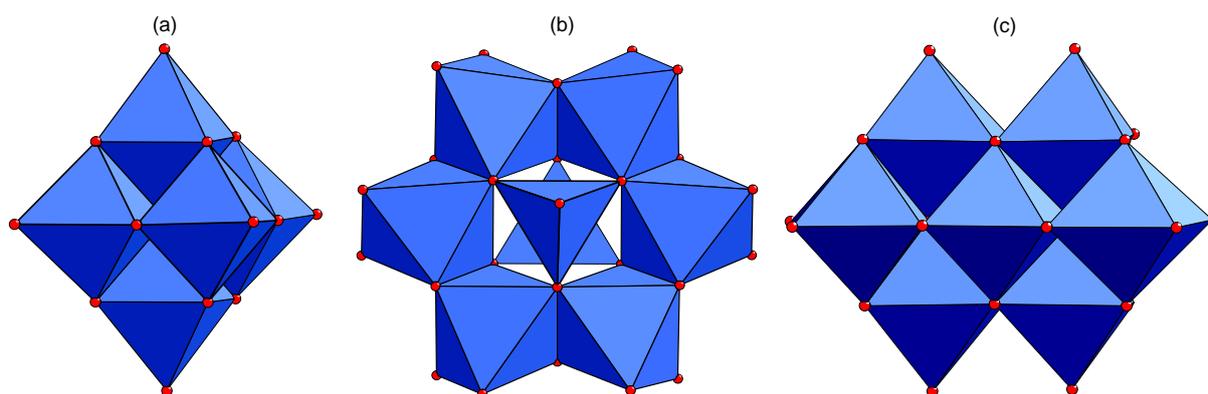


Figure 4. Représentations structurales de trois isopolyanions : (a) Lindqvist $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, (b) α - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et (c) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$

Les hétéropolyanions⁶ (HPAs) de formule $[X_zM_xO_y]^{n-}$ contiennent eux un ou plusieurs hétéroatomes X en plus, la condensation des octaèdres $[MO_6]$ s'effectuant généralement

autour d'un groupement assembleur contenant ces hétéroatomes, voir Figure 5. Un hétéroatome est un atome autre que le cation métallique M qui peut être un élément du bloc p, d ou f. La nature de l'hétéro-élément est peu restrictive et entraîne donc une grande diversité de composition, de charge, de nucléarité, de structure et de propriétés. Par exemple, les hétéroatomes X les plus couramment utilisés sont le phosphore, le silicium, le soufre ou encore l'arsenic, en environnement tétraédrique. Il peut également s'agir d'aluminium ou de fer, en environnement octaédrique. Les HPAs sont caractérisés par le rapport x/z.

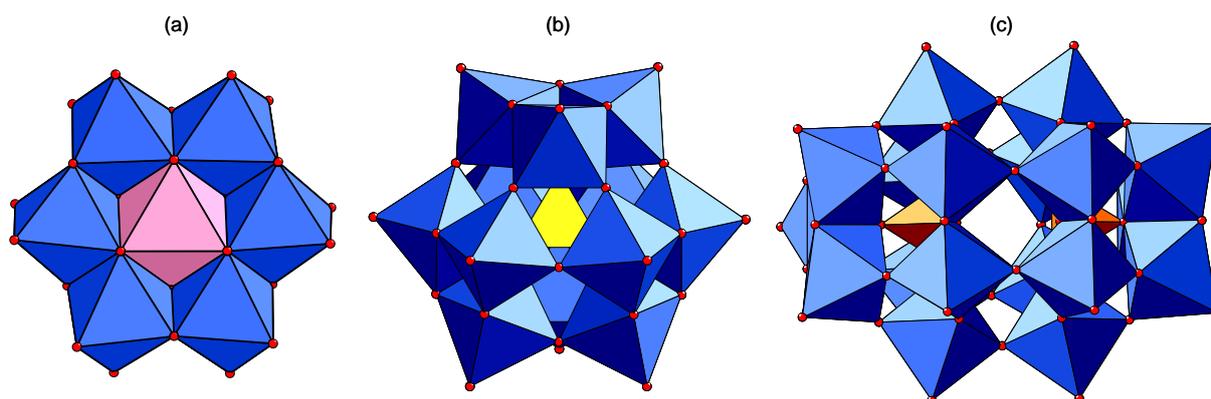


Figure 5. Représentations structurales de trois hétéropolyanions fréquemment rencontrés : (a) polyanion d'Anderson $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ ($M = Mo$ et $X = Al, Fe$), (b) polyanion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, W$ et $X = P, Si$) et (c) polyanion de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ($M = Mo, W$ et $X = P, As, S$)

Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux polyoxomolybdates (Mo-POMs), à leur synthèse par chimie douce et à l'étude de leurs propriétés optiques. Comme déjà mentionné, la condensation des métaux de transition à haut degré d'oxydation conduit à des polyanions possédant une importante diversité structurale qui sont susceptibles de présenter des propriétés photo-induites telles que le photochromisme (tel que nous le verrons dans les Chapitres II, III) ou la photocatalyse (Chapitre IV). En outre, les propriétés optiques d'autres POMs, tel que les polyoxotungstates, seront également discutés dans le Chapitre III. Dans la suite de ce chapitre, nous allons discuter du processus de condensation des polyoxomolybdates et des différents paramètres à contrôler pour obtenir la brique minérale souhaitée.

II] Synthèse des Mo-POMs :

1) Condensation inorganique du Mo^{VI} en solution aqueuse :

Souchay⁷ fut le premier à étudier les réactions de condensation en solution⁸. A cette fin, il s'attacha à corrélérer l'évolution des espèces stabilisées en fonction du pH, en suivant la solubilité des polyanions par pH-métrie et spectrophotométrie. Il a ainsi établi que les différents paramètres régissant la synthèse de polyoxométallates en solution sont le pH, la température, la nature du contre-ion, la nature du solvant et la stéréochimie de l'hétéroatome. Ses travaux constituent une contribution majeure à la chimie des polyoxométallates.

Lors de la réaction de condensation, les Mo-POMs sont généralement obtenus en solution aqueuse, mais peuvent aussi l'être en présence d'un solvant organique (CH₃CN, DMSO, DMF,...). En solution aqueuse, le molybdène de degré d'oxydation VI existe à pH ≥ 7 sous la forme d'ion tétraoxomolybdate MoO₄²⁻ dans lequel le centre métallique est coordonné à quatre ligands oxo O_t en environnement tétraédrique. A pH ≤ 1 et en l'absence de contre-ion structurant, l'espèce de molybdène Mo^{VI} dominante est l'oxyde α-MoO₃ qui présente une structure construite sur des feuillets ^{2/∞}[MoO₃], dans lesquels les cations Mo⁶⁺ sont en site octaédrique. Les Mo-POMs sont des entités moléculaires condensées intermédiaires entre la variété α-MoO₃ et l'anion MoO₄²⁻ (voir Figure 6).

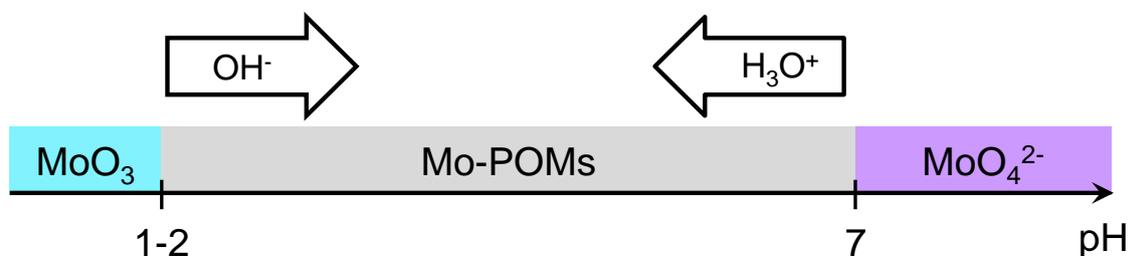
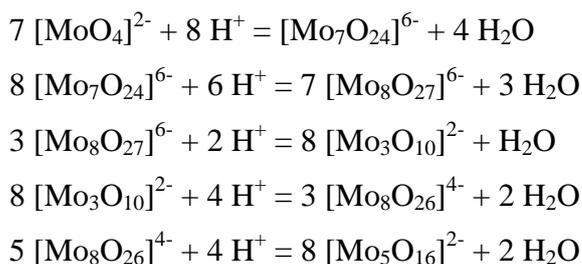


Figure 6. Schéma général illustrant les différents domaines d'existence et de prédominance des variétés α-MoO₃, Mo-POMs et MoO₄²⁻ en fonction du pH

Ainsi, les Mo-POMs sont très souvent synthétisés en acidifiant le précurseur de molybdène le plus basique, l'ion MoO₄²⁻. Pour cela, le molybdate de sodium dihydraté Na₂MoO₄·2H₂O est le précurseur commercial généralement choisi (voir partie II.3.d). Notons qu'un autre précurseur commercial de molybdène légèrement plus acide (NH₄)₆[Mo₇O₂₄]·4H₂O est également communément acidifié lors de la synthèse des Mo-POMs. Une autre voie de synthèse consiste à ajouter une base au précurseur le plus acide, l'oxyde α-MoO₃. Cependant, contrairement à Na₂MoO₄·2H₂O ou (NH₄)₆[Mo₇O₂₄]·4H₂O,

MoO₃ est très difficile à dissoudre dans l'eau. L'acidification d'une solution aqueuse de MoO₄²⁻, ou encore [Mo₇O₂₄]⁶⁻, est donc la méthode la plus couramment utilisée car le pH est ainsi contrôlé instantanément en raison de la très bonne solubilité du précurseur. Les différentes espèces Mo-POMs présentes en solution sont reliées entre elles selon des équations acido-basiques formelles. L'acidification contrôlée d'un précurseur de molybdène permet ainsi d'orienter la condensation vers la forme désirée. Voici quelques réactions acido-basiques formelles de différentes espèces solubles :



La condensation des Mo-POMs se fait en deux étapes et s'apparente à une réaction de polymérisation inorganique. L'acidification de la solution aqueuse d'ions MoO₄²⁻ entraîne la protonation des ligands oxo et la formation de groupements hydroxyles, amorçant ainsi la réaction de condensation (Figure 7, 1^{ère} étape). Par ailleurs, la protonation des ligands provoque la diminution du caractère π-donneur des ligands oxo et une redistribution du nuage électronique autour des centres métalliques Mo^{VI}. Lors de la seconde étape de la condensation, les groupements hydroxyles engendrés induisent des processus de condensation entre deux complexes métalliques (Figure 7, 2^{nde} étape). Cette seconde étape correspond à une réaction d'oxolation⁹. La réaction d'oxolation provoque la formation de ponts oxo entre les cations métalliques Mo^{VI} qui s'effectue à travers une substitution nucléophile de type SN2. La réaction SN2 est assistée par un transfert prototropique et implique le départ d'une molécule d'eau. D'un point de vue structural, la redistribution du nuage électronique autour des centres métalliques Mo^{VI} est compensée par une extension de sa coordinence qui passe de 4 à 5 ou 6, en formant des assemblages polyoxomolybdates. Durant la réaction d'oxolation, les cations Mo^{VI} vont donc passer d'un environnement tétraédrique à un environnement pyramidal ou octaédrique (voir Figure 8), en augmentant leur coordinence en atomes d'oxygène en fonction de l'acidification du milieu. La propagation de la réaction de condensation dépend de la présence de ligands hydroxyles dans le milieu et par conséquent du taux d'acidification du monomère [MoO₄]²⁻. La réaction de condensation prendra fin lorsque tous les ligands hydroxyles ont été consommés, en fonction du pH de la solution. Pendant la réaction de

condensation, les polyèdres de molybdène $[\text{MoO}_x]$ s'assemblent progressivement via les ligands oxo, voir Figure 8, et donnent lieu à la formation d'entités discrètes Mo-POMs dont la nucléarité augmente quand le pH de la solution diminue. La nucléarité d'une entité inorganique est caractérisée par le nombre de polyèdres de coordination connectés via les ligands oxo $\mu^n\text{-O}$ pour former le polyanion.

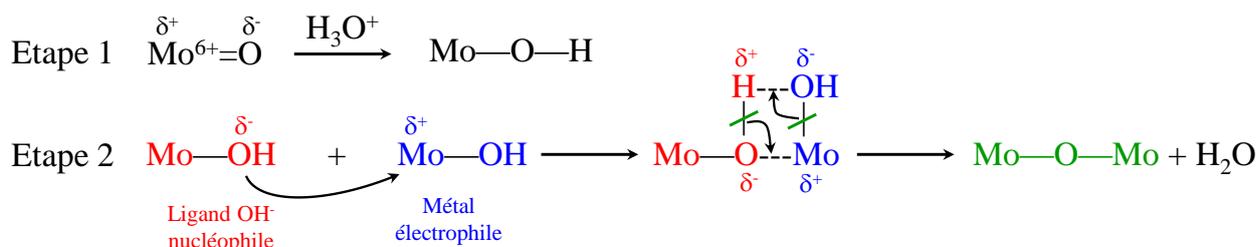


Figure 7. Mécanisme de condensation des polyoxomolybdates : la première étape correspondant à la protonation des ligands oxo, la seconde étant la réaction d'oxolation mise en jeu lors de la condensation.

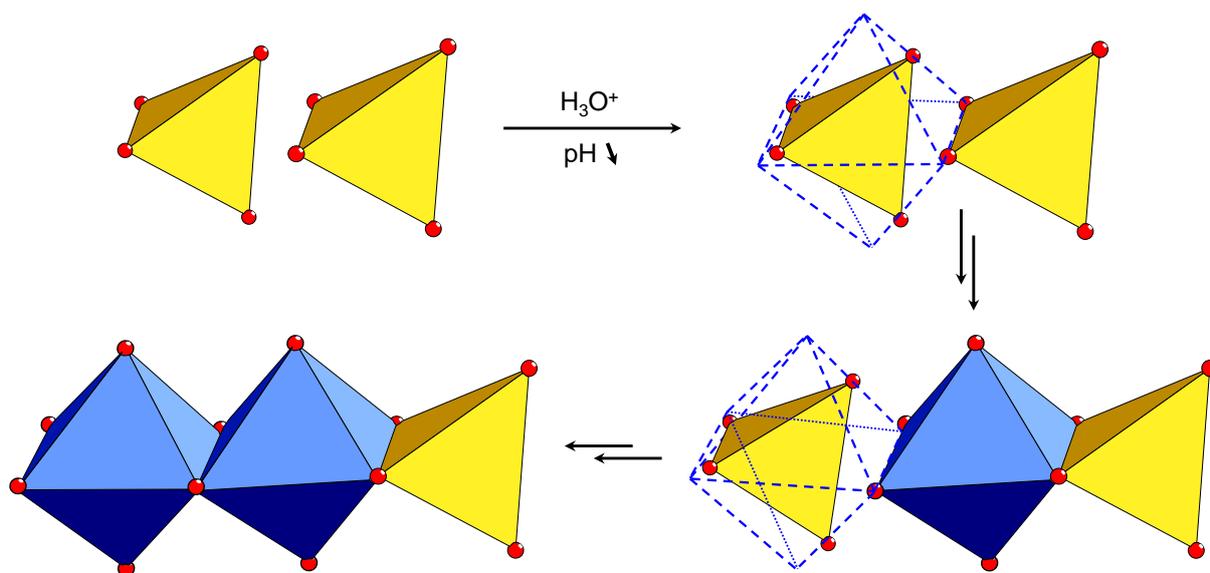


Figure 8. Condensation de Mo-POMs accompagnée de l'extension de la coordination des cations métalliques Mo^{VI} , de la coordination 4 du MoO_4^{2-} vers une coordination 6 d'un Mo-POM

La valeur du pH est un paramètre essentiel à contrôler afin de stabiliser différentes espèces Mo-POMs en solution, et par conséquent à l'état solide, et est facilement mesurable en solution et adaptable en fonction de l'espèce à stabiliser. Cependant, une très légère variation de pH peut entraîner la formation d'une autre espèce Mo-POM indésirable. Par ailleurs, la concentration en molybdène peut modifier les domaines de prédominance des espèces en solution. De nombreuses recherches ont visé l'étude des domaines de stabilité des différentes espèces solubles du molybdène. Cruywagen¹⁰ proposa des diagrammes de spéciation du cation Mo^{VI} , voir Figure 9, d'où il détermina les domaines de prédominances de

certaines espèces en fonction du pH ainsi que leurs constantes de formation, à une concentration en molybdène donnée et en présence d'un certain contre-cation. Sur le diagramme de spéciation de Cruywagen, on peut observer qu'en jouant seulement sur le pH, on peut obtenir six composés différents, en présence de contre-cations Na^+ et pour une concentration en molybdène $[\text{Mo}^{6+}] = 0,1 \text{ M}$. Comme le montre la Figure 9, nous pouvons observer que l'acidification d'une solution de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ fait apparaître des espèces solubles de plus grande nucléarité.

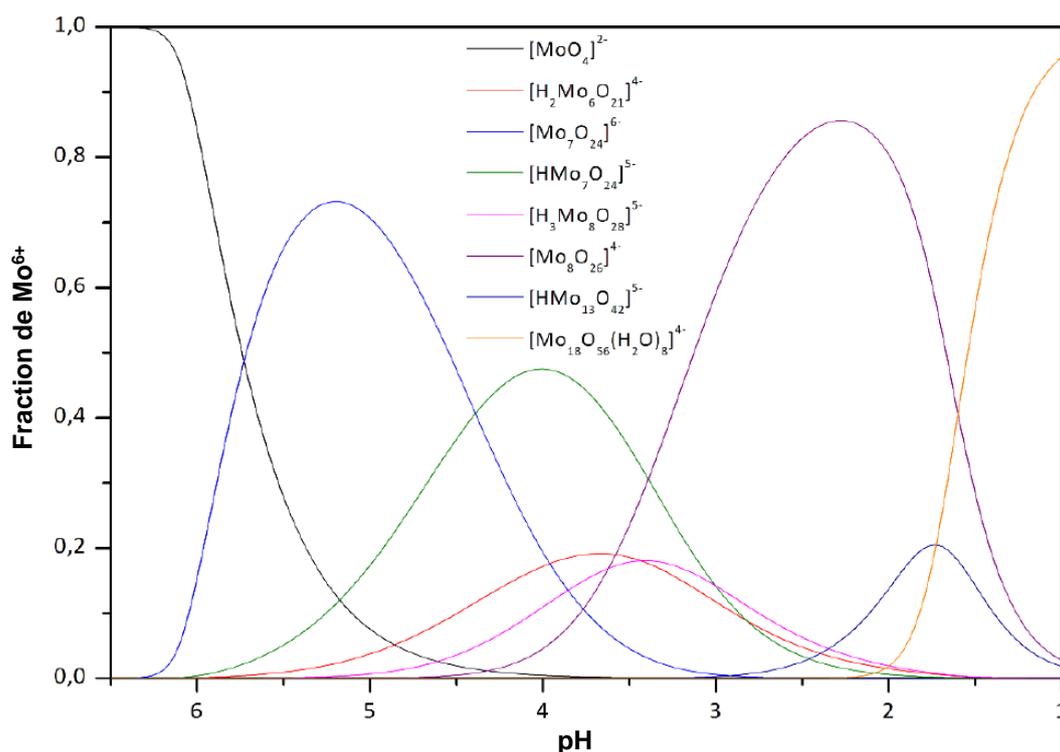


Figure 9. Diagramme de spéciation du cation Mo^{6+} en solution en fonction du pH, en présence de contre-cations Na^+ et $[\text{Mo}^{6+}] = 0,1 \text{ M}$, d'après Cruywagen

Les octaèdres $[\text{MoO}_6]$ peuvent se condenser de différentes manières, comme illustré dans la Figure 10. Ainsi, si deux cations Mo^{6+} sont reliés entre eux par un seul ligand oxo pontant μ^2 , les deux octaèdres $[\text{MoO}_6]$ sont alors assemblés par un sommet (voir Figure 10a). Dans le cas où deux centres métalliques sont reliés entre eux à l'aide de deux oxygènes communs pontants μ^2 , voir Figure 10b, les polyèdres $[\text{MoO}_6]$ sont condensés par une arête. Trois centres métalliques peuvent aussi partager un seul oxygène pontant μ^3 et les trois octaèdres $[\text{MoO}_6]$ se condensent en un groupement $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ par les arêtes (voir Figure 10c). Exceptionnellement, deux octaèdres $[\text{MoO}_6]$ peuvent se condenser par une face lorsque deux centres métalliques sont reliés entre eux par trois ligands oxo pontants μ^2 , voir Figure 10d. Toutefois, les répulsions électrostatiques des centres métalliques Mo^{6+} limitent ce type

d'assemblage. Les polyèdres de molybdène s'assemblent donc plus facilement par partage d'arêtes ou de sommets car les cations Mo^{6+} sont suffisamment éloignés les uns des autres pour minimiser les répulsions électrostatiques, les distances classiques métal—métal observées étant de l'ordre d'environ 3,8 et environ 3,5 Å, respectivement.

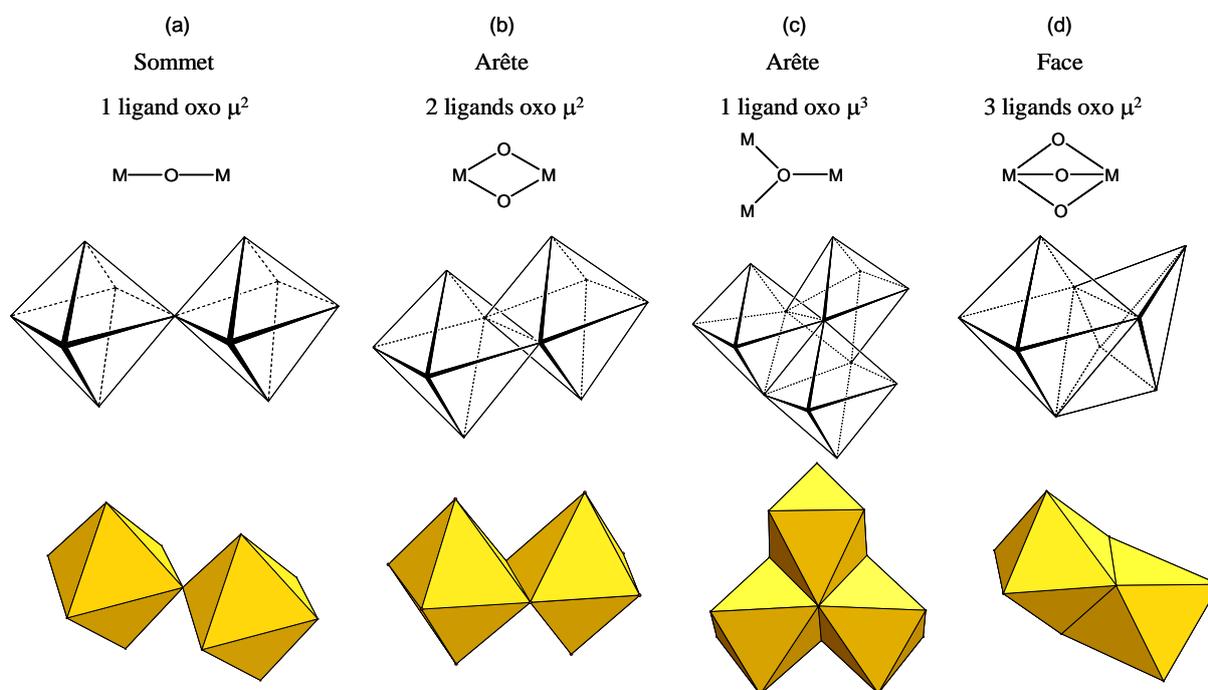


Figure 10. Les différents assemblages possibles pour les octaèdres de coordination : (a) par sommets, (b) et (c) par arêtes et (d) par faces

Les Mo-POMs peuvent aussi être regroupés en fonction de leur dimensionnalité : clusters isolés (0D), chaînes infinies (1D) et plans (2D). Pour illustrer nos propos, prenons pour exemple un cluster $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (0D), une chaîne $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ (1D) et un plan $^{2/\infty}[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ (2D), voir Figure 11. Le polyanion $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ est un objet discret issu de l'assemblage compact de huit octaèdres $[\text{MoO}_6]$ déformés et condensés par les arêtes. Tandis que la chaîne $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, en forme de zigzag, est composée d'une unité trimère $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ constituant le motif élémentaire de la chaîne répétée infiniment le long de l'axe b. Le matériau lamellaire $^{2/\infty}[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$, quant à lui est composé de feuillets $\{\text{Mo}_7\text{O}_{30}\}$ définis selon le plan xy^{11} et répétées infiniment le long de l'axe x.

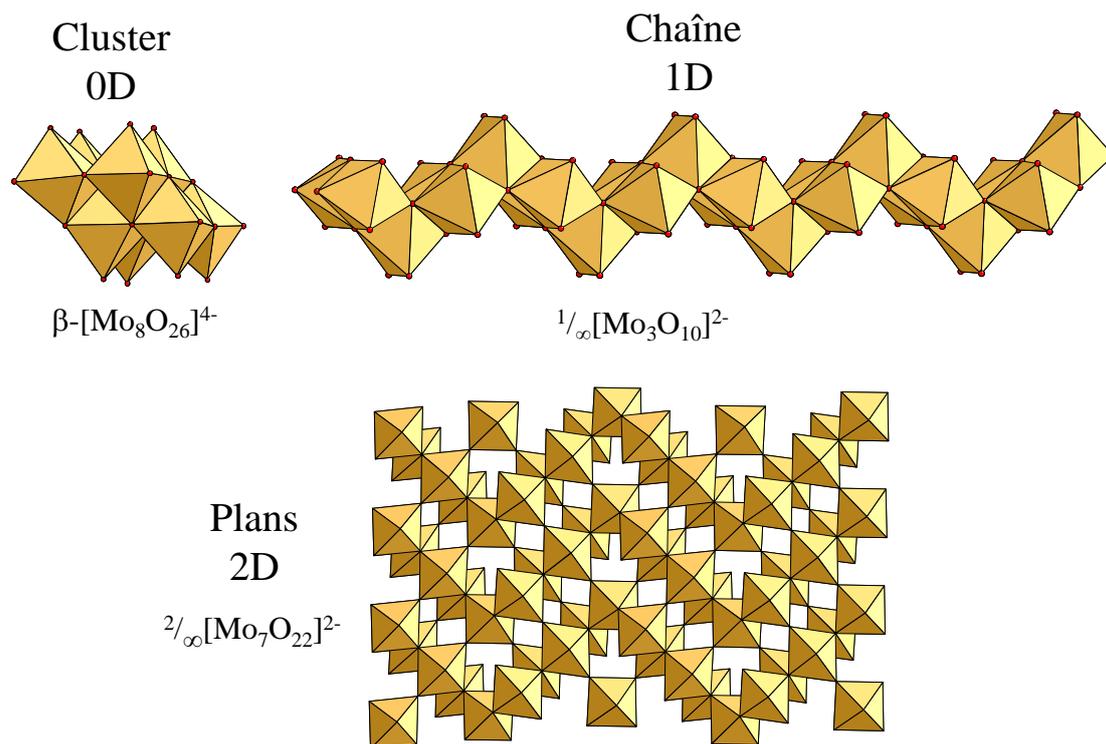


Figure 11. Représentation en polyèdres de coordination du cluster $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, de la chaîne $1/\infty\text{[Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ et du feuillet $2/\infty\text{[Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$

Dans la suite du mémoire de thèse, quatre entités de dimensionnalité 0D sont étudiées : le cluster $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (chapitre II et III), l'anion de Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{3-}$ (chapitre III), l'anion d'Anderson $[\text{MMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$ (chapitre III) et l'anion de Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (chapitre III). Une seule chaîne, $1/\infty\text{[Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ a été étudiée et est obtenue à partir du feuillet $2/\infty\text{[Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ (voir chapitre IV). Toutes les structures de ces espèces inorganiques sont décrites et discutées dans les chapitres suivants.

Nous venons de voir que la condensation des espèces de molybdène en solution dépend fortement du pH et des réactions acido-basiques qui peuvent avoir lieu dans le milieu, la plupart des synthèses de composés hybrides à base de Mo-POMs ayant lieu en solution aqueuse. Toutefois, la maîtrise de la condensation du Mo^{VI} en solution n'est pas triviale. Outre le pH, dont nous avons discuté auparavant, d'autres facteurs impactent la formation des Mo-POMs. Lors des thèses de V. Coué¹² et M. Collet¹³, il a été mis en évidence que les différentes entités structurales des matériaux hybrides à base de Mo-POMs dépendaient rigoureusement de la température, de la nature du contre-cation présent en solution et du ratio contre-cation sur anion inorganique. Par ailleurs, d'autres travaux¹⁴ du groupe ont démontré qu'à partir d'un même précurseur Mo-POMs et en fixant la valeur du pH de la solution, il

était possible de développer des matériaux présentant des phases cristallines distinctes et des dimensionnalités différentes uniquement en variant la température de synthèse. L'ensemble de tous les paramètres influant sur la synthèse ne sera pas passé en revue dans ce manuscrit, seules les influences de la température, de la nature du contre-cation et de la nature du précurseur de molybdène seront discutées.

2) Etude des facteurs influençant la synthèse :

a) *L'effet de la température et de la pression :*

Les synthèses des Mo-POMs sont effectuées en conditions douces : soit à pression atmosphérique (P_{atm}) et basse température (100°C maximum), ou alors par voie hydrothermale (température comprise entre 100 et 150°C). Une synthèse par voie hydrothermale requiert une température de chauffage supérieure à 100°C, afin de générer une pression interne appelée autogène supérieure à 1 atm qui a pour origine l'équilibre de changement d'état liquide-vapeur de l'eau et peut atteindre la valeur de la pression de vapeur saturante correspondant à la température de chauffage. Par voie hydrothermale, certaines propriétés physico-chimiques de l'eau sont modifiées, telle que sa constante diélectrique¹⁵ qui diminue lorsque la température augmente. A température ambiante, la valeur de la constante diélectrique de l'eau est élevée ($\epsilon = 80,1$) les sels sont donc aisément dissociés en solution. En chauffant dans une bombe hydrothermale, le pouvoir dissociant de l'eau est atténué, la formation de paires d'ions est ainsi facilitée ce qui permet la précipitation des composés ioniques. Par ailleurs, cette voie de synthèse améliore sensiblement la cristallinité des espèces lorsque celles-ci sont obtenues sous forme de poudre à pression atmosphérique. De plus, il a été observé que les conditions hydrothermales permettent parfois de stabiliser des polyoxomolybdates qui ne peuvent l'être à température ambiante et à pression atmosphérique. En pratique, une synthèse par voie hydrothermale a lieu dans un autoclave (voir Figure 12). Le mélange réactionnel est contenu dans une chemise en Téflon® encastrée dans une bombe en acier (appelée autoclave) afin d'en assurer l'étanchéité. L'autoclave est ensuite placé dans une étuve chauffée à une température comprise entre 100 et 200°C.



Figure 12. Photographie d'un autoclave (à gauche) et d'une chemise en Téflon (à droite)

b) La nature du contre-cation :

Ces cations jouent le rôle d'agents structurants vis-à-vis de la charpente inorganique lors des assemblages. Dans le cadre des travaux de thèse de V. Coué et M. Collet, il a été mis en évidence que la nature, la taille et la topologie du contre-cation imposent l'arrangement structural du matériau qui dépend des interactions mises en jeu entre le contre-cation et la charpente minérale anionique. Les contre-cations présents en solution peuvent donc orienter la condensation des Mo-POMs. Dans la suite du manuscrit, nous étudions l'influence de deux types de contre-cations sur les propriétés optiques du matériau : des cations organiques (cation organoammonium, cation sulfonium, cation spiropyrane, etc...) et un cation inorganique (cation Ag^+).

c) La nature du précurseur de molybdène :

Les précurseurs de molybdène employés sont des produits commerciaux (Sigma-Aldrich®) utilisés sans aucune purification supplémentaire. Comme expliqué dans la partie II.1., le précurseur de molybdène le plus souvent utilisé est le molybdate de sodium dihydraté, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, car il est très soluble dans l'eau (84 g/100 mL à 20°C). Toutefois, ce composé contient des cations Na^+ qui peuvent parfois jouer le rôle de contre-cation, en lieu et place des contre-cations désirés. Un autre précurseur de molybdène commercial est communément utilisé, l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté, $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce composé contient la brique inorganique de plus haute nucléarité $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, qui est plus acide que l'anion $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Le matériau $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est également très soluble dans l'eau (43 g/100 mL à 20°C). Le cation ammonium présent dans ce matériau peut aussi

jouer le rôle de contre-cation car NH_4^+ peut générer des liaisons H fortes avec les Mo-POMs. Finalement, le trioxyde de molybdène, MoO_3 peut aussi être utilisé car il a l'avantage de n'avoir aucun contre-cation susceptible d'entrer en compétition avec les contre-cations souhaités. Toutefois, comme discuté auparavant, il est difficilement soluble dans l'eau.

D'autres facteurs supplémentaires de moindre importance peuvent être déterminants durant la synthèse de matériaux à base de polyoxomolybdates.

d) Les autres paramètres :

Puisque le contre-cation influence l'arrangement structural du matériau, le rapport N correspondant au rapport de la quantité de contre-cations sur la quantité de cations Mo^{VI} est substantiel. Dans le cadre des travaux de thèse de V. Coué, l'étude du système associant un cluster $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ avec des molécules organiques, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane et pipérazine, a permis d'obtenir six matériaux hybrides en jouant sur le pH, la température mais aussi le rapport N, voir Figure 13. Notamment, nous pouvons observer qu'à partir du matériau $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et en fonction de ce rapport N, il est possible de favoriser la stabilisation d'une espèce Mo-POM au détriment d'une autre, par exemple $(\text{H}_2\text{DABCO})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{27}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour $N = 1,75$ ou $(\text{H}_2\text{DABCO})_3[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour $3 \leq N \leq 6$ à $\text{pH} \approx 4$. La stœchiométrie des réactifs en solution au cours de la réaction est donc un paramètre important lors de la synthèse des matériaux (rapport cation/anion). Par ailleurs, la nature du solvant, aqueux ou organique, peut changer la stabilisation des différentes espèces Mo-POMs. La force ionique et la nature de l'acide utilisé peuvent aussi moduler la cristallinité des composés. Pour finir, le temps de réaction peut influencer la cristallinité des phases.

Ces paramètres de synthèse déterminent la nucléarité et la dimensionnalité des entités anioniques Mo-POMs. Lors des thèses de V. Coué et M. Collet, les paramètres de synthèse avaient été rationalisés. Dans le cadre de cette thèse, nous avons tiré profit des pré-requis concernant les conditions de synthèse qui ont été adaptées pour élaborer de nouveaux matériaux.

composition et de la topologie de l'entité inorganique. Cette grande variation de gap sur 1 eV est singulière pour des oxydes métalliques contenant le même métal de transition. Les conditions de synthèse peuvent être orientées afin de moduler le gap des Mo-POMs, en fonction de la structure de l'entité inorganique. Sous une irradiation lumineuse d'énergie E supérieure ou égale à l'énergie E_g de la bande interdite du matériau, une paire excitonique est générée, comme illustré dans la Figure 14. La paire électron/trou (notée e^-/h^+) photo-générée résulte d'un transfert de charge du ligand vers le métal $O^{2-} \rightarrow Mo$. L'irradiation lumineuse entraîne alors la photo-réduction du cation Mo^{6+} ($4d^0$) en cation Mo^{5+} ($4d^1$) uniquement si l'électron est piégé dans un état photo-excité, tel qu'un niveau d'énergie sous la bande de conduction. La photo-réduction du cation Mo^{6+} en cation Mo^{5+} conduit à l'apparition d'une couleur photo-générée qui provient alors de transitions d-d et d'éventuels transferts d'intervalence Mo^{5+}/Mo^{6+} . La paire excitonique photo-générée est alors mise à profit pour deux applications potentielles : la photocatalyse et le photochromisme.

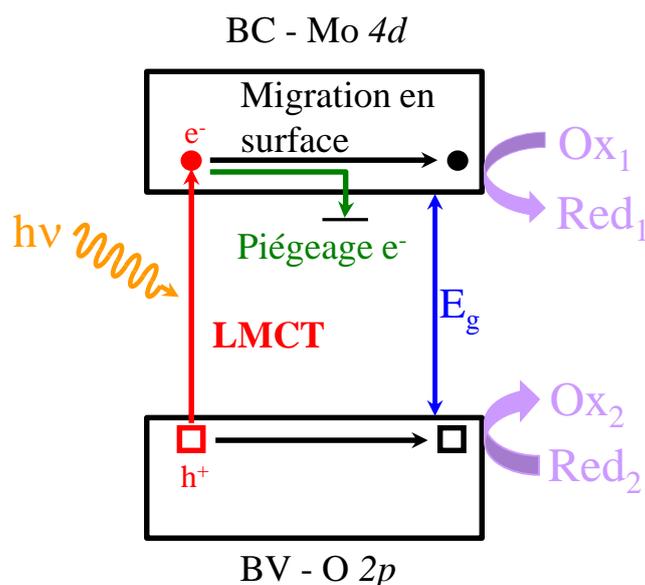


Figure 14. Schéma simplifié de la génération d'exciton sous irradiation UV

Le gap optique est dicté par la nature et l'agencement des Mo-POMs. Lors de la thèse de M. Collet, il a été montré que l'énergie du gap optique peut être modulée en fonction de la nature du Mo-POM mais aussi de la connectivité des clusters Mo-POMs. Huit composés, de dimensionnalité 0D ou 1D, construits sur la même unité γ -[Mo₈O₂₈] ont été synthétisés et leurs gaps optiques ont été mesurés par spectroscopie UV (voir Figure 15). L'entité inorganique γ -[Mo₈O₂₈] est composée de 6 octaèdres [MoO₆] et 2 bipyramides trigonales [MoO₅] connectés par les arêtes. En considérant les Mo-POMs 1D, il a été remarqué que la

valeur du gap optique diminue lorsque les clusters γ -[Mo₈O₂₈] sont connectés entre eux par partage de sommets, comme par exemple les Mo-POMs $^{1/\infty}$ [Mo₈O₂₇]⁶⁻, $^{1/\infty}$ [Mo₈O₂₆]⁴⁻ de type 1 et 2. Une connectivité des entités inorganiques par partage d'arêtes ne change toutefois pas la valeur du gap qui reste identique à celle de clusters isolés ($^{1/\infty}$ [Mo₈O₂₆]⁴⁻ type 3). La connectivité des entités inorganiques par partage de sommets conduit à l'apparition d'une bande qui va réduire la valeur du gap (BC abaissée), comme représenté dans la Figure 16.

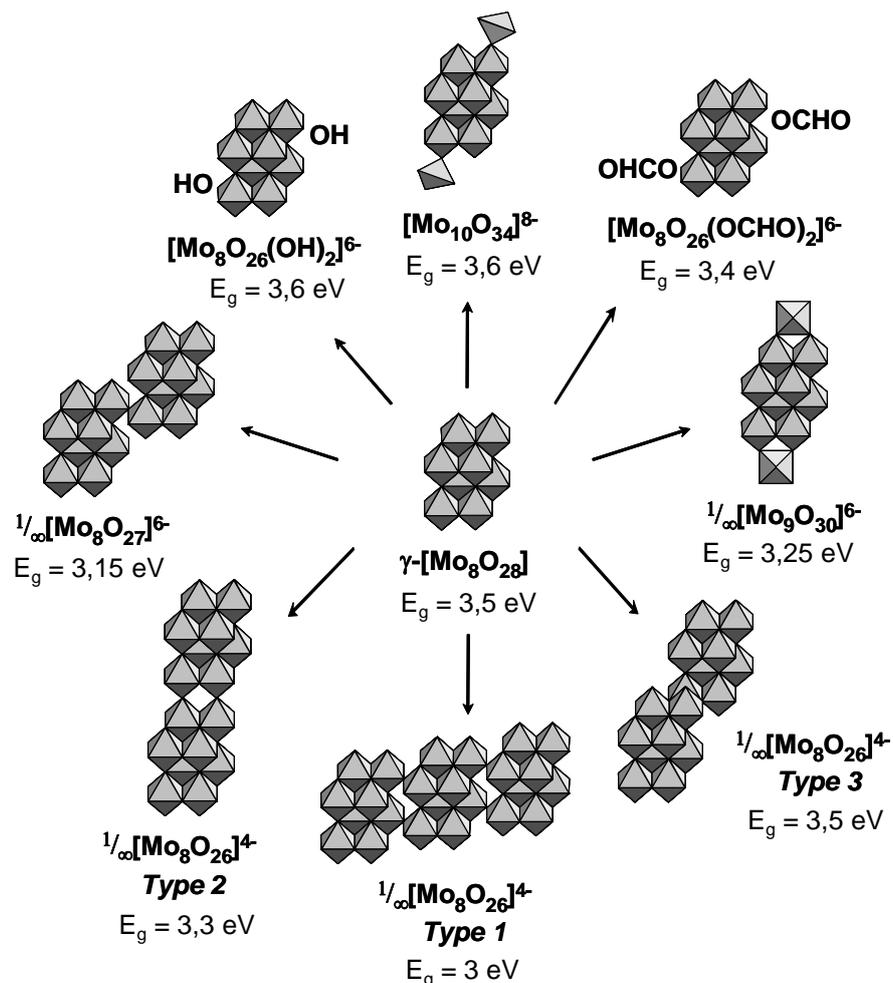


Figure 15. Représentation des différentes charpentes inorganiques construites à partir de l'entité γ -[Mo₈O₂₈]

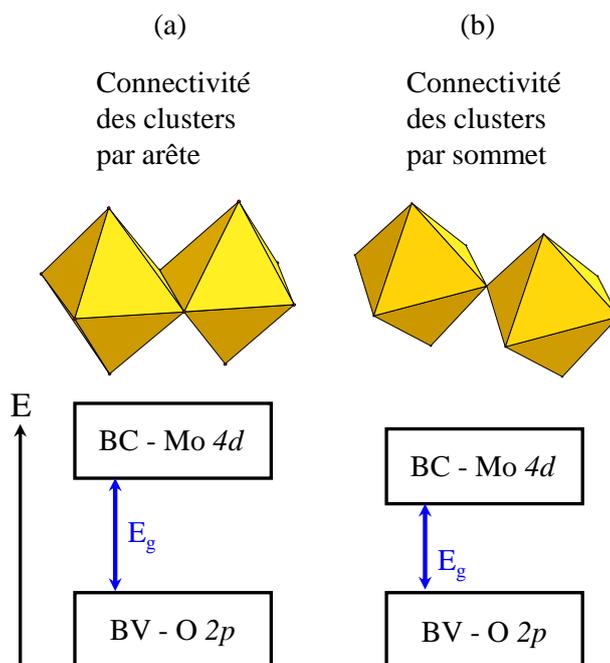


Figure 16. Modulation du gap optique en fonction de la connectivité des briques inorganiques les unes par rapport aux autres, (a) connectivité par arête et (b) connectivité par sommet

Comme illustré dans la Figure 14, les charges photo-générées peuvent migrer en surface du Mo-POM (flèches noires) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction (flèches mauves). Ces réactions d'oxydoréduction surviennent alors uniquement si les potentiels redox des espèces à oxyder ou réduire concordent avec le positionnement des bandes de conduction et de valence. Les réactions d'oxydoréduction se produisent à des potentiels redox situés entre E_{BC} et E_{BV} . Les réactions d'oxydation ont lieu si $E_{ox} \geq E_{BV}$, les réactions d'oxydation survenant au niveau de la bande de valence, et les réactions de réduction ont lieu si $E_{red} \leq E_{BC}$, les réactions de réduction se déroulant au niveau de la bande de conduction. En outre, afin que la migration des charges en surface soit performante, il faut tirer profit de la durée de vie de la paire e^-/h^+ photo-générée. En modifiant la composition du semi-conducteur, nous pouvons ajuster la valeur du gap du Mo-POM, avec une valeur minimale, pour entraîner des réactions photocatalytiques. Dans le chapitre 4, la séparation des charges photo-générées sera mise à profit dans l'étude des propriétés photocatalytiques de nanostructures $Ag_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$ et $Ag@Ag_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$.

Les charges photo-générées peuvent aussi être piégées. L'électron photo-généré dans la BC est ainsi stabilisé sur un niveau intermédiaire (voir Figure 14, flèche verte), favorisant ainsi la séparation spatiale des charges et maintenant la photo-réduction des cations Mo^{6+} , donc la coloration du matériau. Dans le chapitre 2, le photochromisme de systèmes associant

des Mo-POMs avec des cations organiques, tels que les cations organoammonium et sulfonium, tire avantage de la photo-génération et le piégeage des charges. Par ailleurs, les propriétés photo-induites des assemblages couplant des Mo-POMs à des molécules organiques photochromes dépendent des propriétés optiques intrinsèques des Mo-POMs, même en l'absence de photo-réduction des cations Mo^{6+} , et seront discutées dans le chapitre 3.

IV] Conclusion :

Les polyoxomolybdates sont des oxydes de molybdène qui présentent une grande diversité de composition chimique, de structure et de dimensionnalité. L'assemblage de ces polyoxomolybdates a été discuté et dépend fortement du pH et des équilibres en solutions des Mo-POMs. La composition des polyoxomolybdates, leur arrangement structural, leur charge, leur taille et leur topologie sont modulables en jouant sur la nature des contre-cations et sur le degré d'interaction des contre-cations avec les polyanions.

Les propriétés photo-induites intrinsèques des Mo-POMs dépendent de leur composition chimique et de leur topologie. A l'heure actuelle, les propriétés optiques des entités inorganiques sont modulables et les propriétés photo-induites peuvent être mises à profit pour des applications potentielles, telles que la photocatalyse et le photochromisme. Le gap optique étant dicté par l'agencement de la partie minérale, il suffit de faire varier la valeur du gap optique de la brique inorganique en variant l'agencement des charpentes inorganiques. Nous pouvons ainsi développer des matériaux dont le gap optique est chimiquement accordable, sur une gamme de 1 eV, en jouant sur la composition et l'arrangement structural de la charpente inorganique des matériaux. Les transferts électroniques photo-activés des Mo-POMs sont ainsi mis à profit pour élaborer à l'état solide de nouveaux matériaux photochromes ou photocatalytiques.

Références bibliographiques

- ¹ Hervé, G.; Tézé, A.; Contant, R. *Polyoxometalate Molecular Science*, Kluwer Academic Publishers, Spain, **2003**.
- ² Marignac, J.-C. *Ann. Chim. Phys.* **1864**, 3, 1.
- ³ Berzelius, J. J. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1826**, 6, 369-392.
- ⁴ Keggin, J. F. *Nature* **1933**, 131, 908-909.
- ⁵ Kepert, D. L. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1556-1558.
- ⁶ Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- ⁷ Souchay, P. *Ann. Chim.* **1943**, 19, 102-129.
- ⁸ Souchay, P. Contribution à l'étude des hétéropolyacides tungstiques, Masson, **1945**.
Souchay, P.; Massart, R.; Hervé, G.; *Rev. Polarogr.* **1967**, 14, 270-273.
Souchay, P.; Lefebvre, J. *Équilibres et Réactivité des Complexes en Solution*, Masson & Cie, Paris, **1969**.
- ⁹ Jolivet, J. P. *Savoirs Actuels*, InterEditions/CNRS Editions, **1994**.
- ¹⁰ Cruywagen, J. J.; Draaijer, A. G.; Heyns, J. B. B.; Rohwer, E. A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 31, 322-329.
- ¹¹ Gatehouse, B. M.; Miskin, B. K. *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 1293-1299.
Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Acta Crystallogr.* **1997**, C53, 1374-1376.
Zapf, P. J.; Haushalter, R. C.; Zubietta, J. *Chem. Commun.* **1997**, 3, 321-322.
- ¹² Coué, V. *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, **2008**.
- ¹³ Collet, M. *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, **2010**.
- ¹⁴ Dessapt, R.; Kervern, D.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11309-11316.
- ¹⁵ Archer, D. G.; Wang, P. *J. Phys. Chem.* **1990**, 19, 371-411.
- ¹⁶ Souchay, P. *Polyanions et Polycations*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
Souchay, P. *Ions minéraux condensés*, Masson & Cie, Paris, **1969**.
- ¹⁷ Pope, M.T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 34-48.

Pope, M.T.; Müller, A. *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **2001**.

¹⁸ Launay, J.-P. *C.R. Acad. Sci.* **1969**, 269, 971.

Launay, J.-P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, p. 807.

¹⁹ Chen, Q.; Zubieta, J. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 114, 207-212.

²⁰ Yamase, T.; Pope M.T. *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2002**.

²¹ Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239-271.

Müller, A.; Roy, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 245, 153-166.

Chapitre II :

Assemblages polyoxométallates/sulfonium : une nouvelle famille de matériaux hybrides organique-inorganique photochromes

Dans ce chapitre, une nouvelle famille de matériaux hybrides photochromes, assemblant des cations sulfonium à des polyoxomolybdates, est présentée. Deux matériaux, $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, issus de cette famille sont étudiés. Ces deux matériaux ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X et spectroscopie FT-IR. Leurs propriétés optiques ont été déterminées par spectroscopie de réflexion diffuse (UV-Vis). Les nouveaux assemblages supramoléculaires développent un photochromisme efficace à l'état solide, sous excitation UV. Un nouveau mécanisme de photochromisme impliquant la photo-réduction de cations Mo^{6+} associée à des transferts purement électroniques entre les cations sulfonium et les Mo-POMs est proposé. Les performances photochromiques de ces nouveaux systèmes sont comparées à celles des systèmes photochromes traditionnels associant des Mo-POMs avec des cations organoammoniums. Cette étude a donné lieu à une publication dans *Inorganic Chemistry*, l'article est donné à la suite de ce chapitre.

I] État de l'art du photochromisme :

1) Principe du photochromisme :

Le photochromisme est défini comme étant un changement de couleur réversible d'une molécule ou d'un matériau sous l'effet d'un rayonnement lumineux (UV, Visible ou proche IR). Le terme « photochromisme » a été proposé en 1950 par Hirschberg¹ et dérive des mots grecs « phos » et « chroma » qui signifient respectivement lumière et couleur. Sous irradiation lumineuse, un matériau thermodynamiquement stable A, souvent incolore ou peu coloré, subit une photo-conversion engendrant ainsi la stabilisation d'un état coloré B (voir Figure 17a). Les spectres d'absorption de ces deux états sont évidemment différents, l'état B donnant lieu à une absorption notable dans le visible contrairement à l'état A, voir Figure 17b. La photo-conversion $A \rightarrow B$ s'effectue à une longueur d'onde λ_1 correspondant à une zone d'absorption de la forme A tandis que la transformation $B \rightarrow A$ s'effectue à une longueur d'onde λ_2 correspondant à la zone d'absorption de la forme B dans le visible. Dans le cas où le matériau, initialement incolore devient coloré sous UV, le photochromisme est dit « direct » et $\lambda_2 > \lambda_1$. A l'inverse si le matériau, initialement coloré se décolore sous une irradiation visible alors le photochromisme est « indirect » et $\lambda_1 > \lambda_2$.

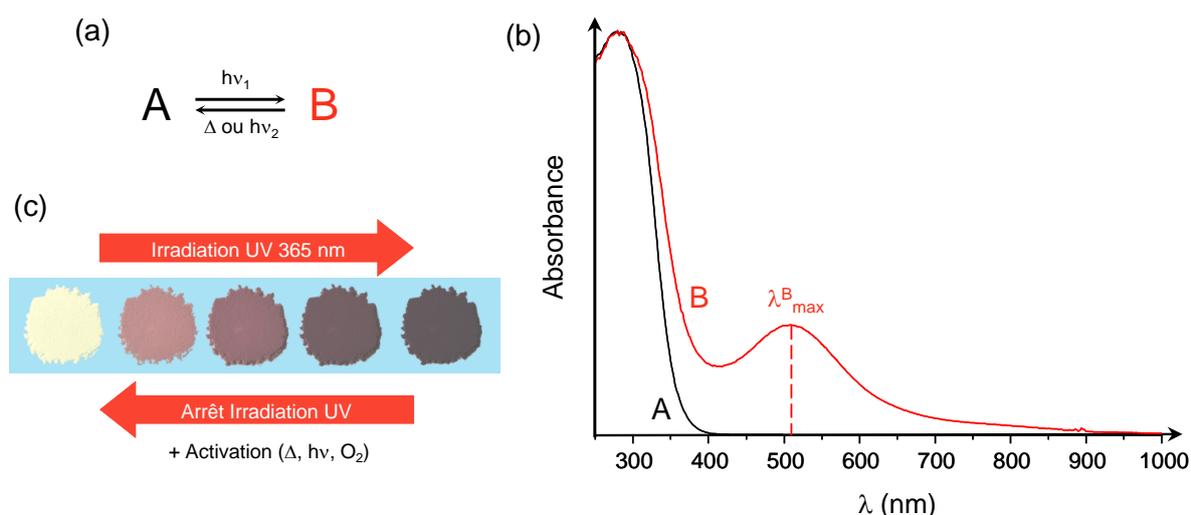


Figure 17. (a) Mécanisme schématisé du photochromisme. (b) Spectres d'absorption des deux espèces A et B. (c) Evolution de la couleur d'un matériau photochrome

Après l'arrêt de l'irradiation lumineuse, la conversion de l'état B vers l'état A résulte soit d'une activation thermique, ou photochimique ou encore chimique. Notons qu'à l'état solide, l'effet photochromique n'a lieu qu'en surface des matériaux, en raison de la faible pénétration du rayonnement lumineux incident dans la matière.

Le phénomène de photochromisme a été observé au début du XX^{ème} siècle et décrit sous le terme « phototropie ». Depuis, le nom a changé pour laisser place au terme actuel de photochromisme. L'intérêt pour les matériaux photochromes s'est amplifié depuis les années 60 grâce au progrès des techniques physiques d'analyse et au développement de nouveaux composés aux propriétés photochromiques exaltées.

Initialement, les matériaux photochromes ont été utilisés pour des applications industrielles directement liées à leur changement de couleur telles que : les matériaux optiques à transmission variable (verres ophtalmique, vitrage intelligent, filtres pour caméra), les cosmétiques, etc... Toutefois, l'aptitude des matériaux photochromes à induire des modifications structurales et électroniques permettant de moduler leurs propriétés physico-chimiques suscitent d'autres applications industrielles telles que le stockage optique de l'information haute densité, les interrupteurs moléculaires, les capteurs UV etc.... De manière générale, les performances photochromiques² des matériaux dépendent de deux paramètres majeurs qu'il est nécessaire d'optimiser.

- Le contraste de coloration : Les matériaux photochromes efficaces doivent présenter, sous irradiation UV, un fort contraste de coloration. Si les molécules photochromes sont généralement incolores en solution, à l'état solide les matériaux photochromes présentant une coloration blanche avant irradiation sont les plus recherchés. La nuance des couleurs photo-générées résulte de la position et de l'intensité des bandes d'absorption photo-générées.

- Les vitesses de changements de couleur : Les vitesses de changement de couleur sont des paramètres très adaptables en fonction de la composition des matériaux, ce qui permet un large panel d'applications pour les matériaux photochromes. Certains systèmes transitent en quelques nanosecondes, tandis que d'autres le font en plusieurs mois. De plus, les vitesses de décoloration sont souvent différentes des vitesses de coloration. Pour des applications en optical switches ou stockage de données optique à haute densité, des matériaux qui transitent rapidement.

A ce jour, les systèmes photochromes peuvent être regroupés en trois catégories : les molécules organiques, les matériaux inorganiques et les matériaux hybrides organique-inorganique. Dans la partie suivante, nous présentons ces 3 catégories.

2) Exemples de matériaux photochromes organiques, inorganiques et hybrides :

a) Les matériaux photochromes organiques :

En général, les photochromes organiques³ présentent un photochromisme très efficace en phase liquide mais la majorité d'entre eux perdent cette propriété à l'état solide. Il existe de nombreuses familles de matériaux photochromes purement organiques. Dans ces composés, le photochromisme résulte de réactions photo-induites réversibles variées : isomérisation cis-trans, ouverture ou fermeture de cycles, rupture hétérolytique ou homolytique de liaisons chimiques, tautomérisme, etc... Dans cette partie descriptive, nous nous focaliserons plus spécifiquement sur trois réactions qui sont les plus communes : les réactions d'isomérisation cis-trans, les réactions d'ouverture et de fermeture de cycle, notamment la réaction d'ouverture de cycle des molécules de spiropyrane. Dans le chapitre 3, nous serons amenés à étudier l'influence des polyoxométallates sur le photochromisme des molécules organiques photochromes.

Pour les matériaux photochromes issus d'une isomérisation cis-trans, le changement de couleur des molécules organiques résulte d'un changement de conformation de la double liaison sous irradiation lumineuse, comme représenté dans la Figure 18 pour la molécule d'azobenzène⁴.

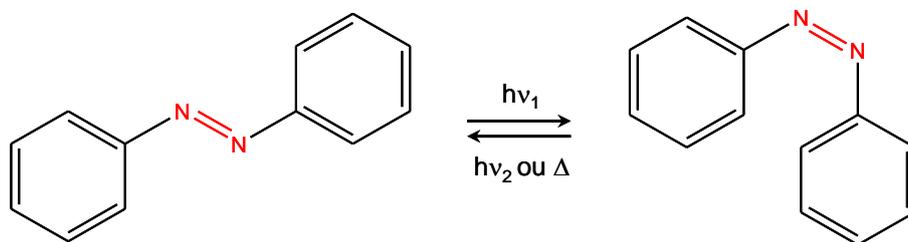


Figure 18. Mécanisme d'isomérisation cis-trans photo-induite d'une molécule d'azobenzène

Dans le cas des matériaux photochromes à ouverture de cycle, les spiropyranes (notés SP) sont l'exemple type. Leur photochromisme fut découvert en 1952 par Fisher et Hirshberg⁵ et l'idée de ce dernier d'en faire des mémoires optiques effaçables initia de nombreuses

recherches sur cette famille de composés et ses analogues. La molécule neutre spiropyrane est constituée de deux hétérocycles, indole et benzopyrane, reliées entre elles par un carbone hybridé sp^3 . La partie indole (Figure 19, en vert) est formée d'un cycle benzénique et d'un cycle pyrrole accolés et la partie benzopyrane (Figure 19, en violet) est constituée d'un cycle benzénique et d'un cycle pyrane accolés. Dans l'état fondamental, les parties indole et benzopyrane sont dans deux plans perpendiculaires, comme représenté dans la Figure 19.

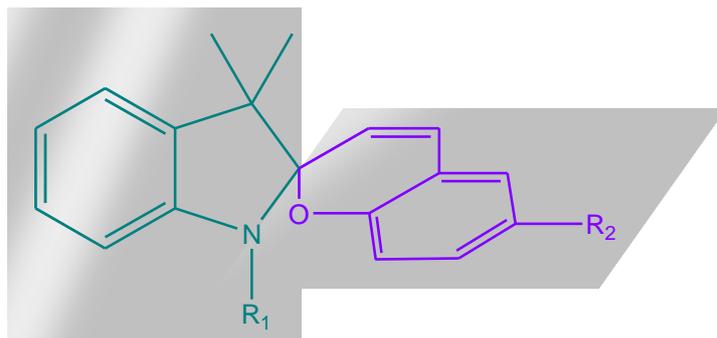


Figure 19. Représentation schématique du spiropyrane avant irradiation UV, en vert le cycle indole et en violet le cycle benzopyrane

Une irradiation UV provoque la rupture hétérolytique de la liaison $C_{sp^3}-O$ du pyrane, induisant un réarrangement structural de la molécule par mésomérie. Ce réarrangement aboutit à un système dans lequel les deux plans, initialement perpendiculaires, sont réorientés dans le même plan, induisant ainsi une extension du système π conjugué. La molécule organique passe d'une configuration fermée (forme spiropyrane) à une configuration ouverte appelée forme mérocyanine (notée MC), voir Figure 20. Dans la forme mérocyanine, le recouvrement des orbitales π des deux plans conjugués, via la délocalisation des électrons, induit de nouvelles transitions électroniques $\pi-\pi^*$ qui génèrent des bandes d'absorption intenses dans le domaine 500-750 nm, provoquant ainsi un changement de la coloration du système. En irradiant la molécule spiropyrane à l'aide d'un rayonnement visible de longueur d'onde proche de celle de la bande d'absorption photo-générée ou alors en la chauffant modérément, la molécule se referme et retrouve sa forme originelle.

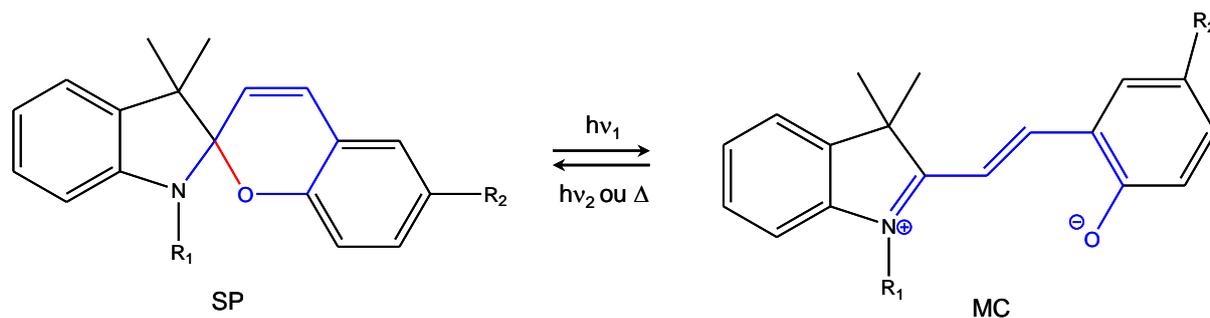


Figure 20. Mécanisme d'ouverture de cycle photo-induite d'une molécule de spiropyrane : en rouge la liaison C_{sp3}—O rompue sous irradiation UV et en bleu la réorganisation par mésomérie

Les propriétés photochromiques des spiropyranes ont été largement étudiées en solution. Les commutations sont très rapides, l'ouverture et la fermeture de cycle pouvant se faire presque instantanément, et dépendent des solvants du milieu réactionnel ou encore des substituants qui vont renforcer ou fragiliser la liaison C_{sp3}—O. Toutefois, la plupart des spiropyranes neutres perdent la propriété photochromique à l'état solide. La perte des propriétés photochromiques résulte sûrement de l'empilement des molécules dans le réseau par des interactions π -stacking qui empêche la photo-commutation efficace du spiropyrane (encombrement stérique). Notons que lors de la photo-commutation, le volume de la molécule varie sensiblement. Néanmoins, un spiropyrane cationique présente un photochromisme efficace à l'état solide, l'iodure de 1,3-dihydro-1,3,3,5',6',pentaméthyl-spiro[2H-indol-2,2'-[2H]pyrano[3,2-b]-pyridinium]⁶, noté SPI et représenté dans la Figure 21. Dans ce matériau, les ions iodures séparent les cations SP⁺ qui peuvent ainsi commuter plus aisément en l'absence de gêne stérique. De plus, la charge positive du cation SP⁺ facilite la rupture de la liaison C_{sp3}—O, la coloration du SPI sous irradiation UV est rapide comme observé dans la Figure 21. Il en va de même pour la décoloration.

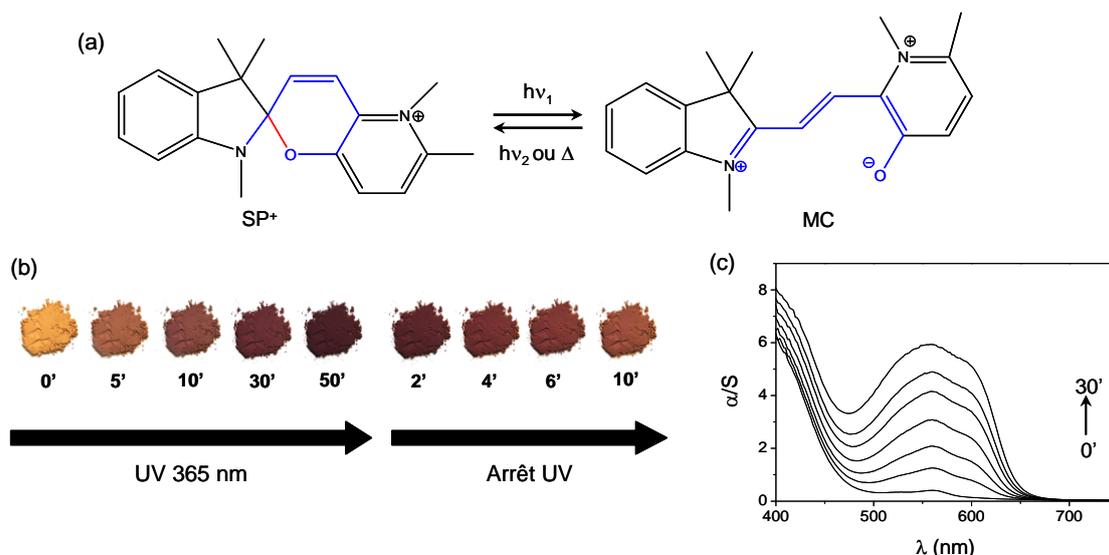


Figure 21. (a) Représentation schématique de l'ouverture de cycle photo-induite du cation SP⁺ (b) Evolution de la couleur photo-générée de SPI à différents temps d'irradiation UV à 365 nm et après arrêt de l'irradiation (c) Evolution des spectres d'absorption de SPI à différents temps d'irradiation UV, obtenus par transformation de Kubelka-Munk à partir de la réflectance

Toutefois, les spiroyranes peuvent être photodégradables ce qui représente un inconvénient majeur pour des applications industrielles. Les spirooxazines (SO) possèdent une meilleure résistance aux cycles coloration/décoloration et sont donc préférées pour les applications industrielles dans le domaine de la lunetterie. Les spirooxazines ne diffèrent des spiroyranes que par le remplacement du pont éthéno par un pont imino. Les propriétés photochromiques des spirooxazines sont très proches de celles des SP et suivent le même type de mécanisme (voir Figure 22).

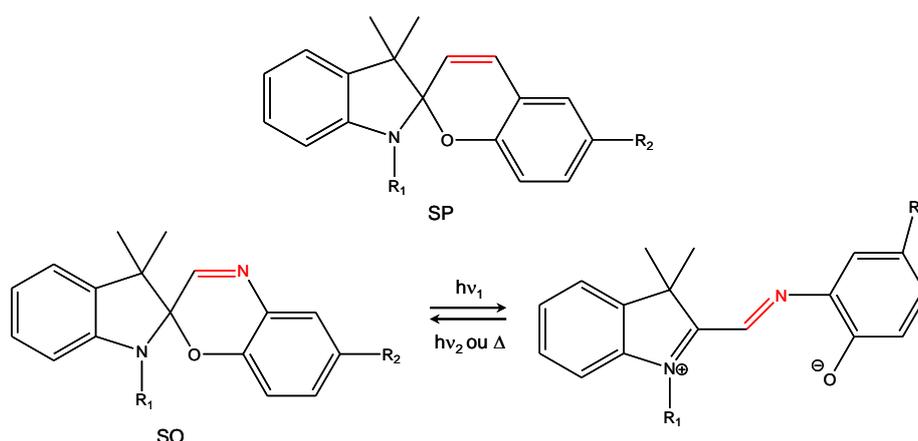


Figure 22. Comparaison entre une molécule de spiroyrane SP (pont éthéno en rouge) et une molécule de spirooxazine SO (pont imino en rouge) et mécanisme de photochromisme du spirooxazine

Dans le cas des molécules photochromes de la famille des diaryléthènes⁷, la photo-commutation s'effectue par fermeture de cycle. Dans cette famille, il existe de nombreux

autres matériaux possédant d'excellentes propriétés photochromes à l'état cristallin, tels que les cis-stilbènes et les fulgides. Toutefois, seul le photochromisme des diaryléthènes sera brièvement présenté ici. Les premiers exemples de diaryléthènes photochromes réversibles remontent aux années 90⁸. Actuellement, ce sont les photochromes organiques les plus étudiés à l'état solide du fait de leur haute résistance à la fatigue, certaines d'entre elles pouvant subir plus de 10⁴ cycles de photo-commutation sans présenter de fatigue. Ces molécules sont composées de deux hétérocycles à 5 chaînons, le plus souvent soufrés, reliés entre eux en position 2 ou 3 par une double liaison C=C. L'irradiation UV induit une cyclisation de la molécule de diaryléthène qui, initialement incolore, évolue vers une forme fermée colorée, voir Figure 23. La coloration photo-générée dépend de l'extension du système π conjugué dans les formes fermées. Le spectre optique de la forme fermée dépend de la nature et du caractère électro-donneur ou électro-accepteur des substituants présents sur les groupes aryles. Nous pouvons citer notamment le cas où les propriétés optiques de dérivés diaryléthène coordinés à des complexes organométalliques sont influencées par les centres métalliques⁹. Le maximum des bandes d'absorption photo-générées est compris dans la gamme 420-830 nm.

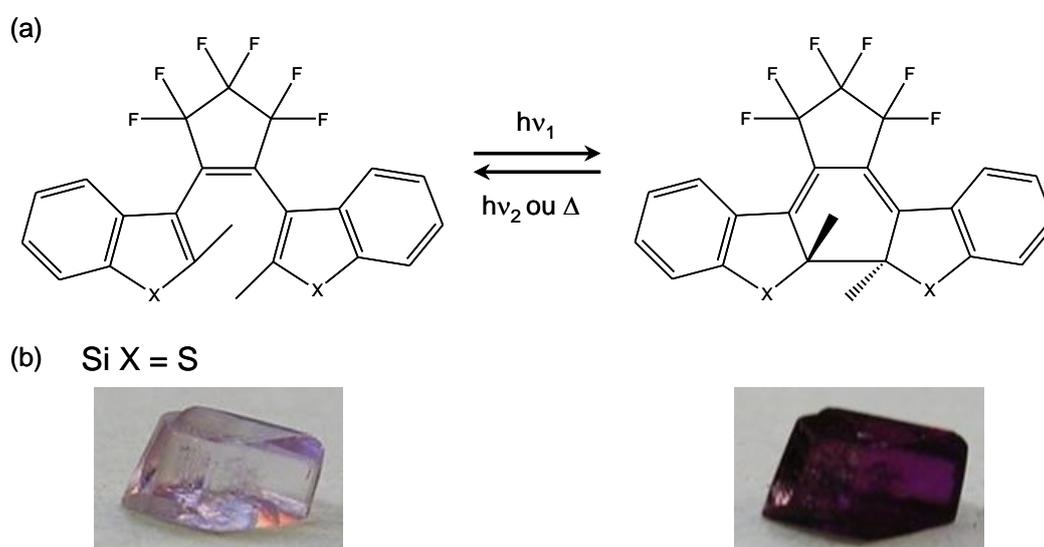


Figure 23. (a) Représentation schématique de la photo-cyclisation d'un diaryléthène et (b) Photographies de cristaux du 1,2-bis(2,5-diméthyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentène avant et après irradiation UV

b) Les matériaux photochromes inorganiques :

Il existe de nombreux matériaux photochromes inorganiques, naturels ou synthétiques, tels que les halogénures d'argent, les silicates dopés ou encore les oxydes de métaux de transition à haut degré d'oxydation. Les matériaux photochromes purement inorganiques sont

plus résistants et présentent une meilleure tenue dans le temps et en température. Malgré l'étendue des matériaux inorganiques photochromes et la diversité des mécanismes de coloration photo-induite, seul le photochromisme des oxydes métalliques à haut degré d'oxydation est décrit dans cette partie.

Les oxydes de métaux de transition à haut degré d'oxydation tels que MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 possèdent des propriétés photochromiques. En ce qui concerne MoO_3 , le semi-conducteur possède un gap optique situé entre 2,8 et 3 eV, en fonction du type structural, expliquant ainsi la légère coloration jaunâtre de l'échantillon dans son état fondamental. Sous irradiation UV, la couleur de MoO_3 évolue graduellement vers le bleu. La présence d'eau ou de molécules organiques protiques (alcools, DMF, acides carboxyliques) adsorbées à la surface des matériaux accélère fortement leur photochromisme. Une fois coloré, un chauffage à l'air ou en présence d'oxygène permet de retourner à la couleur d'origine. L'apparition de la couleur bleue est corrélée à la croissance de bandes d'absorption dans la gamme 500-800 nm¹⁰.

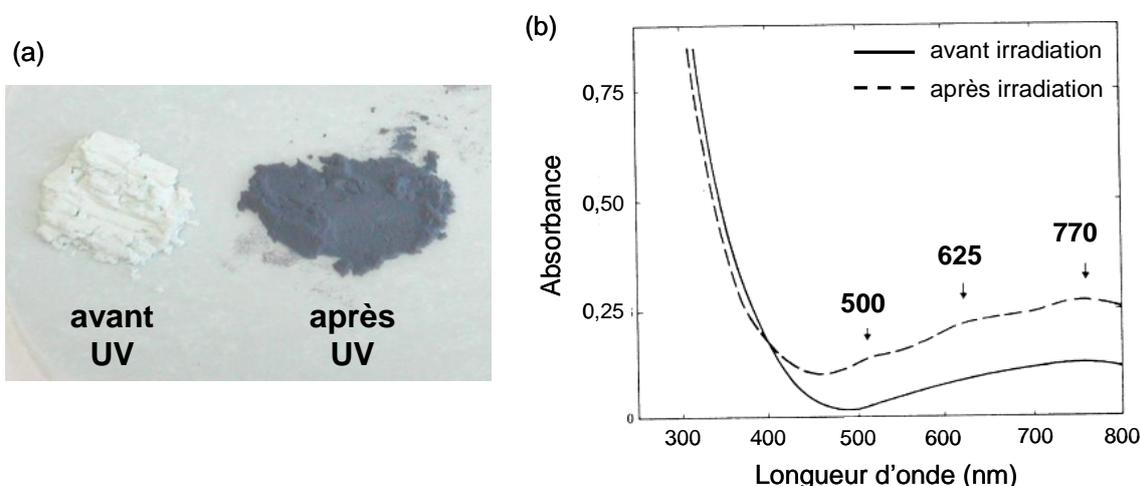


Figure 24. (a) Photographies de deux échantillons de poudre de MoO_3 avant (gauche) et après (droite) irradiation. (b) Spectres d'absorption UV-Vis de $\beta\text{-MoO}_3$ avant (—) et après (---) irradiation UV pendant 1 h ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$)

L'origine de la coloration a donné lieu à de très nombreuses études et les auteurs s'accordent pour reconnaître qu'il s'agit d'un phénomène intrinsèque au matériau (présence de défauts) et non dû à une impureté (dopage). Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'origine de la coloration de l'oxyde (formation de centres colorés, de petits polarons,...). Faughnan et al. ont proposé un mécanisme de coloration¹¹, couramment admis aujourd'hui, qui repose sur la double insertion/extraction d'ions et des transferts

d'intervalence. Ce modèle est illustré en Figure 25. Ces auteurs ont remarqué que la présence d'eau adsorbée à la surface par physisorption renforçait le photochromisme et ont donc proposé un modèle (voir Figure 25) qui permettait d'en tenir compte, sans considérer de défauts en stœchiométrie, et notamment de lacunes en oxygène. L'irradiation de MoO_3 par un rayonnement UV, d'énergie supérieure au gap optique du matériau, génère une paire électron-trou dans la structure électronique (1). En effet, l'irradiation UV induit un transfert de charge du ligand au métal (TCLM) de la bande de valence (constituée essentiellement d'orbitales 2p des oxygènes) vers la bande de conduction (essentiellement constituée d'orbitales 4d vacantes du métal). Ensuite, les molécules d'eau adsorbées à la surface subissent une photolyse et se comportent comme des donneurs d'électron pour stabiliser le trou photo-généré dans le haut de la bande de valence (2). Les oxygènes radicalaires créés peuvent soit se recombinaison sous forme de dioxygène, soit être piégés dans les défauts de surface ou de bulk. De plus, les protons H^+ créés sont suffisamment labiles pour diffuser dans la matrice. Les autres molécules protiques adsorbées à la surface de l'oxyde peuvent subir une réaction de photo-dégradation similaire. Concernant l'électron photo-généré, il est stabilisé sur les orbitales 4d du métal et est responsable de la réduction des ions Mo^{6+} en ions Mo^{5+} . La génération d'une paire électron-trou est donc à l'origine de la formation d'ions Mo^{5+} et de l'insertion de protons dans la matrice. Cette insertion implique un changement structural local qui correspond au bronze $\text{H}_x\text{Mo}_x^{5+}\text{Mo}_{1-x}^{6+}\text{O}_3$ (3). La couleur bleue photo-générée est alors attribuable à des transferts d'intervalence $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ (4). La concentration d'ions Mo^{5+} photo-générés est proportionnelle à la concentration de protons diffusant dans la matrice, ce qui explique la forte amélioration du photochromisme de MoO_3 lorsque des molécules organiques protiques sont adsorbées à sa surface.

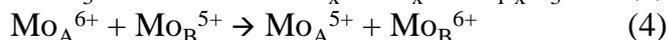
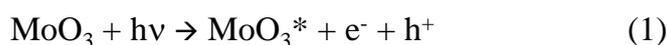
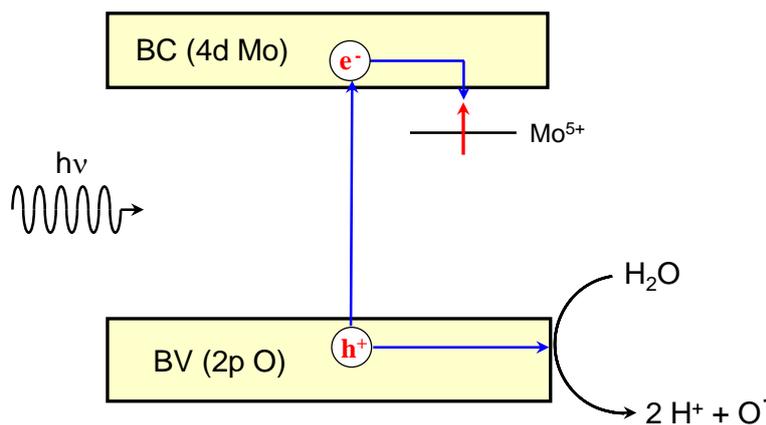


Figure 25. Représentation schématique du mécanisme de double insertion/extraction d'ions et d'électrons du modèle de Faughnan

Les performances photochromiques des oxydes de métaux de transition à haut degré d'oxydation demeurent toutefois modestes. En effet, ces systèmes inorganiques présentent un photochromisme souvent plus lent et le contraste de coloration est plus faible. De plus, la couleur photo-générée de ces photochromes inorganiques n'est pas accordable en fonction de la composition de l'entité inorganique. En effet, dans le cas des systèmes à base de molybdates, l'oxyde MoO_3 présente toujours une coloration photo-induite bleue.

c) Les matériaux photochromes hybrides organique-inorganique :

Récemment, le développement de matériaux hybrides organique-inorganique a connu un essor considérable. Les matériaux hybrides permettent d'obtenir de nouveaux matériaux photo-actifs prometteurs pour des applications en photochromisme. Il existe deux grandes familles de composés photochromes : les matériaux hybrides issus de l'encapsulation de molécules organiques photochromes dans des matrices polymères ou sol-gel et les matériaux hybrides cristallisés à base de polyoxométallates.

Les photochromes organiques possèdent d'excellentes propriétés photochromiques mais montrent cependant une faible résistance mécanique et thermique, ce qui limite leur utilisation dans des dispositifs photochromes. L'incorporation de ces molécules organiques photochromes dans des matrices transparentes polymères (organiques) ou sol-gel (minérales)

leur assure une meilleure résistance mécanique et thermique et permet le développement de nouveaux matériaux. L'encapsulation de molécules organiques photochromes dans des polymères organiques déposés à la surface d'un verre organique est désormais couramment utilisé en lunetterie ; c'est notamment le cas des verres Essilor® Transitions. En outre, Clément Sanchez a montré que l'incorporation de molécules organiques photochromes dans des matrices de silice obtenues par voie sol-gel¹² permet d'élaborer des revêtements transparents déposables à la surface du verre pour lui conférer des propriétés photochromiques. Le confinement des molécules dans la porosité de matrices sol-gel peut nuire considérablement aux propriétés photochromes du matériau. Toutefois, la morphologie et la composition des matrices peuvent être contrôlées¹³ afin de fournir suffisamment d'espace à la photo-commutation des molécules organiques, le caractère hydrophile ou hydrophobe des cavités étant aussi modulable en fonction de la composition de la matrice. Dans la Figure 26, deux matrices organo-alkoxysilane, hydrophobe et hydrophile, encapsulent une molécule organique photochrome, le spiropyrane. Lorsque la matrice sol-gel est hydrophobe (Figure 26, schéma de gauche), la forme spiropyrane est stabilisée. A l'opposé, lorsque la matrice est hydrophile (Figure 26, schéma de droite), la forme mérocyanine est favorisée, cette dernière étant stabilisée par des interactions hydrogène avec les groupes hydroxyles de la matrice. Toutefois, le caractère amorphe de ces matériaux hybrides rend extrêmement difficile leur caractérisation.

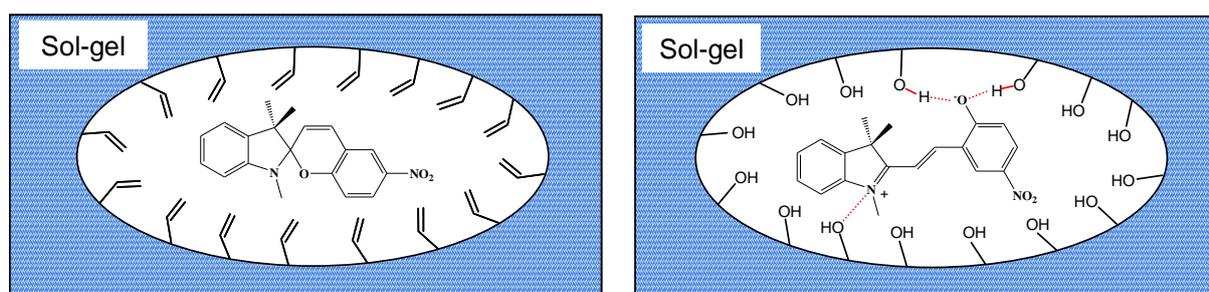


Figure 26. Représentation schématique de l'influence hydrophilie/hydrophobie sur l'encapsulation par voie sol-gel d'une molécule de spiropyrane dans une matrice minérale, de type organo-alkoxysilane.

Les matériaux hybrides organique-inorganique cristallisés issus de l'auto-assemblage de polyoxométallates avec des cations organoammonium (notés COAs) sont considérés comme étant des matériaux photochromiques prometteurs¹⁴ avec des propriétés optiques fortement accordables (voir chapitre 1). Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons les assemblages supramoléculaires de Mo-POMs avec des cations organiques qui permettent l'élaboration d'une impressionnante variété de réseaux hybrides.

3) Principe du photochromisme des matériaux hybrides Mo-POMs/COAs :

a) Description des systèmes Mo-POMs/COAs :

Lors de l'auto-assemblage de matériaux hybrides photochromes, les Mo-POMs doivent impérativement être associés à des cations organoammoniums possédant au moins une liaison $N^+—H$ car les cinétiques de coloration et de décoloration des composés hybrides dépendent de la nature du cation organoammonium et de la présence de liaisons hydrogène $N^+—H \cdots O$ à l'interface hybride organique-inorganique. Afin de satisfaire la présence de liaison $N^+—H$, il faut travailler avec des organoammoniums primaire, secondaire ou tertiaire, de formule chimique $[R_1R_2R_3NH]^+$.

Ces matériaux hybrides Mo-POMs/COAs sont des semi-conducteurs possédant, le plus souvent, un gap optique supérieur ou égal à 3 eV et présentant par conséquent une coloration blanche dans l'état fondamental. L'irradiation UV de ces matériaux hybrides provoque la photo-réduction des cations métalliques Mo^{6+} en Mo^{5+} , induisant ainsi l'apparition d'une coloration photo-induite correspondant à l'apparition d'une ou plusieurs bandes d'absorption photo-générées dans l'intervalle 500-800 nm des spectres UV-Vis. Les bandes d'absorption sont attribuées à des transitions électroniques d-d et d'éventuels transferts d'intervalence Mo^{5+}/Mo^{6+} . Dans leur état photo-généré, les matériaux hybrides disposent de différentes colorations photo-induites pouvant ainsi devenir, par exemple, rouges, roses, marrons, bleus ou violets. Les mécanismes de photochromisme mis en jeu dans cette famille de matériaux hybrides sont expliqués en détail dans la suite de ce chapitre.

b) Modèle de Yamase :

Le mécanisme de photochromisme des systèmes Mo-POMs/COAs, généralement admis aujourd'hui, a été observé et proposé par T. Yamase¹⁵ à partir des années 1970. Son modèle a été largement repris dans de nombreuses études sur le photochromisme des matériaux hybrides à base de polyoxomolybdates. Selon Yamase, une irradiation UV d'énergie supérieure ou égale à celle du gap optique du matériau provoque un transfert de charge du ligand au métal, noté TCLM, dans le matériau, voir Figure 27.

Le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction génère une paire électron-trou (notée e^-h^+). L'électron photo-excité se trouve alors piégé sur un centre métallique impliquant la réduction du molybdène Mo^{6+} (de configuration électronique $4d^0$) en Mo^{5+} ($4d^1$) et la création d'un trou localisé sur un oxygène terminal de la charpente inorganique (voir Figure 28). La coloration photo-générée du matériau dans l'état excité résulte de transitions d-d pouvant également être couplés à des transferts d'intervallence Mo^{6+}/Mo^{5+} . Afin de stabiliser l'état excité métastable et ainsi prolonger le temps de vie de la coloration après l'arrêt de l'irradiation UV, il faut éviter la recombinaison rapide des charges. Pour cela, le cation organoammonium R_3HN^+ joue le rôle de donneur d'électrons au système et stabilise le trou photo-généré.

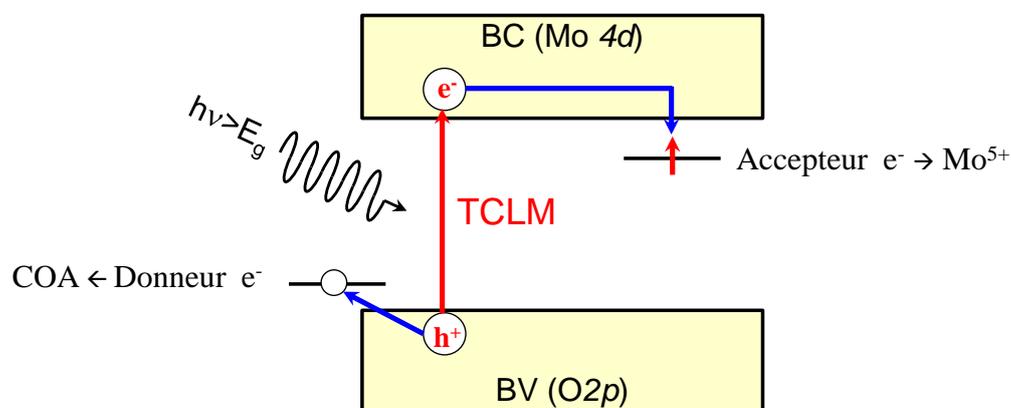


Figure 27. Représentation schématique du mécanisme de photochromisme des hybrides Mo-POMs/COAs proposé par Yamase

Comme illustré dans la Figure 28, la photo-réduction du centre métallique s'accompagne d'une rupture hétérolytique d'une liaison $H-N^+$ du cation organoammonium. Le transfert du proton labile, du cation organique vers un oxygène pontant O_μ d'un octaèdre $[MoO_6]$ voisin de la partie minérale, le long de l'interaction $N^+—H \cdots O—Mo$, crée un ligand OH et stabilise ainsi l'électron sur le centre métallique pour former une entité $[Mo^{5+}O_5OH]$. Suite au départ du proton labile, le trou photo-généré et localisé sur l'oxygène terminal de la partie inorganique est stabilisé par une polarisation du doublet libre, nouvellement formé, de l'azote du cation organique vers cet oxygène, formant ainsi ce que Yamase nomme un « complexe de transfert de charge » (CTC). La séparation spatiale de l'électron sur le métal et du trou sur le cation organique permet le maintien de l'état excité métastable après l'arrêt d'irradiation UV. La décoloration des matériaux se produit en présence de molécules de dioxygène et est déclenchée par un transfert électronique de l'atome de molybdène vers la molécule d'oxygène.

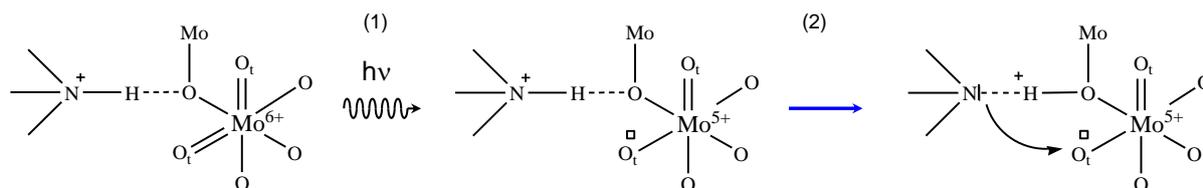


Figure 28. Mécanisme de photochromisme des matériaux Mo-POMs/COAs proposé par Yamase. (1) Photo-réduction du centre métallique et photo-génération du trou localisé sur un oxygène terminal. (2) Migration d'un proton labile du COA vers un oxygène pontant du Mo-POM

Yamase étudia l'interaction des composantes organiques et inorganiques à travers le réseau de liaisons hydrogène au sein de ces matériaux hybrides et conclut que la présence du réseau de liaisons hydrogène entre l'entité minérale et la composante organique est indispensable à l'observation du photochromisme. Cependant, la présence de liaisons hydrogène est nécessaire mais n'est toutefois pas toujours une condition suffisante pour observer du photochromisme. De prime abord, le modèle de Yamase semble attractif mais présente toutefois des lacunes, la plus importante étant la contrainte spatiale. En effet, l'interaction hydrogène $N^+ \cdots H \cdots O - Mo$ impliquée dans la mobilité du proton doit impérativement être localisée au niveau d'un oxygène pontant, selon Yamase. Cet oxygène pontant doit lui-même être situé à proximité immédiate d'un oxygène terminal afin que la délocalisation du doublet électronique de l'atome d'azote de l'organoammonium vers l'atome d'oxygène terminal du Mo-POM portant le trou photo-généré soit possible. Cette condition spatiale est limitante du fait de la position de l'organoammonium par rapport à la composante inorganique.

Malgré l'observation et l'étude du photochromisme de nombreux matériaux photochromes Mo-POMs/COAs, Yamase ne s'est pas intéressé à l'identification des leviers chimiques permettant de contrôler le photochromisme. L'objectif des travaux menés dans le groupe MIOPS depuis une dizaine d'années a été d'identifier ces leviers à travers la synthèse de nouveaux matériaux organiques-inorganiques photochromes. Dans le cadre des deux précédentes thèses de V. Coué¹⁶ et M. Collet¹⁷, de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique Mo-POMs/COAs ont été développés afin de déterminer les facteurs influençant la couleur photo-générée et la vitesse de changement de couleur. Les principales conclusions de ces études sont brièvement décrites ci-dessous.

c) Apports significatifs des travaux de thèse de V. Coué et M. Collet :

Dans les matériaux hybrides Mo-POMs/COAs, la composante inorganique joue deux rôles. L'entité inorganique dicte la valeur du gap optique qui varie généralement de 2,8 à 3,8 eV, en fonction de la topologie de l'entité inorganique, en accord avec le chapitre 1. Notons que la nature des COAs n'affecte pas la valeur du gap optique, en général, car les interactions entre les différentes composantes sont faibles (interactions électrostatiques et liaisons hydrogène). La couleur photo-générée dépend également de la composante inorganique, indépendamment de la nature du COA associé dans le réseau. La variation des couleurs photo-générées, d'une entité Mo-POM à l'autre, est imputable aux légères distorsions des octaèdres [MoO₆] au sein des différents Mo-POMs, induisant des variations significatives de la position en énergie des bandes d'absorption photo-générées. Il est alors possible d'accorder la couleur photo-générée d'un matériau photochrome hybride Mo-POMs/COAs en choisissant sélectivement la composante minérale. Comme mentionné dans le chapitre 1, il est possible d'adapter les conditions de synthèses permettant de stabiliser spécifiquement une entité Mo-POM¹⁸.

Lors des thèses de V. Coué et M. Collet, l'influence de la partie organique sur les propriétés photochromiques a été mise en évidence dans une série de matériaux contenant l'entité inorganique $1/\infty[\text{Mo}_8\text{O}_{27}]^{6-}$, associée à différents COAs¹⁹ tels que NH₄⁺, (H₂pipz)²⁺ et HDMA⁺ (voir Figure 29). Sous irradiation UV à 365 nm, la couleur de tous les matériaux évolue du blanc au violet, la Figure 29a montre arbitrairement uniquement le composé (H₂DABCO)₂(H₂pipz)[Mo₈O₂₇]. Pour tous les matériaux, l'apparition d'une bande d'absorption photo-générée est centrée à 525 nm (Figure 29b). Une méthode de quantification des cinétiques de coloration des matériaux solides a été mise au point, les valeurs expérimentales étant modélisées par une cinétique de coloration d'ordre 2. Le changement de couleur se fait selon des cinétiques différentes, en fonction de la nature de la composante organique (Figure 29c). Parallèlement, le calcul de l'énergie nécessaire à la rupture homolytique ou hétérolytique des liaisons N⁺—H des COAs a mis en évidence une relation proportionnelle entre la cinétique de coloration et l'énergie de rupture homolytique (Figure 29d). En comparaison, aucune relation entre l'énergie de rupture hétérolytique et la cinétique de coloration n'a pu être mise en évidence.

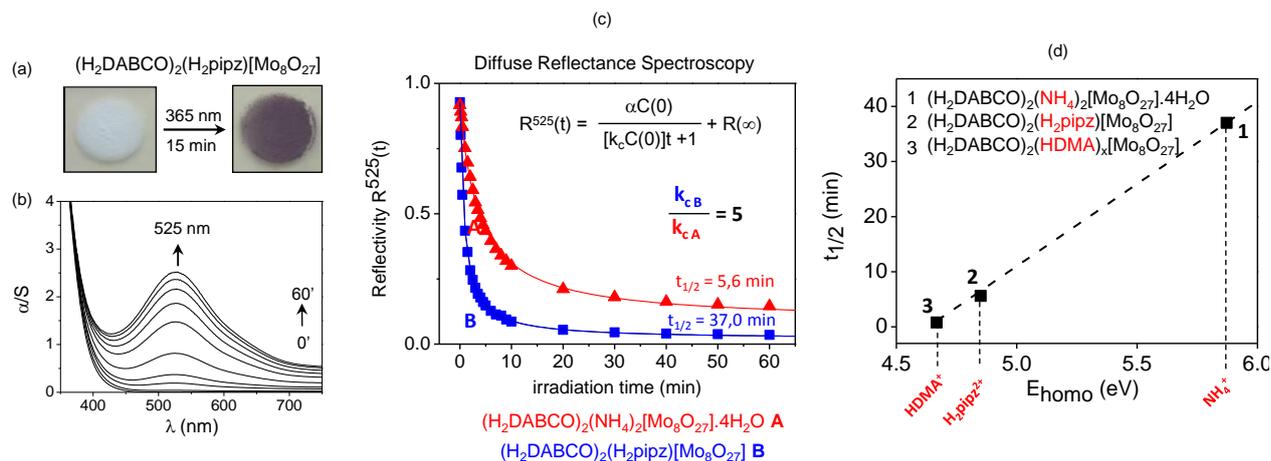


Figure 29. (a) Evolution de la couleur du matériau (H₂DABCO)₂(H₂pipz)[Mo₈O₂₇], avant et après irradiation UV 365 nm pendant 15 minutes. (b) Evolution temporelle des spectres d'absorption sous irradiation UV 365 nm. (c) Evolution temporelle de la réflectivité à 525 nm pour les matériaux (H₂DABCO)₂(NH₄)₂[Mo₈O₂₇].4H₂O et (H₂DABCO)₂(H₂pipz)[Mo₈O₂₇]. (d) Corrélation entre le temps de demi réaction de la cinétique de coloration de (H₂DABCO)₂(NH₄)₂[Mo₈O₂₇].4H₂O, (H₂DABCO)₂(H₂pipz)[Mo₈O₂₇] et (H₂DABCO)₂(HDMA)₂[Mo₈O₂₇]

Par conséquent, si l'interface organique-inorganique contient des liaisons hydrogènes, la cinétique de changement de couleur sera d'autant plus rapide que l'énergie E_{homo} sera faible. En s'appuyant sur ces résultats, un nouveau modèle a été proposé mais qui fait intervenir une rupture homolytique de la liaison H—N⁺ (voir Figure 30). Lors de leurs travaux, V. Coué et M. Collet ont alors mis en évidence que le mécanisme de rupture homolytique de la liaison H—N⁺ proposé est plus représentatif que le mécanisme de Yamase.

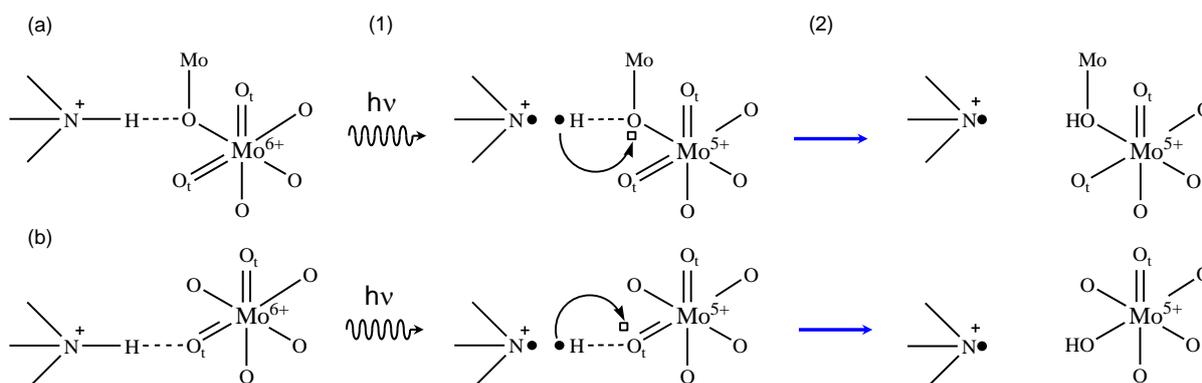


Figure 30. Modèle du mécanisme de photochromisme des matériaux Mo-POMs/COAs impliquant une rupture de liaison homolytique. (1) Photo-réduction du centre métallique et photo-génération du trou localisé sur un oxygène pontant (a) ou terminal (b). (2) Migration d'un hydrogène radicalaire du COA vers l'oxygène portant le trou du Mo-POM

Sous irradiation UV, le trou photo-généré est localisé sur un oxygène, pontant ou terminal, de la charpente minérale tandis que l'électron est stabilisé en réduisant le molybdène Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺. Afin de stabiliser l'état photo-excité, le mécanisme proposé implique une

rupture homolytique de la liaison H—N⁺ du COA en formant un hydrogène radicalaire H[·] et un cation organoammonium radicalaire. Le transfert électronique stabilisant le trou photo-généré est accompagné d'un déplacement d'un atome d'hydrogène labile du COA vers l'oxygène du Mo-POM, créant ainsi un ligand OH et stabilisant la forme [Mo⁵⁺O₅OH]. L'avantage de ce mécanisme avec rupture homolytique réside dans le fait qu'il ne fait intervenir qu'un seul atome d'oxygène pendant la réaction de photochromisme. Notons que la présence d'un radical cation avait été proposée par F. Arnaud-Neu et al.²⁰, sans toutefois qu'un mécanisme n'ait été suggéré.

4) Inconvénient des interfaces Mo-POMs/COAs :

L'inconvénient des matériaux hybrides Mo-POMs/COAs réside dans le fait qu'il est impossible d'anticiper le positionnement des COAs vis-à-vis des Mo-POMs²¹, lors des processus d'auto-assemblage. La topologie du réseau de liaison hydrogène qui s'établit entre les deux composantes n'est donc pas contrôlable. A la suite de ces travaux, deux stratégies ont été développées dans le groupe MIOPS pour aboutir à un meilleur contrôle de l'interface organique-inorganique.

La première approche consiste en un greffage covalent d'un cation organoammonium directement sur un Mo-POM²² (voir Figure 31). La liaison covalente restreint la localisation du groupement ammonium à proximité du Mo-POM, permettant de mieux anticiper l'architecture du réseau de liaison H ainsi établi. Ces travaux menés en collaboration avec l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles (ILV), ont donné lieu à une nouvelle famille de Mo-POMs greffés avec un bisphosphonate fonctionnalisé avec un groupement ammonium. Dans cette famille, l'anion [(Mo₃O₈)₄(O₃PC(C₃H₆NH₃)(O)PO₃)₄]⁸⁻ est un matériau photochrome efficace dont la couleur passe du jaune pâle à l'orange.

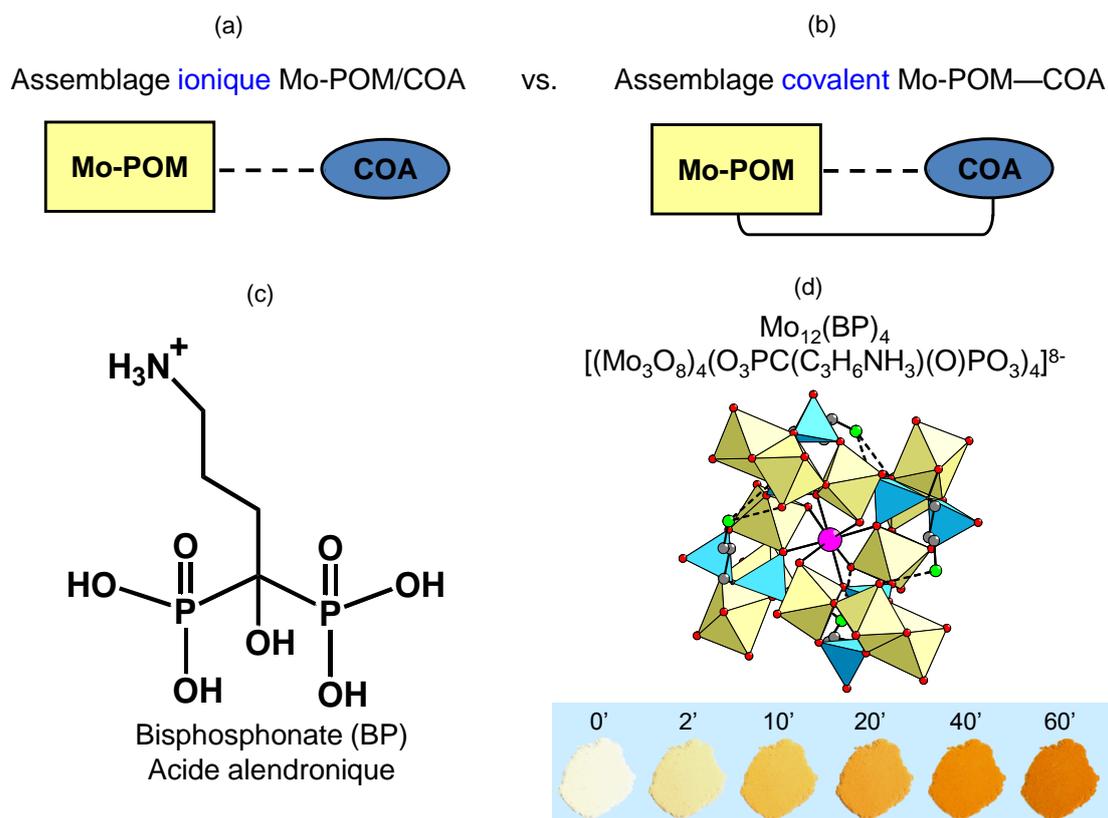


Figure 31. Représentation schématique d'un assemblage entre un Mo-POM et un COA (a) ionique et (b) covalent. (c) Représentation du cation bisphosphonate d'ammonium. (d) Arrangement structural du $[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_4(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_4]^{8-}$ et photographies du changement de couleur photo-induit de la poudre (UV 365 nm)

La seconde approche, développée à l'IMN, consiste à augmenter la dimensionnalité des Mo-POMs dans le but de réduire les degrés de liberté des COAs²³ lors des processus d'auto-assemblage (voir Figure 32). Notons que les polyoxométallates bi-directionnels sont extrêmement rares, la majorité des POMs étant des entités discrètes (0D) ou des chaînes (1D). Il a déjà été toutefois montré dans le groupe MIOPS que les feuillets $^{2/\infty}[\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, avec $n = 5, 7$ ou 9 , sont reliés par des cations organiques COAs à l'interface organique-inorganique pour former des matériaux lamellaires. Dans tous les matériaux de cette famille Mo-POMs, les COAs se positionnent de manière similaire, les groupements ammonium des COAs étant dirigés vers les marches des plans $^{2/\infty}[\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$. Dans cette famille de Mo-POMs, le réseau de liaisons H est facilement prédictible et contrôlable en tenant compte de la taille des COAs et de l'encombrement stérique des groupements ammonium. L'augmentation de la dimensionnalité des Mo-POMs (à partir de clusters ou de chaînes pour donner des plans) permet donc un contrôle de l'interface organique-inorganique durant le processus d'auto-assemblage.

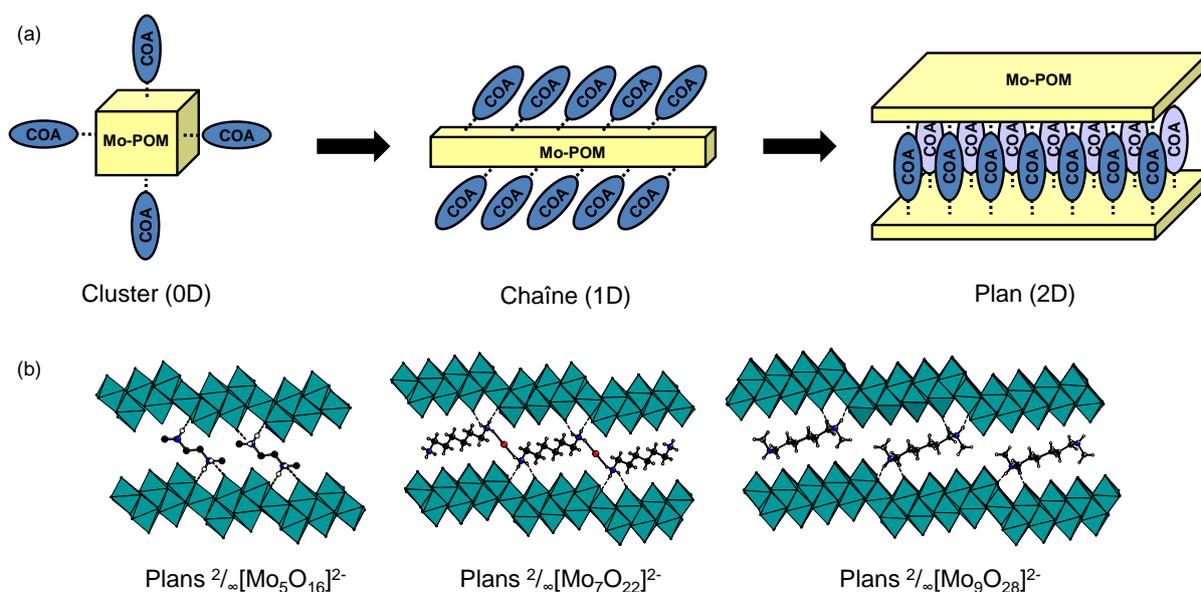


Figure 32. (a) Représentation schématique du positionnement des COAs vis-à-vis des Mo-POMs (clusters, chaînes, plans). (b) Représentation des arrangements structuraux des plans $^{2/\infty}[\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ en fonction de leur nucléarité (n = 5, 7 et 9)

Outre ces deux stratégies, une nouvelle approche est dorénavant développée qui consiste à s'affranchir du réseau de liaisons hydrogène afin d'inhiber l'établissement éventuel de liaisons H entre le cation organoammonium et la partie minérale et à stabiliser le trou photo-généré sans aucun transfert d'hydrogène. Dans ce contexte, une nouvelle famille de matériaux contenant des Mo-POMs et une composante organique capable de stabiliser le trou photo-généré sans transfert atomique est développée. Dans la suite du manuscrit, nous étudierons le phénomène de photochromisme des systèmes à base de Mo-POMs et de cations sulfonium (notés Mo-POMs/Sulf) et approfondirons le mécanisme d'échange purement électronique qui pourrait avoir lieu entre un cation sulfonium et un polyoxomolybdate, sous une irradiation lumineuse.

II] Nouveaux matériaux hybrides photochromes à base de Mo-POM et de cations sulfonium :

1) Etat de l'art des systèmes Mo-POM/Sulf :

Un cation sulfonium²⁴ de pour formule générale $[\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{S}]^+$ est un ion organique constitué d'un atome de soufre connecté à trois substituants alkyls, voir Figure 33.

L'environnement autour de l'atome de soufre s'apparente à une pyramide trigonale (tétraèdre tronqué), en raison de la présence de la paire d'électrons libres sur l'atome de soufre.

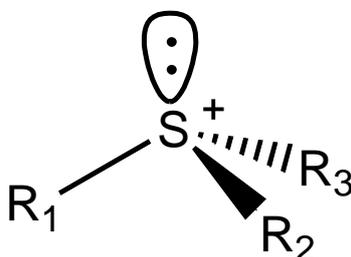


Figure 33. Représentation schématique du cation sulfonium

De plus, l'atome de soufre du cation sulfonium porte une charge positive formelle « +1 ». Puisque le sel de sulfonium est un réactif électrophile, il est susceptible d'interagir avec un oxygène du Mo-POM à travers une interaction électrostatique. En outre, du fait de la présence de la paire d'électron libre disponible, il peut jouer le rôle de donneur d'électrons pour la brique inorganique.

A ce jour, un seul matériau associant un POM et un cation sulfonium a été synthétisé à l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles (ILV). Ce matériau, de formule $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{25}$, appelé **Mo₆(Sulf)₂**, a été obtenu par greffage covalent de deux ligands bisphosphonate fonctionnalisés par un groupement sulfonium sur un Mo-POM hexanucléaire (voir Figure 34). Initialement, il a été étudié uniquement pour ses propriétés anti-cancéreuses, mais ses potentielles propriétés photochromes n'ont jamais été caractérisées. L'entité inorganique hexamolybdate $[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2(\text{O})(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)(\text{O})\text{PO}_3)_2]^{6-}$, notée $\{\text{Mo}_6\}$, est composée de deux unités trimériques $[\text{Mo}_3\text{O}_8]^{2-}$, chaque trimère étant constitué de trois octaèdres $[\text{MoO}_6]$ déformés et condensés par les arêtes et par les sommets. En effet, l'octaèdre central d'une unité $[\text{Mo}_3\text{O}_8]^{2-}$ est à la fois condensé avec un octaèdre par partage d'arête et condensé avec un autre octaèdre par partage de sommet. Les deux unités trimériques sont ensuite connectées entre elles par un atome d'oxygène commun uniquement, selon la conformation A^{22} pour former l'espèce hexamolybdate $\{\text{Mo}_6\}$. Les deux octaèdres connectés étant localisés dans le même plan, l'atome d'oxygène est alors positionné sur un centre d'inversion. Sur l'entité minérale hexanucléaire $\{\text{Mo}_6\}$, deux ligands bisphosphonates de sulfonium sont greffés. Le ligand bisphosphonate de sulfonium est composé de deux groupements phosphonates identiques reliés par un carbone Csp^3 portant une fonction hydroxyle et un groupement

triméthylsulfonium. Notons que l'atome de soufre du groupement triméthylsulfonium conserve la géométrie pyramidale de l'ion sulfonium $[R_1R_2R_3S]^+$.

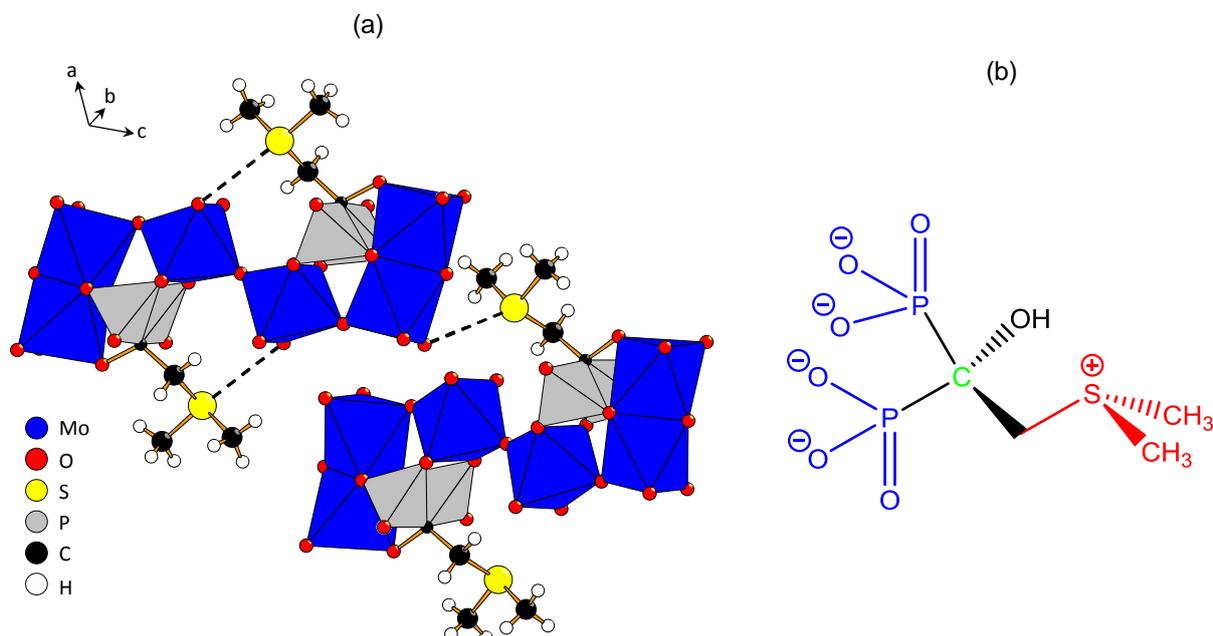


Figure 34. (a) Représentation structurale de $Mo_6(Sulf)_2$ en polyèdres de coordination, octaèdres de molybdène $[MoO_6]$ en bleu, tétraèdres de phosphore $[PO_3C]$ en gris, atomes de soufre en jaune. (b) Molécule de bisphosphonate de sulfonium en représentation de Cram avec le groupement sulfonium en rouge, les groupements phosphates en bleu et le carbone Csp^3 en vert

Parallèlement, il nous a semblé intéressant d'élaborer un nouveau matériau modèle permettant de confirmer le rôle clé joué par le cation sulfonium dans le photochromisme de ces matériaux. Par conséquent, un nouveau matériau modèle issu d'un assemblage supramoléculaire a été synthétisé, le composé $(Me_3S)_4[Mo_8O_{26}]^{26}$.

Le matériau $(Me_3S)_4[Mo_8O_{26}]$, noté **Mo₈(Sulf)₄** dans la suite du manuscrit, s'avère présenter des propriétés photochromes très intéressantes. Ses performances photochromiques doivent être comparées à celles d'un matériau Mo-POMs/COAs de référence contenant la même entité inorganique $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$. Le matériau de référence choisi est le $(HDEA)_2(NH_4)_2[Mo_8O_{26}]$ car il possède la même unité minérale d'intérêt $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$. Dans ce matériau de référence, l'entité octamolybdate est associée à quatre contre-cations organiques, à savoir deux cations $HDEA^+$, cations diéthylammonium de formulation $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$, et deux cations ammonium NH_4^+ . Ce matériau référence Mo-POMs/COAs, dénommé par la suite **Mo₈-Réf**, nous permettra de discuter la photo-réactivité des cations sulfonium par rapport à celle des cations organoammonium.

2) Synthèse :

a) Synthèse du cation triméthylsulfonium :

La voie de synthèse utilisée pour préparer le sel de triméthylsulfonium ($\text{Me}_3\text{S}(\text{NO}_3)$), est illustrée dans la Figure 35. Elle consiste à obtenir le nitrate de triméthylsulfonium, à partir d'un iodure de triméthylsulfonium commercial ($\text{Me}_3\text{S}\text{I}$) et de AgNO_3 par métathèse d'anions. Généralement, l'iodure de triméthylsulfonium est obtenu via une réaction de substitution nucléophile de type SN_2^{27} , en faisant réagir un iodométhane avec un diméthylsulfure. L'ion triméthylsulfonium chargé positivement est obtenu et précipite sous forme d'un sel d'iodure. L'étape suivante de métathèse d'anion est indispensable car il est nécessaire de substituer les ions iodure par des ions nitrate, les anions I^- étant réducteurs, ils pourraient potentiellement facilement réduire les Mo-POMs lors de la synthèse du matériau.

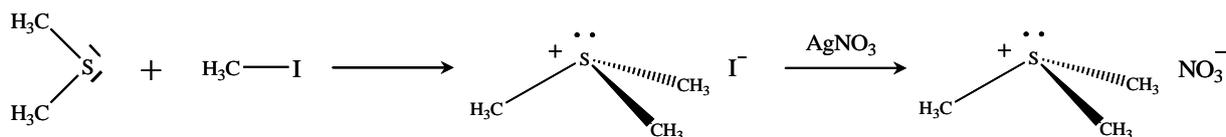


Figure 35. Mécanisme schématisé de formation du nitrate de triméthylsulfonium

b) Synthèse de $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$) :

La voie de synthèse développée à l'ILV consiste à ajouter une solution aqueuse de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'espèce sulfonium neutre, $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_8\text{S})(\text{OH})\text{PO}_3\text{H}_2$. Le mélange est acidifié à pH 3 avant d'ajouter du RbCl , la poudre blanche ainsi formée étant isolée puis redissoute dans une solution tampon $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ afin que les impuretés insolubles soient éliminées par centrifugation. La solution est ensuite mise à cristalliser à température ambiante et des cristaux incolores sont prélevés au bout de quelques jours (rendement en Mo de 47 %).

c) Synthèse du matériau modèle (Me_3S)₄[Mo_8O_{26}] ($\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$):

Le matériau $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, synthétisé à l'IMN, est obtenu en condition douce (température ambiante et pression atmosphérique) à partir du précurseur commercial $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (voir Figure 36). $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{Me}_3\text{S})(\text{NO}_3)$ sont solubilisés en milieu

aqueux, le pH du mélange est ensuite ajusté à 4 par ajout d'HCl 4M, afin d'aboutir à la précipitation d'un solide blanc. La poudre est finalement isolée (rendement en Mo de 70 %) et le filtrat est maintenu à température ambiante pendant quelques jours isolant ainsi des monocristaux incolores.

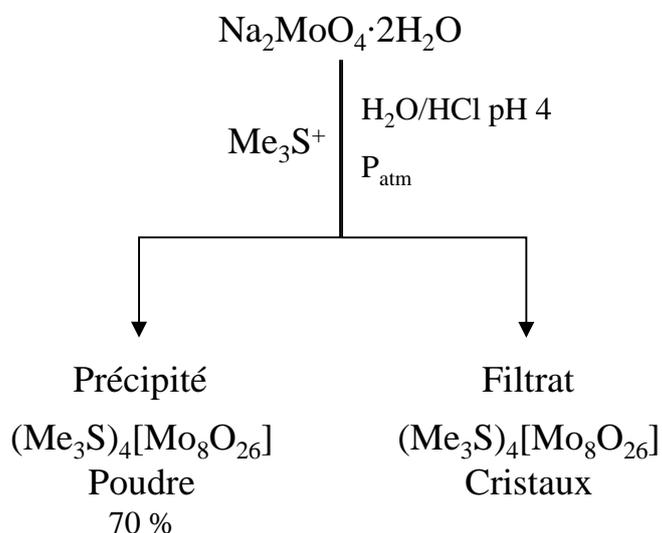


Figure 36. Bilan réactionnel de la synthèse de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$

d) Synthèse du matériau référence $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (Mo_6 -Réf) :

Une première solution aqueuse contenant du $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est acidifiée à pH 3,6 avec HCl 4M. Parallèlement, une seconde solution aqueuse de diéthylamine $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH})$ est acidifiée à pH 3,6. La seconde solution est ensuite mélangée à la première, sous agitation vigoureuse et à température ambiante, conduisant à la précipitation d'un solide blanc. La suspension est ensuite filtrée pour isoler le matériau $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (rendement en Mo de 94 %). Des monocristaux ont aussi été obtenus à température ambiante.

3) Caractérisation des matériaux :

a) Etude cristallographique de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$:

Le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ a été obtenu par diffraction des rayons X sur monocristaux à l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV). La structure du $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ a ensuite été résolue à l'ILV par des méthodes directes et affinée en utilisant la

combinaison SHELX-TL. Les corrections d'absorption sont basées sur des réflexions multiples et d'équivalence de symétrie dans les données utilisant le programme SADABS²⁸, basé sur la méthode de Blessing²⁹. Les atomes d'hydrogène sont théoriquement placés en respectant la conformation des atomes liants.

Le matériau modèle **Mo₈(Sulf)₄** cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/c, multiplicité Z = 8). La structure cristalline de **Mo₈(Sulf)₄** est représentée dans la Figure 37. Les paramètres de mailles sont : a = 24,0818 Å, b = 20,8949 Å, c = 17,6748 Å et β = 120,498° (voir Tableau 1). Dans cette structure, huit octaèdres [MoO₆] déformés se condensent uniquement par les arêtes pour former le cluster³⁰ β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻, voir Figure 37b. Il existe dans la littérature neuf isomères du cluster [Mo₈O₂₆]⁴⁻ : α, β, γ, δ, ε³¹, ζ, η, θ et ξ ; chacun de ces isomères disposant d'un arrangement de ses polyèdres de coordination du molybdène différemment, la forme β est toutefois la plus commune. La structure du composé **Mo₈(Sulf)₄** consiste en un réseau tridimensionnel de clusters β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ associés à des cations triméthylsulfonium (voir Figure 37a). Les cations sulfonium s'arrangent autour du cluster β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ afin d'interagir avec les unités inorganiques Mo-POM, huit cations sulfonium s'organisent alors autour de chaque unité β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻.

Dans cet assemblage, le groupement sulfonium adopte une géométrie pyramide trigonale avec tous ses angles C-S-C inférieurs à 109°, en raison de la présence de la paire d'électron libre sur l'atome de soufre. En outre, les distances inter-atomiques S...O, entre le Mo-POM et le cation organique, sont toutes comprises entre 2,7 et 3,3 Å. En tenant compte des rayons de Van der Waals³² des atomes d'oxygène (r(O) = 1,52 Å) et de soufre (r(S) = 1,8 Å) nous observons que la plupart des distances S...O sont plus courtes que leur somme (r(S) + r(O) = 3,32 Å). Cette observation nous permet donc de déduire l'existence d'une interaction entre les atomes de soufre des cations sulfonium et les atomes d'oxygène du Mo-POM. Nous pouvons alors supposer que le trou photo-généré localisé sur l'oxygène de la charpente inorganique pourrait être stabilisé par les électrons non appariés du sulfonium. Notons que dans le cas du matériau Mo₆(Sulf)₂ nous retrouvons des valeurs de distances S...O très similaires. En effet, les distances S...O sont de 3,22 Å et 3,33 Å pour Mo₆(Sulf)₂ et correspondent aux interactions inter- et intramoléculaires, respectivement.

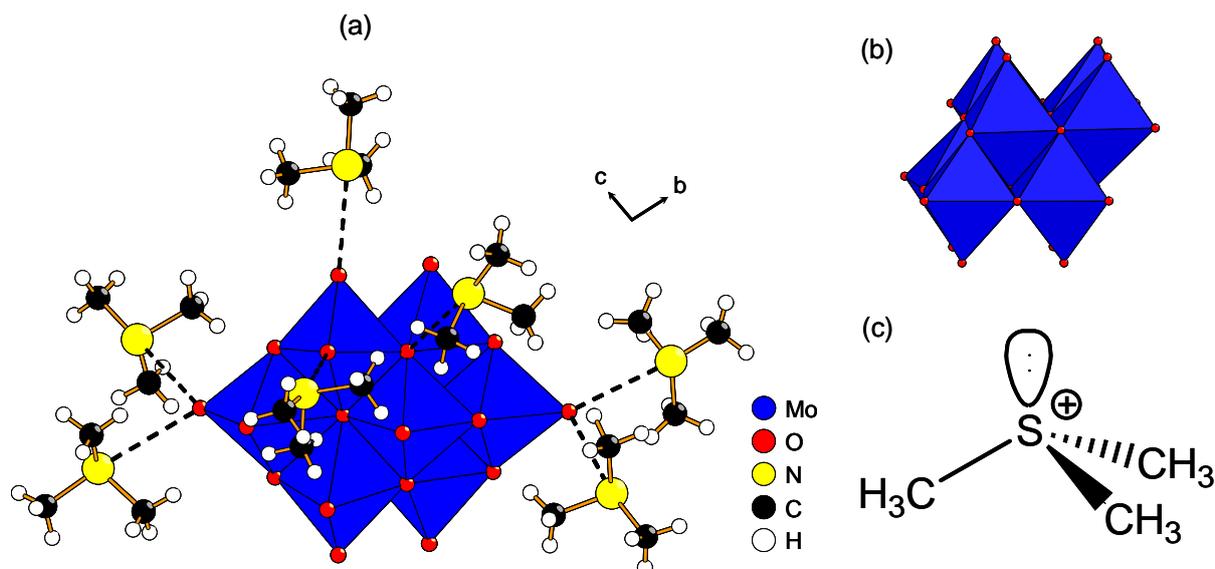


Figure 37. Représentation en polyèdres de coordination (a) du composé $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et (b) de l'entité inorganique $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Représentation schématique du cation triméthylsulfonium (c). Les octaèdres de molybdène $[\text{MoO}_6]$ sont représentés en bleu et les atomes de soufre en jaune

Par ailleurs, nous avons observé un désordre structural localisé au niveau des cations sulfonium. En effet, les huit cations sulfonium s'imbriquent deux à deux afin de donner quatre groupements sulfonium. Dans un groupement sulfonium, les deux cations sulfonium imbriqués ne sont toutefois pas orientés dans la même direction. L'atome de soufre d'un cation sulfonium en interaction avec une brique inorganique pointe en direction d'un oxygène de cette brique, tandis que l'atome de soufre de l'autre cation sulfonium pointe dans la direction opposée, vers une autre brique inorganique. L'interaction électrostatique se produisant entre un oxygène de l'entité $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ et le soufre d'un des deux cations sulfonium, il est donc attribué quatre cations sulfonium pour chaque cluster $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Le désordre structural au niveau des cations sulfonium occasionne des défauts statistiques qui sont aisément mis en évidence par diffraction des Rayons X. Nous avons observé que les cations sulfonium sont placés sur deux positions statistiques, notées A et B, avec des facteurs d'occupation statistique de 0,7 et 0,3 respectivement.

Le diagramme de diffraction des rayons X de **Mo₈-Réf** a été obtenu par diffraction des rayons X sur monocristaux à l'IMN. La structure de **Mo₈-Réf** a été résolue initialement par les méthodes directes Sir2004³³ puis affinée en utilisant le programme Jana2006³⁴.

Le matériau référence **Mo₈-Réf** cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$, multiplicité $Z = 4$). La structure cristalline de **Mo₈-Réf** est représentée dans

la Figure 38. Les paramètres de mailles sont : $a = 7,8352 \text{ \AA}$, $b = 21,1640 \text{ \AA}$, $c = 10,0444 \text{ \AA}$ et $\beta = 105,157^\circ$ (voir Tableau 1). Le réseau supramoléculaire de **Mo₈-Réf** révèle une structure lamellaire constituée de clusters Mo-POMs $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ associés à des cations ammonium (NH_4^+) et diéthylammonium (HDEA^+).

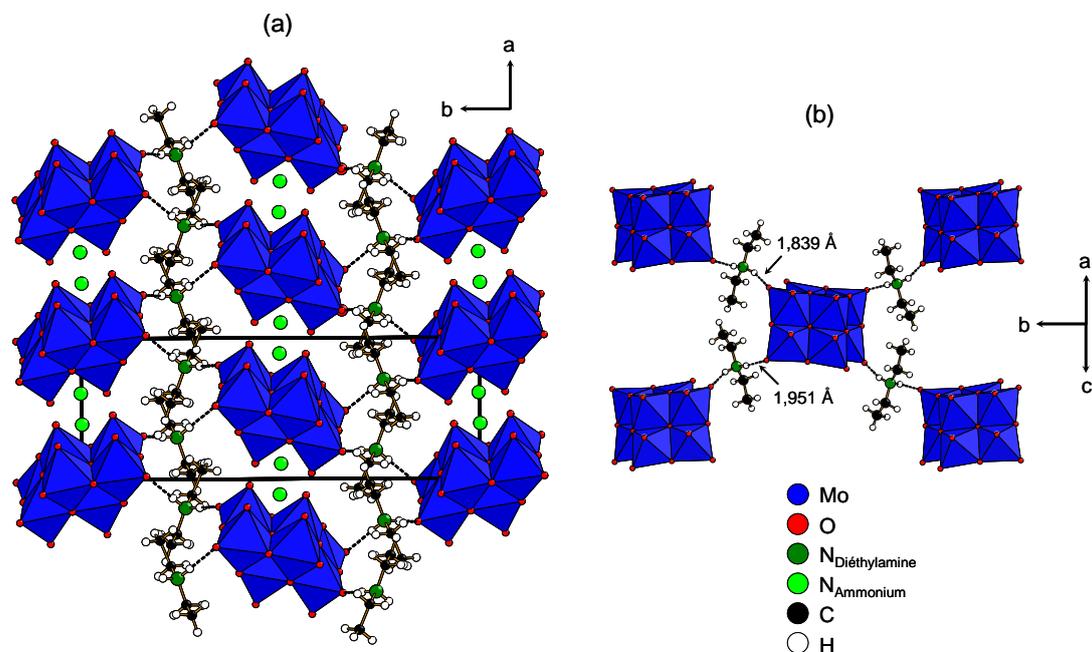


Figure 38. Représentation schématique (a) de l'arrangement structural de $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et (b) du réseau de liaison hydrogène s'établissant entre les cations HDEA^+ et les anions $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

Les cations NH_4^+ connectent les clusters $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ à travers des liaisons hydrogène de type $\text{N—H}\cdots\text{O}$, le long de l'axe a , en alternant deux cations ammonium et un cluster inorganique pour former des plans hybrides $^{2/\infty}\{(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{2-}\}$. Les cations HDEA^+ s'assemblent pour former des feuillets purement organiques en forme de zig-zag. De plus, les cations diéthylammonium connectent les clusters $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ via des interactions fortes $\text{N—H}\cdots\text{O}$, comme représenté dans la Figure 38b, chaque entité $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ étant formellement connectée à quatre cations HDEA^+ . La structure **Mo₈-Réf** est alors définie par l'empilement périodique le long de l'axe b des deux plans, hybride et purement organique, pour donner une structure en sandwich.

	Mo ₈ (sulf) ₄	Mo ₈ -Réf
Symétrie	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P2 ₁ /n
a (Å)	24,0818(12)	7,8352(5)
b (Å)	20,8949(10)	21,164(2)
c (Å)	17,6748(7)	10,0444(9)
α - β - γ (°)	90 - 120,498(2) - 90	90 - 105,157(7) - 90
V (Å ³)	7663,2(6)	1607,7(2)
Z	8	4

Tableau 1. Données cristallographiques des composés Mo₈(Sulf)₄ et Mo₈-Réf, les données cristallographiques sont répertoriées en intégralité dans les annexes

Outre la caractérisation des matériaux par diffraction des rayons X, une autre technique d'analyse complémentaire sur poudre est utilisée, la spectroscopie Infrarouge (IR).

b) Caractérisation par spectroscopie IR de (Me₃S)₄[Mo₈O₂₆] et (HDEA)₂(NH₄)₂[Mo₈O₂₆] :

La spectroscopie vibrationnelle, en particulier la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FT-IR), est une technique de caractérisation qui permet d'identifier distinctement la nature des briques inorganiques ainsi que celle des cations organiques. Concernant les polyoxomolybdates, les bandes d'absorption correspondant aux modes de vibrations d'élongations des liaisons Mo—O et Mo=O ($\nu_{\text{Mo—O}}$ et $\nu_{\text{Mo=O}}$) et de déformation angulaire de cisaillement des liaisons Mo—O—Mo ($\delta_{\text{Mo—O—Mo}}$) sont localisées entre 1000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. Cet intervalle de nombre d'onde correspond à la zone d'empreinte des polyoxomolybdates et permet l'identification de la topologie de la charpente inorganique. Les groupements fonctionnels des contre-cations organiques peuvent également être mis en évidence grâce à cette technique, les bandes d'absorption correspondantes étant observées entre 1800 et 1000 cm⁻¹.

Les spectres FT-IR de Mo₈(Sulf)₄ et Mo₈-Réf sont donnés dans la Figure 39. Comme expliqué auparavant, la signature IR du β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ est localisée dans la gamme spectrale 1000-400 cm⁻¹. Dans cet intervalle, les deux spectres infrarouges sont similaires. En effet, les bandes de vibration observées des deux composés sont identiques. La composante minérale

des deux matériaux est ainsi attribuée sans ambiguïté au cluster β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻, en conformité avec la DRX.

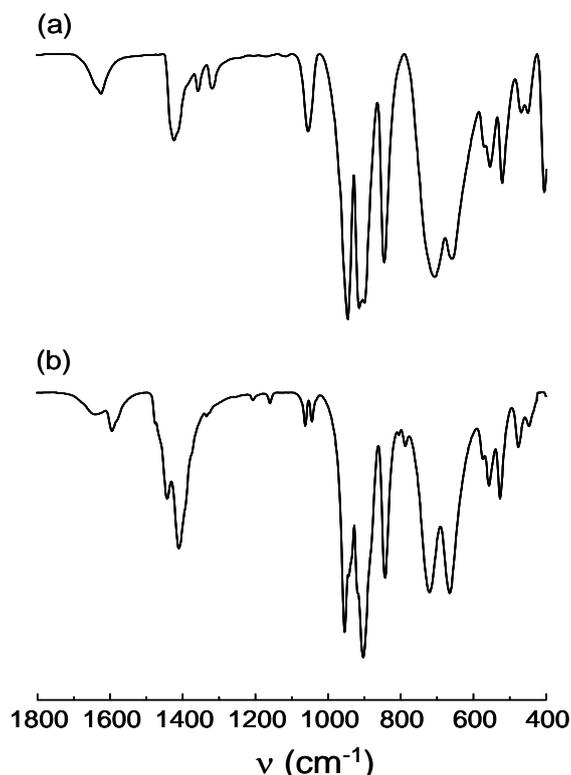


Figure 39. Spectres infrarouge de (a) (Me₃S)₄[Mo₈O₂₆] et (b) (HDEA)₂(NH₄)₂[Mo₈O₂₆]

En outre, la comparaison des spectres IR des composés **Mo₈(Sulf)₄** et (Me₃S)(NO₃) dans la gamme 1800-1000 cm⁻¹ permet d'attribuer les pics de la partie organique du **Mo₈(Sulf)₄** à ceux du triméthylsulfonium. Concernant le composé **Mo₈-Réf**, l'exploitation du spectre IR et les tables d'absorption infrarouge (voir Tableau 2) permettent d'assigner les pics observés dans la gamme 1800-1000 cm⁻¹. Les deux pics localisés à 1409 et 1442 cm⁻¹ sont caractéristiques du mode de déformation angulaire de la liaison H—N—H de l'ion NH₄⁺. Les pics à 1595 et 1640 cm⁻¹ sont caractéristiques de la déformation de la liaison N—H d'une amine secondaire, donc du cation diéthylammonium. Par ailleurs, les pics situés à 1044 et 1063 cm⁻¹ sont attribuables à l'élongation de la liaison aliphatique C—N du cation diéthylammonium.

Modes de vibration IR	Fréquence caractéristique d'absorption IR
Elongation C—N - Amine aliphatique / ν_{CN}	1220 – 1020 cm ⁻¹
Déformation NH ₂ - Ion NH ₄ ⁺ / δ_{NH_2}	1430 – 1390 cm ⁻¹
Déformation N—H - Amine secondaire / δ_{NH}	1650 – 1580 cm ⁻¹

Tableau 2. Table recensant les fréquences caractéristiques des modes de vibration infrarouge détectés

Les propriétés optiques des trois matériaux sont étudiées par spectroscopie de réflexion diffuse et sont ensuite comparées. L'étude des propriétés optiques va permettre de déterminer les phénomènes mis en jeu dans le matériau sous irradiation lumineuse.

4) Caractérisation optique des propriétés photochromiques :

Les différentes composantes du matériau hybride ont une influence sur le gap optique à l'état fondamental, la couleur photo-générée et la cinétique de coloration et de décoloration. La caractérisation optique et l'évolution du photochromisme des matériaux sont examinées par spectroscopie UV-Vis-PIR. Les matériaux étant des poudres opaques, nous devons enregistrer leurs spectres de réflexion diffuse afin de caractériser le comportement optique des échantillons avant et sous irradiation lumineuse à différents instants successifs.

Un protocole de mesure par spectroscopie de réflexion diffuse a été mis en place afin que tous les échantillons soient analysés de manière identique. Les spectres de réflexion diffuse sont enregistrés à température ambiante et les échantillons pulvérulents sont contenus dans un porte-échantillon cylindrique (voir Figure 40). Le porte-échantillon est composé d'un corps en acier sur lequel est fixé un verre Suprasyl[®] transparent aux UV. La poudre est insérée dans le porte échantillon, puis pressée contre le verre Suprasyl[®] à l'aide d'une pastille en Téflon. Par ailleurs, une poudre de Halon fournie par Varian[®] est utilisée comme matériau référence, couramment appelé blanc, et correspond au 100% de réflectance.

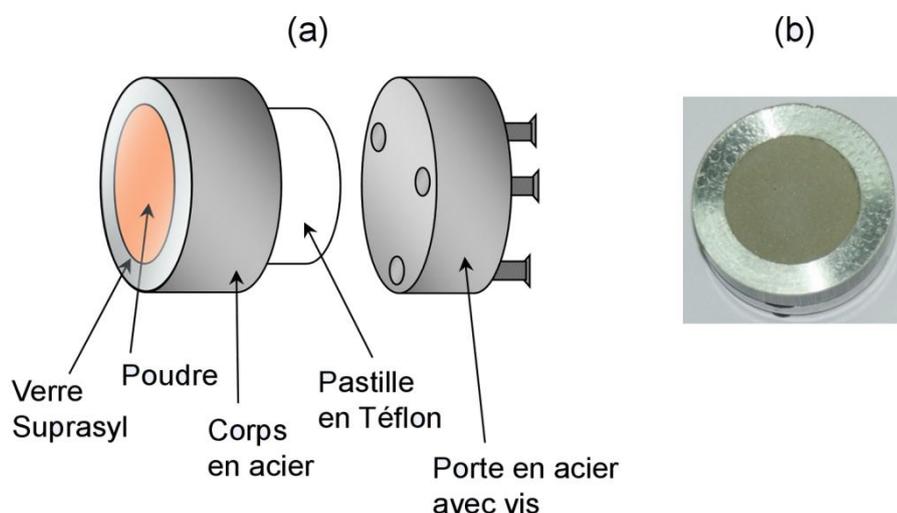


Figure 40. (a) Représentation du porte-échantillon UV utilisé pour les mesures de réflexion diffuse. (b) Photographie d'un échantillon monté

Le spectre de réflexion diffuse à l'état initial (à $t = 0$) est enregistré afin de déterminer expérimentalement le gap optique des échantillons. Les échantillons sont ensuite irradiés sous une lampe UV Bioblock à 365 nm ($P = 6W$) et l'évolution des spectres de réflexion diffuse en fonction du temps d'irradiation est suivie. L'irradiation UV provoque la coloration du matériau pulvérulent en surface et donc l'apparition d'une ou plusieurs bandes d'absorption dans la région du visible. Les valeurs de gaps et les positions des pics d'absorption nécessitent une transformation préalable des spectres de réflexion obtenus par la relation mathématique de Kubelka-Munk³⁵, voir Équation 1. La relation de Kubelka-Munk permet de transformer des spectres de réflexion diffuse en spectres d'absorption correspondants puisqu'elle corrèle la réflexion à l'absorption. Toutefois, cette transformée ne donne pas lieu à une véritable absorption car elle implique un coefficient d'absorption α et un coefficient de dispersion S . La relation de Kubelka-Munk permet néanmoins de mieux localiser les seuils d'absorption et de visualiser l'évolution des bandes d'absorption. La transformée de Kubelka-Munk (voir Équation 1) nous permet d'analyser d'un point de vue qualitatif seulement la position et l'évolution temporelle de l'intensité des bandes d'absorption photo-générées.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R_t)^2}{2R_t}$$

Équation 1. Relation de Kubelka-Munk, avec α le coefficient d'absorption molaire, S le coefficient de diffusion et R_t la réflexion à un temps t

a) Propriétés optiques des matériaux dans leur état fondamental :

Les spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ des trois matériaux, **Mo₆(Sulf)₂**, **Mo₈(Sulf)₄** et **Mo₈-Réf**, sont donnés dans la Figure 41. La transformée de Kubelka-Munk est appliquée à ces trois spectres et les spectres de Kubelka-Munk associés sont représentés dans la Figure 42.

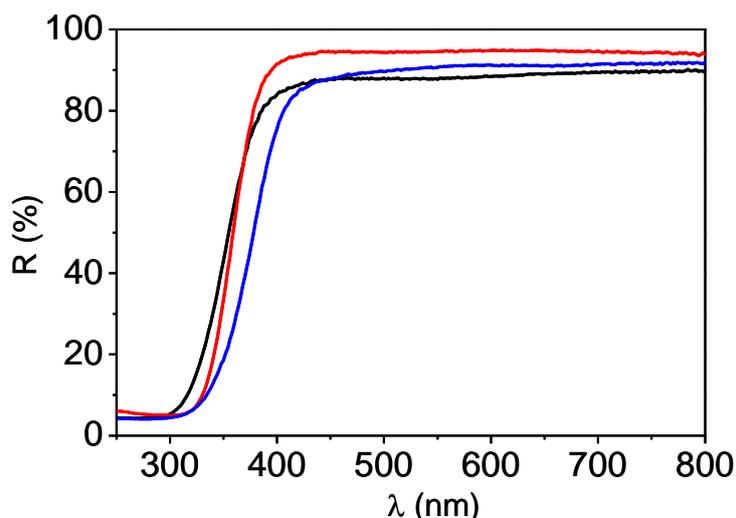


Figure 41. Spectres de réflexion diffuse en fonction de la longueur d'onde de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe noire), $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (courbe bleue) et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe rouge)

Aucune absorption dans le visible n'est observée sur les spectres de Kubelka-Munk et l'absorption observée dans la gamme des UV correspond au transfert de charge des ligands oxo vers le centre métallique. Le seuil d'absorption observé équivaut donc au gap optique. A partir de ces spectres, la valeur du gap optique est déterminée par l'intersection de la tangente de la courbe au point d'inflexion avec l'axe des abscisses en énergie. L'analyse des spectres de Kubelka-Munk à l'état initial ($t = 0$) permet de déduire que les gaps optiques de $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$, $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ et $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ sont de 3,72 eV (333 nm), 3,48 eV (356 nm) et 3,60 eV (344 nm), respectivement.

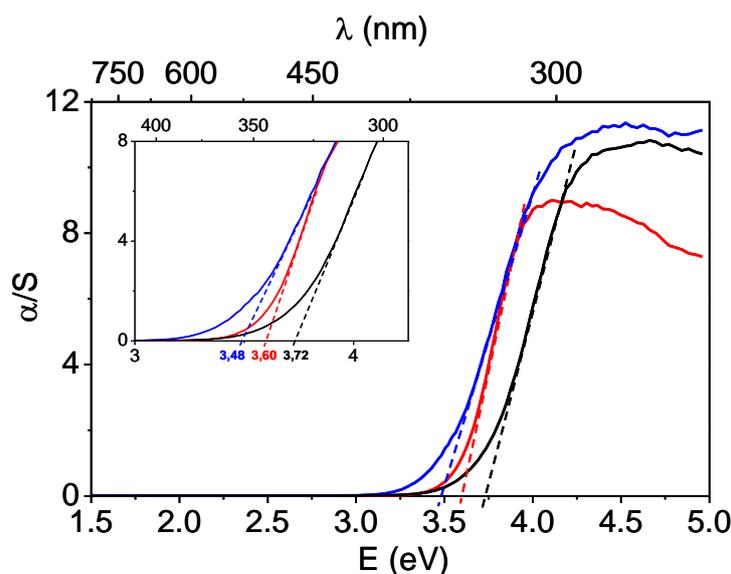


Figure 42. Transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$, en fonction de l'énergie et de la longueur d'onde, de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe noire), $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (courbe bleue) et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe rouge), les traits en pointillés représentent les tangentes aux points d'inflexion

L'évolution de la couleur photo-générée a ensuite été suivie. Les évolutions des spectres $R(t)$ et $\alpha/S(t)$ sont examinés afin d'étudier l'évolution des bandes d'absorption photo-générées.

b) Propriétés optiques dans l'état excité :

Des photographies des matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ irradiés sous UV à 365 nm (3,4 eV) à différents temps sont données dans la Figure 43. Sous irradiation UV, la couleur du composé $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ passe progressivement de jaune pâle à gris-marron (Figure 43a). Sous une exposition aux UV similaire, le composé $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ développe une coloration orangée (voir Figure 43b) et présente un contraste de coloration supérieur à celui observé pour $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$. En comparant les couleurs photo-générées des composés $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ et $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$, nous observons qu'elles sont bien différentes. Les deux matériaux ne possédant pas la même entité polyoxomolybdate, la différence de couleur photo-générée est justifiée, validant de fait que la couleur photo-générée est majoritairement accordable en fonction de la nature du Mo-POM. Le changement de couleur photo-induit de $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ est faiblement perceptible, sa couleur passant du blanc au gris pâle. Le contraste de coloration de ce matériau est médiocre et faiblement observé entre 0 et 120 min. De plus, ce dernier matériau montre une mauvaise photo-réponse, un léger changement de couleur n'étant détectable à l'œil qu'après 90 min d'irradiation UV. Comme ce matériau ne révèle aucun changement de couleur significatif, aucune photographie de la phase à l'ammonium n'est présentée ici.

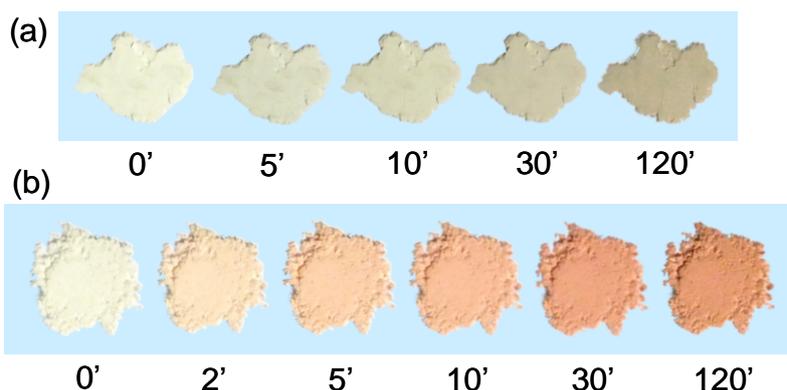


Figure 43. Photographies des poudres à différents temps d'irradiation UV (en minutes) pour (a) $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et (b) $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)

Les spectres de réflexion diffuse, avant et après transformation de Kubelka-Munk, du matériau $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ obtenus en fonction du temps sont recensés dans la Figure 44. Tout d'abord, l'allure des spectres de ce matériau nous permet de constater la présence d'un front

d'absorption dans son état photo-excité et nous laissant supposer que le matériau absorbe continuellement dans le visible de 400 à 800 nm. De plus, nous observons, dans les transformées de Kubelka-Munk, deux larges bandes d'absorption centrées à environ $\lambda_{\max}^1 = 454$ nm et $\lambda_{\max}^2 = 559$ nm qui apparaissent sous irradiation UV. Par analogie avec **Mo₈-Réf**, voir ci-dessous, la bande d'absorption à environ 454 nm est facilement attribuable à l'entité inorganique β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻. L'origine de la bande d'absorption localisée à environ 559 nm reste indéfinie. Toutefois, nous pouvons supposer qu'elle provient de distorsions photo-induites de sites au sein de la charpente minérale. Notons que les positions des bandes d'absorption sont déterminées par le point d'inflexion où s'effectue le changement de concavité de la courbe, passant ainsi par un point stationnaire qui correspond au maximum de la courbe.

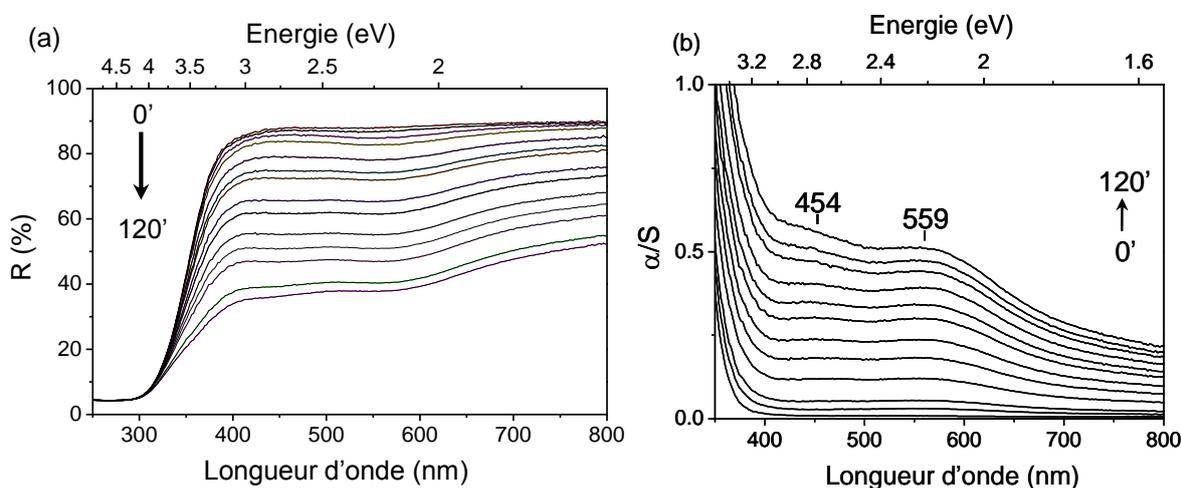


Figure 44. Evolution des spectres de réflexion diffuse, avant (a) et après transformation de Kubelka-Munk (b), de Mo₈(Sulf)₄ après 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 90 et 120 minutes d'irradiation UV

Les spectres de réflexion diffuse, avant et après transformation de Kubelka-Munk, du matériau **Mo₆(Sulf)₂** sont présentés dans la Figure 45. Une large bande d'absorption photo-générée pousse bien distinctement dans le visible. La position et l'intensité de la bande d'absorption photo-générée centrée à $\lambda_{\max} = 508$ nm concorde avec le changement de couleur observé sur les photographies. La longueur d'onde du maximum d'absorption du matériau **Mo₆(Sulf)₂** est bien différente de celle pour le matériau **Mo₈(Sulf)₄**, en conformité avec le fait que deux matériaux ne possèdent pas la même composante inorganique.

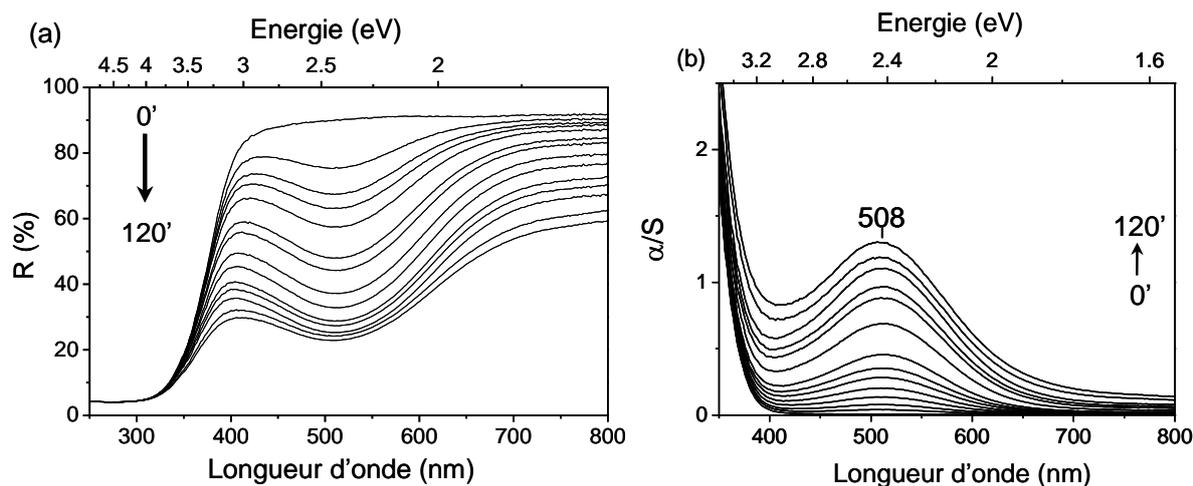


Figure 45. Evolution (a) des spectres de réflexion diffuse, avant (a) et après transformation de Kubelka-Munk (b), de $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ après 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 90 et 120 minutes d'irradiation UV

Les spectres de réflexion diffuse, avant et après transformation de Kubelka-Munk, de $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ sont affichés dans la Figure 46. Nous pouvons observer l'apparition d'une bande d'absorption centrée à environ 454 nm. Par comparaison avec les spectres optiques du $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$, nous pouvons observer l'existence de la même bande d'absorption photo-générée à 454 nm, ce qui est expliqué par la présence de la même entité Mo-POM dans les deux composés. En effet, tous les matériaux construits avec la même entité Mo-POM développent des bandes d'absorption photo-générées localisées à la même longueur d'onde. Cette bande d'absorption est caractéristique de la formation d'un cation Mo^{5+} .

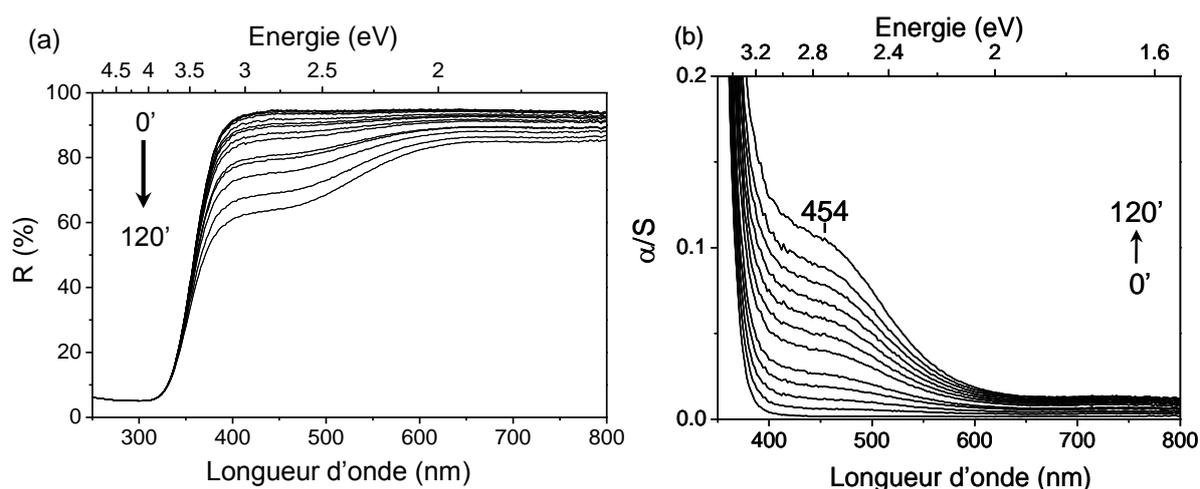


Figure 46. Evolution (a) des spectres de réflexion diffuse et (b) de la bande d'absorption photo-générée par transformée de Kubelka-Munk du $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ après 0, 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 90 et 120 minutes d'irradiation UV

Les évolutions photo-générées des bandes d'absorption pour les trois matériaux sont caractéristiques de la photo-réduction des cations Mo^{6+} ($4d^0$) en Mo^{5+} ($4d^1$). L'irradiation UV

menant à la réduction des cations Mo^{6+} en Mo^{5+} , la coloration photo-générée est provoquée par des transitions électroniques d-d et/ou des transferts d'intervallence $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$. Toutefois la présence d'ions Mo^{5+} reste donc à prouver. A cette fin, nous avons analysé les matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ par spectroscopie RPE avant et après irradiation UV.

La spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électronique) contribue à l'étude de la réduction des cations Mo^{6+} ($4d^0$) en cations Mo^{5+} ($4d^1$) générés sous rayonnement UV car les cations Mo^{5+} sont paramagnétiques. Les spectres RPE de $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, enregistrés après 90 minutes d'irradiation UV à 365 nm, sont donnés dans la Figure 47. La photo-réduction du cation Mo^{6+} en Mo^{5+} est bien confirmée dans les deux matériaux car la signature caractéristique³⁶ de l'ion $^{96}\text{Mo}^{5+} 4d^1$ ($S = 1/2$; $I = 0$) est observée. En outre, la signature de l'ion Mo^{5+} a la même allure dans les deux spectres, seules les positions des raies (donc les facteurs g) changent. Les valeurs du facteur g pour $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ sont : $g_x = 1.937$, $g_y = 1.922$, et $g_z = 1.880$. Pour $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, les valeurs du facteur g sont : $g_x = 1.924$, $g_y = 1.916$, et $g_z = 1,887$. Notons que l'analyse des spectres RPE des deux matériaux ne représente qu'une étude qualitative car la concentration en espèce Mo^{5+} photo-générée est inconnue, la réduction étant juste un phénomène de surface.

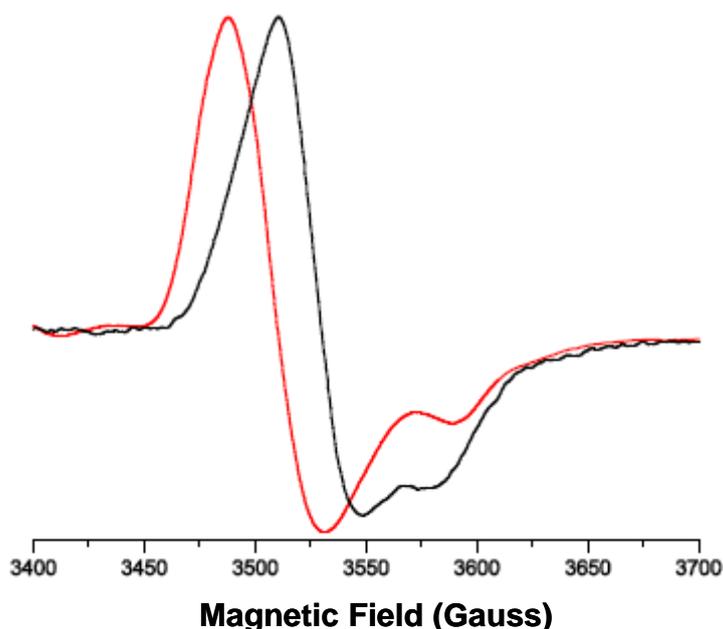


Figure 47. Spectres RPE de $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ (en rouge) et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ (en noir) après 90 min d'irradiation UV 365 nm, enregistrés à 100 K à l'aide du système X-band à 9.457 GHz pour $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et 9.451 GHz pour $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$

Nous avons ainsi mis en évidence la photo-réduction de cations Mo^{6+} en Mo^{5+} dans les systèmes Mo-POMs/Sulf et le système Mo-POMs/COAs. Cette réduction n'a toutefois lieu qu'en surface des matériaux en raison de la faible profondeur de pénétration du rayonnement UV incident dans la matière, donc seule la population de cation Mo^{6+} de surface est photo-réductible. Nous nous intéressons dorénavant aux cinétiques de coloration et de décoloration de ces trois composés.

c) Quantification des cinétiques de coloration :

Dans le but de quantifier les cinétiques de coloration, la transformée de Kubelka-Munk $\alpha/S(t)$ n'est pas exploitable car elle ne représente pas une véritable absorption, c'est le rapport du coefficient d'absorption molaire et du coefficient de diffusion du matériau. Afin d'étudier l'évolution des bandes photo-générées des échantillons au cours du temps, le modèle de cinétique de coloration faisant intervenir la photo-réduction de cations Mo^{6+} en Mo^{5+} établi pour les systèmes Mo-POMs/COAs¹⁷, est adapté au suivi de coloration des systèmes Mo-POMs/Sulf. Voici le modèle cinétique détaillé qui permet la quantification de la cinétique de coloration des trois matériaux étudiés.

Avant irradiation UV, à $t = 0$, la concentration de cations Mo^{6+} photo-réductibles dans un échantillon est égale à $C_{6+,r}(0)$. Après une irradiation UV durant un temps t , certains cations Mo^{6+} réductibles sont convertis en cations Mo^{5+} , d'où :

$$C_{6+,r}(0) = C_{6+,r}(t) + C_{5+}(t) \quad \text{Équation 2}$$

Où $C_{6+,r}(t)$ est la concentration d'ions Mo^{6+} restants et réductibles au temps t , et $C_{5+}(t)$ la concentration d'ions à Mo^{5+} formés au bout du temps t .

Nous définissons $A^{\lambda_{\max}}(t)$ et $R^{\lambda_{\max}}(t)$ comme étant l'absorption et la réflexion mesurées au maximum de la bande d'absorption photo-induite λ_{\max} . À tout moment, l'absorption $A^{\lambda_{\max}}(t)$ et la réflexion $R^{\lambda_{\max}}(t)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$A^{\lambda_{\max}}(t) + R^{\lambda_{\max}}(t) = 1 \quad \text{Équation 3}$$

Lors des enregistrements des spectres de réflexion diffuse, le halon a été utilisé comme matériau référence des mesures. Le halon étant bien blanc, il présente une bonne réflectance à 1. Malgré des gaps bien supérieurs à 3 eV, nos matériaux sont jaune pâle entraînant ainsi des valeurs de réflectance $R^{\lambda_{\max}}(0)$ inférieures, de sorte que $A^{\lambda_{\max}}(0) = 1 - R^{\lambda_{\max}}(0)$ soit non nul. Cette valeur de $A^{\lambda_{\max}}(0)$ non nulle est attribuée à une absorption « résiduelle » correspondant à la couleur déjà présente à l'état fondamental dont la provenance n'est clairement pas identifiée. En outre, l'absorption photo-générée étant causée par des transitions électroniques d-d et/ou des transferts d'intervalence $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ découlant de la photo-réduction des cations Mo^{6+} en cations Mo^{5+} , elle dépend donc de la concentration en cations Mo^{5+} photo-générés. Dès lors, à un instant t, deux termes contribuent à $A^{\lambda_{\max}}(t)$, à savoir l'absorption « résiduelle » $A^{\lambda_{\max}}(0)$ et un terme proportionnel à la concentration en espèces Mo^{5+} photo-générées, pour donner l'équation 4.

$$A^{\lambda_{\max}}(t) = \alpha C_{5+}(t) + A^{\lambda_{\max}}(0) \quad \text{Équation 4}$$

Où α est une constante de proportionnalité.

Sous excitation UV, $A^{\lambda_{\max}}(t)$ augmente progressivement et tend vers une limite asymptotique $A^{\lambda_{\max}}(\infty)$ qui est atteinte lorsque tous les cations Mo^{6+} photo-réductibles sont convertis en cations Mo^{5+} , c'est-à-dire lorsque $C_{5+}(\infty) = C_{6+,r}(0)$. A partir des équations 3 et 4, $R^{\lambda_{\max}}(t)$ peut être écrit comme :

$$R^{\lambda_{\max}}(t) = R^{\lambda_{\max}}(0) - \alpha C_{5+}(t) \quad \text{Équation 5}$$

De même, sous irradiation UV, $R^{\lambda_{\max}}(t)$ diminue progressivement en fonction du temps d'irradiation jusqu'à arriver à une limite, $R^{\lambda_{\max}}(\infty)$. Or, l'évolution de la réflectance au maximum d'absorption est corrélée à la diminution de la concentration de cations Mo^{6+} photo-réductibles. Donc $R^{\lambda_{\max}}(\infty)$ vaut $R^{\lambda_{\max}}(\infty) = R^{\lambda_{\max}}(0) - \alpha C_{6+,r}(0)$ et combinée avec l'équation 2, l'équation 5 devient :

$$R^{\lambda_{\max}}(t) = \alpha C_{6+,r}(t) + R^{\lambda_{\max}}(0) - \alpha C_{6+,r}(0) = \alpha C_{6+,r}(t) + R^{\lambda_{\max}}(\infty) \quad \text{Équation 6}$$

Il a été auparavant démontré dans les systèmes Mo-POMs/COAs que le processus de photo-coloration suit une loi cinétique de pseudo second ordre¹⁹. L'ordre 2 de la réaction trouve son origine dans le fait que l'absorption lumineuse (promotion de la BV vers la BC) et la migration de l'hydrogène labile de la composante organique vers la composante minérale sont deux phénomènes dissociés. Par analogie avec ces systèmes, nous supposons que les systèmes Mo-POMs/Sulf suivent la même loi cinétique d'ordre 2, l'origine de l'ordre 2 sera vérifiée à posteriori. La vitesse du changement de couleur peut donc être décrite par :

$$\frac{d[C_{6+,r}(t)]}{dt} = -k_c [C_{6+,r}(t)]^2 \quad \text{Équation 7}$$

Où k_c est la constante de vitesse de coloration, par conséquent :

$$C_{6+,r}(t) = \frac{C_{6+,r}(0)}{C_{6+,r}(0) \times k_c \times t + 1} \quad \text{Équation 8}$$

A partir des équations 6 et 8, $R^{\lambda_{\max}}(t)$ peut être écrit :

$$R^{\lambda_{\max}}(t) = \frac{\alpha C_{6+,r}(0)}{C_{6+,r}(0) \times k_c \times t + 1} + R^{\lambda_{\max}}(\infty) \quad \text{Équation 9}$$

Ou encore :

$$R^{\lambda_{\max}}(t) = \frac{a}{bt + 1} + R^{\lambda_{\max}}(\infty) \quad \text{Équation 10}$$

Avec $a = \alpha C_{6+,r}(0)$ et $b = C_{6+,r}(0)k_c$.

Le paramètre a étant défini comme la différence de réflectance entre les valeurs avant irradiation UV, à $t = 0$, et après irradiation UV, à saturation $t = \infty$, il peut s'écrire comme $a = R^{\lambda_{\max}}(0) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)$. Et l'équation 10 peut s'écrire comme suit :

$$R^{\lambda_{\max}}(t) = \frac{a}{bt + 1} + [R^{\lambda_{\max}}(0) - a] \quad \text{Équation 11}$$

L'évolution de la réflectance au λ_{\max} en fonction du temps d'irradiation UV, $R^{\lambda_{\max}}(t) = f(t)$ décrite dans l'équation 11, ne permet pas d'obtenir directement les constantes cinétique de coloration car la coloration suit une loi cinétique de pseudo ordre 2. De plus, la concentration initiale en cations Mo^{6+} photo-réductibles est inconnue. Néanmoins, la relation $[R^{\lambda_{\max}}(t) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)]^{-1}$ permet de nous affranchir de cette donnée et de quantifier l'évolution des bandes photo-générées obtenues au cours du temps pour chaque composé. L'équation 9 peut ainsi être réécrite :

$$[R^{\lambda_{\max}}(t) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)]^{-1} = \frac{k_c}{\alpha}t + [\alpha C_{6+,r}(0)]^{-1} \quad \text{Équation 12}$$

Ou alors :

$$[R^{\lambda_{\max}}(t) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)]^{-1} = Bt + A \quad \text{Équation 13}$$

Avec $A = [\alpha C_{6+,r}(0)]^{-1}$ et $B = k_c/\alpha$.

Ainsi, le tracé $[R^{\lambda_{\max}}(t) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)]^{-1}$, en fonction du temps t d'irradiation UV, donne lieu à une droite de pente k_c/α . Expérimentalement, le paramètre α ne peut pas être déterminé car la concentration en cations Mo^{6+} photo-réductibles, $C_{6+,r}(0)$, est inconnue. Comme observé pour **Mo₈(Sulf)₄** et **Mo₈-Réf**, deux matériaux construits sur la même entité Mo-POM développent des bandes photo-générées positionnées à la même longueur d'onde. Par ailleurs, les intensités des bandes d'absorption photo-générées de deux matériaux contenant la même composante inorganique diffèrent uniquement par la différence de concentration en cations Mo^{6+} photo-réductibles puisque leur coefficient d'absorption molaire α est identique. Par conséquent, les constantes de vitesse de coloration relatives k_{ci}/k_{cj} , de deux matériaux i et j possédant la même brique Mo-POM, peuvent être extraites du rapport B_i/B_j , étant donné que le coefficient directeur B de la droite est égal à k_c/α . Les spectres $[R^{\lambda_{\max}}(t) - R^{\lambda_{\max}}(\infty)]^{-1}$ sont ainsi plus adaptés pour quantifier les cinétiques de coloration et permettent de déterminer des constantes cinétiques relatives, pour une même unité Mo-POM.

Les spectres $R^{\lambda_{\max}}(t) = f(t)$ des trois matériaux sont donnés dans la Figure 48. Concernant les matériaux **Mo₈(Sulf)₄** et **Mo₈-Réf**, l'évolution de la réflectance $R^{\lambda_{\max}}(t)$ en

fonction du temps d'irradiation UV est suivie à 454 nm, tandis qu'elle est suivie à 508 nm pour le matériau **Mo₆(Sulf)₂**. Concernant le matériau **Mo₈(Sulf)₄**, seule l'évolution du pic à 454 nm est suivie puisque cette bande est observée dans le matériau de référence **Mo₈-Réf.** Accessoirement, même si nous ne savons pas attribuer précisément la bande d'absorption centrée à 559 nm, cette dernière développe une vitesse de coloration analogue à celle de la bande d'absorption à 454 nm, nous laissant supposer que le phénomène mis en jeu est le même. Nous pouvons observer sur les trois spectres $R^{\lambda_{\max}}(t) = f(t)$ que les valeurs expérimentales de $R^{\lambda_{\max}}(t)$ sont bien modélisées par l'équation 11, pour les trois composés.

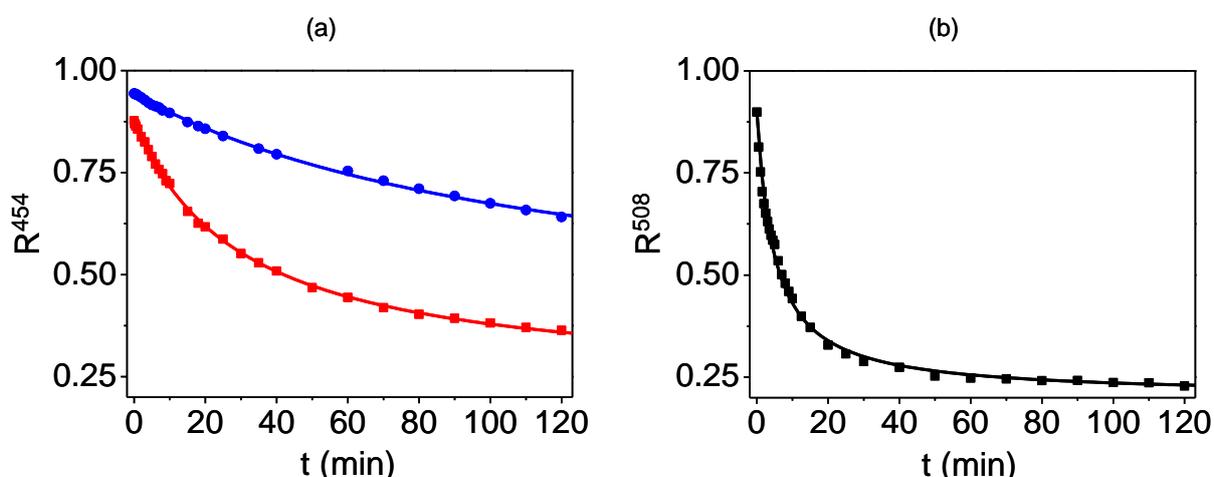


Figure 48. Spectres $R^{\lambda_{\max}}(t) = f(t)$ de (a) **Mo₈(Sulf)₄** (en rouge) et **Mo₈-Réf** (en bleu) à $\lambda_{\max} = 454$ nm et de (b) **Mo₆(Sulf)₂** à $\lambda_{\max} = 508$ nm

Les spectres $[R(t) - R(\infty)]^{-1}$, en fonction du temps d'irradiation UV, des trois matériaux sont ensuite étudiés et donnés en Figure 49. La Figure 49 montre l'évolution temporelle des spectres $[R^{454}(t) - R^{454}(\infty)]^{-1}$ des matériaux **Mo₈(Sulf)₄** et **Mo₈-Réf** à 454 nm. Les valeurs expérimentales de $[R^{454}(t) - R^{454}(\infty)]^{-1}$ des deux matériaux sont bien modélisées linéairement selon l'équation 13. Les paramètres de cinétique de coloration sont recensés dans le Tableau 3 et nous permettent aussi d'évaluer des constantes de vitesse relatives $k_{\text{Sulf}}/k_{\text{COA}}$. Nous observons que la vitesse de photo-coloration du **Mo₈(Sulf)₄** est 4 fois plus rapide que celle de **Mo₈-Réf**. Par analogie, cette comparaison montre que la photo-réduction de l'entité inorganique $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ est plus rapide en présence d'un cation sulfonium. Toutefois, les « faibles » effets photochromiques dans ces deux matériaux peuvent être attribués à une grande difficulté de réduction de l'anion $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$.

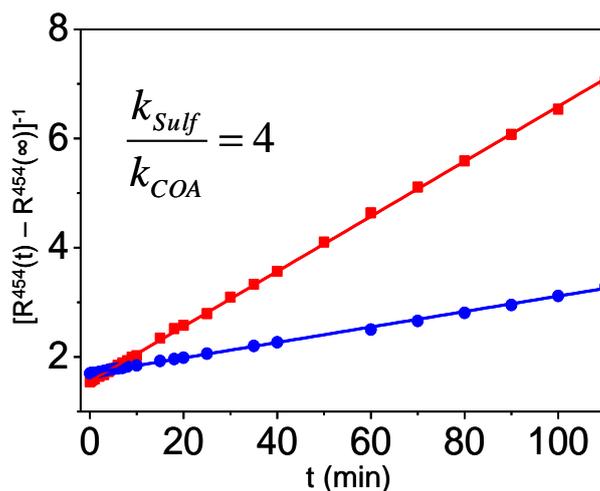


Figure 49. Spectres $[R^{454}(t) - R^{454}(\infty)]^{-1} = f(t)$ de $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ (en rouge) et $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ (en bleu)

La Figure 50 décrit l'évolution des spectres $[R^{508}(t) - R^{508}(\infty)]^{-1}$ en fonction du temps pour le matériau $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$. Dans le but de quantifier les constantes cinétiques de coloration relatives à l'entité hexamolybdate, la cinétique de coloration de ce dernier matériau est comparée à celle de deux autres matériaux, $\text{Mo}_6(\text{BP1})$ et $\text{Mo}_6(\text{BP2})^{25}$, synthétisés à l'Institut Lavoisier de Versailles. Ces deux matériaux de composition $\text{Rb}_{0,25}(\text{NH}_4)_{5,75}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, noté $\text{Mo}_6(\text{BP1})$, et $\text{Cs}_{1,25}\text{K}_{0,25}(\text{NH}_4)_{4,5}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2(\text{CH}_3))(\text{O})\text{PO}_3)_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, noté $\text{Mo}_6(\text{BP2})$, contiennent la même entité Mo-POM que le $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ et présentent un arrangement structural identique mis à part que les ligands bisphosphonates (BP) fonctionnalisés par les organoammoniums sont greffés à la place du ligand bisphosphonate de sulfonium (Figure 51).

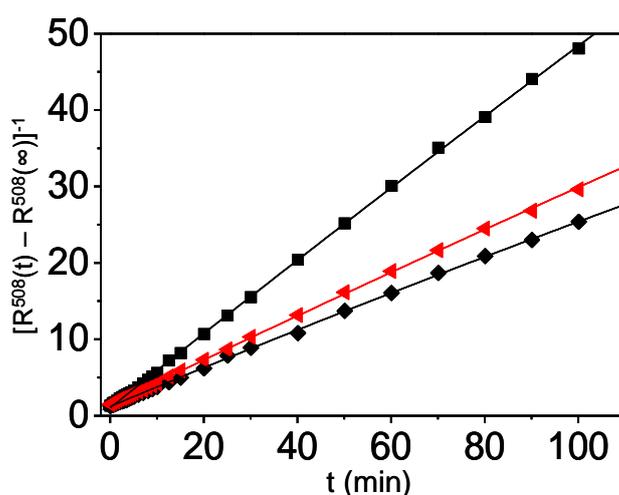


Figure 50. Spectre $[R^{508}(t) - R^{508}(\infty)]^{-1} = f(t)$ du matériau $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, en rouge, comparé aux spectres correspondants de $\text{Mo}_6(\text{BP1})$, en carré noir, et $\text{Mo}_6(\text{BP2})$, en losange noir

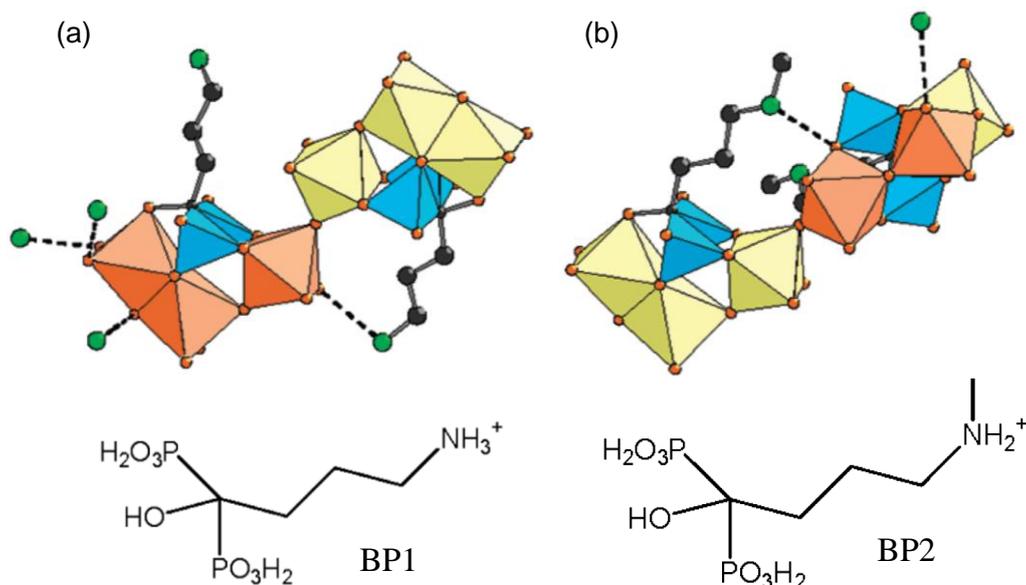


Figure 51. (a) Représentation structurale de $\text{Mo}_6(\text{BP1})$ et représentation schématique du ligand bisphosphonate BP1. (b) Représentation structurale de $\text{Mo}_6(\text{BP2})$ et représentation schématique du ligand bisphosphonate BP2. Les octaèdres $[\text{MoO}_6]$ sont représentés en jaune et orange (les octaèdres orange étant impliqués dans les liaisons hydrogène avec les groupements ammonium), les tétraèdres $[\text{PO}_3\text{C}]$ sont en bleu, les atomes d'azote en vert et les liaisons hydrogène sont représentées en pointillé

La Figure 50 montre que les évolutions temporelles des bandes d'absorption photo-générées à $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ des trois matériaux $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, $\text{Mo}_6(\text{BP1})$ et $\text{Mo}_6(\text{BP2})$ sont bien modélisées linéairement selon l'équation 13. Les paramètres cinétiques des trois matériaux sont recensés dans le Tableau 3. Les cinétiques de coloration ont été comparées et leurs constantes de vitesse relatives ont été déterminées. La comparaison des paramètres cinétiques entre $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ et $\text{Mo}_6(\text{BP1})$ permet de quantifier la constante de vitesse relative $k_{\text{Sulf}}/k_{\text{COA}}$ qui est environ égale à 0,6. Lorsque les paramètres cinétiques des matériaux $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ et $\text{Mo}_6(\text{BP2})$ sont comparés, la constante de vitesse relative $k_{\text{Sulf}}/k_{\text{COA}}$ vaut environ 1,16. Nous pouvons donc observer que la vitesse de photo-coloration du $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ est plus rapide que celle de $\text{Mo}_6(\text{BP2})$ mais toutefois plus lente que celle de $\text{Mo}_6(\text{BP1})$. Dans le cas présent, aucune tendance ne se dégage clairement, nous sommes dans l'incapacité de pouvoir affirmer si la présence du cation sulfonium améliore la cinétique de coloration de l'hexamolybdate.

	Mo ₈ (sulf) ₄		Mo ₈ -Réf	Mo ₆ (sulf) ₂	Mo ₆ (BP1)	Mo ₆ (BP2)
λ _{max} (nm)	454	559	454	508	508	508
R ^{λ_{max}} (0)	0,877	0,881	0,943	0,899	0,892	0,954
R ^{λ_{max}} (∞)	0,228	0,262	0,353	0,201	0,093	0,117
A	1,549	1,623	1,698	1,500	1,078	1,249
B	0,050	0,060	0,011	0,283	0,476	0,244
R ²	0,9998	0,9999	0,9990	0,9997	0,9997	0,9995

Tableau 3. Tableau recensant les paramètres expérimentaux de cinétique de coloration des matériaux Mo₈(Sulf)₄, Mo₈-Réf, Mo₆(Sulf)₂, Mo₆(BP1) et Mo₆(BP2), λ_{max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, R^{λ_{max}}(0) et R^{λ_{max}}(∞) les valeurs de réflectance à λ_{max} à t = 0 et à t = ∞, A et B l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de la relation linéaire [R^{λ_{max}}(t) - R^{λ_{max}}(∞)]⁻¹, R² le coefficient de régression des droites [R^{λ_{max}}(t) - R^{λ_{max}}(∞)]⁻¹ = f(t) et t_{1/2} le temps de demi-vie du phénomène de photo-coloration

Dans le but de caractériser l'intensité des bandes photo-générées durant une réaction de photochromisme, nous pouvons définir un degré de photo-réduction Y(t) qui représente la faculté de photo-conversion des cations Mo⁶⁺ en cations Mo⁵⁺, à un temps d'irradiation UV donné t. Y(t) est déterminé par le rapport de la quantité de cations Mo⁵⁺ photo-réduits au temps t sur la quantité totale de cations Mo⁶⁺ photo-réductibles :

$$Y(t) = \frac{C_{5^+}(t)}{C_{6^+,r}(0)} \times 100 \quad \text{Équation 14}$$

Ainsi, à partir de l'équation 5, Y(t) peut s'écrire comme :

$$Y(t) = \frac{R^{\lambda_{\max}}(0) - R^{\lambda_{\max}}(t)}{n} \times 100 \quad \text{Équation 15}$$

Avec $n = \alpha C_{6^+,r}(0)$.

Les spectres Y(t) en fonction du temps d'irradiation UV pour les matériaux Mo₈(Sulf)₄, Mo₆(Sulf)₂ et Mo₈-Réf sont affichés dans la Figure 52 (arbitrairement, l'évolution de la photo-réduction des matériaux Mo₆(BP1) et Mo₆(BP2) ne sont pas discutés). Nous pouvons observer qu'au bout de 2 h d'irradiation UV, environ 96 % de cations Mo⁶⁺ sont photo-réduits dans le cas du matériau Mo₆(Sulf)₂, ce qui signifie que presque tous les cations Mo⁶⁺ photo-réductibles sont photo-réduits au bout des 2 h d'irradiation UV. Par

comparaison, au bout de 2 h d'irradiation UV, les matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_8\text{-Réf}$ révèlent des valeurs de $Y(t)$ d'environ 80 % et 52 %, respectivement. Ces résultats montrent que le changement de couleur du matériau $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ est plus efficace que celui des deux autres matériaux.

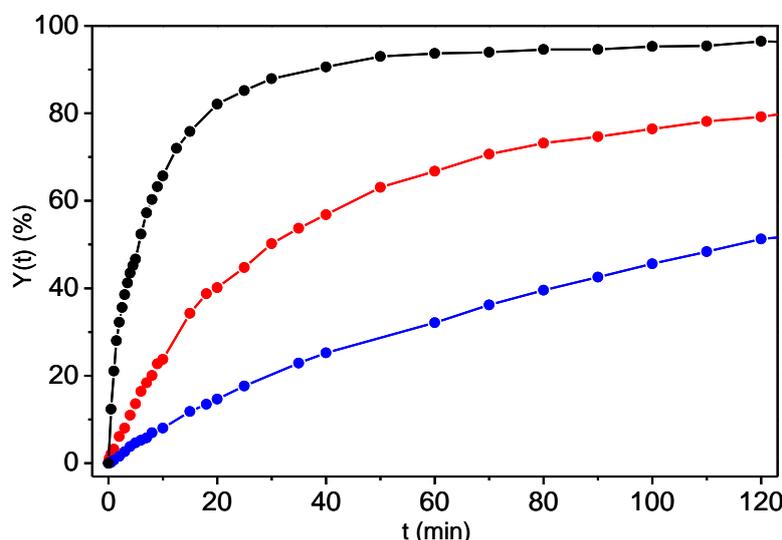


Figure 52. Evolution du degré de photo-réduction $Y(t)$ en fonction du temps pour $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$, courbe rouge, $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, courbe noire, et $\text{Mo}_8\text{-Réf}$, courbe bleue

Par ailleurs, les temps de demi-vie des réactions photochromiques sont déduits de ces courbes. Un temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'une réaction photochromique correspond à la durée nécessaire au bout de laquelle le changement de teinte arrive à la moitié de sa saturation tel que $A^{\lambda_{\text{max}}}(t_{1/2}) = A^{\lambda_{\text{max}}}(\infty)/2$. Le temps de demi-vie est un paramètre caractéristique d'une cinétique de coloration. En comparant les valeurs des temps de demi-vie des matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_8\text{-Réf}$, nous observons que le $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ présente un changement de coloration plus rapide que celui de $\text{Mo}_8\text{-Réf}$, $t_{1/2} = 30,20$ min et 125,00 min, respectivement. Toutefois, le matériau qui dispose d'une photo-réponse la plus rapide est le $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, $t_{1/2} = 4,84$ min. Le matériau $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ développe donc la vitesse de coloration photo-générée la plus rapide des trois matériaux.

Une fois irradiés pendant 2 h, l'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) est arrêtée et les matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ sont laissés à l'air libre, à température ambiante. Les photographies des évolutions des couleurs des matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$, après l'arrêt de l'irradiation UV, sont affichés dans la Figure 53. Les deux poudres montrent un effet de réversibilité jusqu'à presque revenir à leur couleur initiale au bout de 2 h. Nous

remarquons que le processus de retour à l'état initial est très lent, nous laissant supposer que la cinétique de décoloration est plus lente que celle de la coloration.

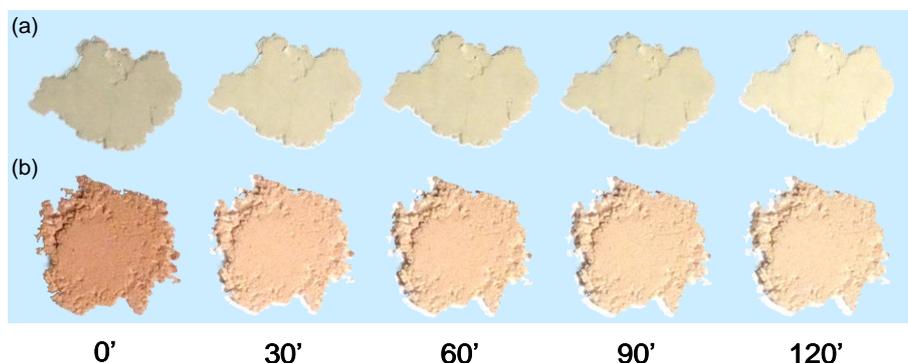


Figure 53. Photographies de l'évolution de la coloration des poudres laissés à l'air libre en fonction du temps après l'arrêt de l'irradiation UV pour (a) $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et (b) $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$

A l'inverse, lorsque ces deux matériaux sont maintenus dans une atmosphère dépourvue d'oxygène, aucun changement de couleur ne se produit. Donc la décoloration est corrélée à la ré-oxydation des cations Mo^{5+} par O_2 . Ce phénomène a déjà été auparavant observé et reporté dans la littérature, notamment pour les systèmes Mo-POMs/COAs^{15,19}. Le processus de décoloration est même accéléré si les échantillons sont mis à chauffer modérément, à environ 50°C . En effet, en chauffant l'échantillon, le matériau $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ perd sa coloration orange très rapidement, au bout de quelques minutes. De plus, des tests de fatigue ont été effectués sur les matériaux $\text{Mo}_8(\text{Sulf})_4$ et $\text{Mo}_6(\text{Sulf})_2$ à l'air et en condition ambiante. Les deux matériaux subissent aisément environ 15 cycles de coloration/décoloration sans qu'aucune fatigue ne soit détectée à l'œil.

5) Mécanisme de photochromisme des hybrides Mo-POMs/Sulf proposé :

En tenant compte de tous ces résultats, nous avons proposé un nouveau mécanisme de photochromisme applicable à tous les systèmes Mo-POMs/Sulf, en s'inspirant du mécanisme de photochromisme bien connu des systèmes Mo-POMs/COAs. Les mécanismes de photochromisme des deux systèmes sont représentés et comparés dans la Figure 54.

Lors de la première étape du mécanisme de photochromisme des matériaux Mo-POMs/Sulf, une excitation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à celle du gap du matériau provoque un transfert de charge TCLM $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}$ dans le matériau. Ce transfert

d'électron de la bande de valence (composée majoritairement d'orbitales O 2p) vers la bande de conduction (composée majoritairement d'orbitales Mo 4d) génère la formation d'une paire excitonique. L'électron photo-excité peut alors être piégé sur un centre métallique Mo⁵⁺, entraînant la photo-réduction des cations Mo⁶⁺ en Mo⁵⁺, tandis que le trou photo-généré est localisé sur un oxygène de la charpente inorganique.

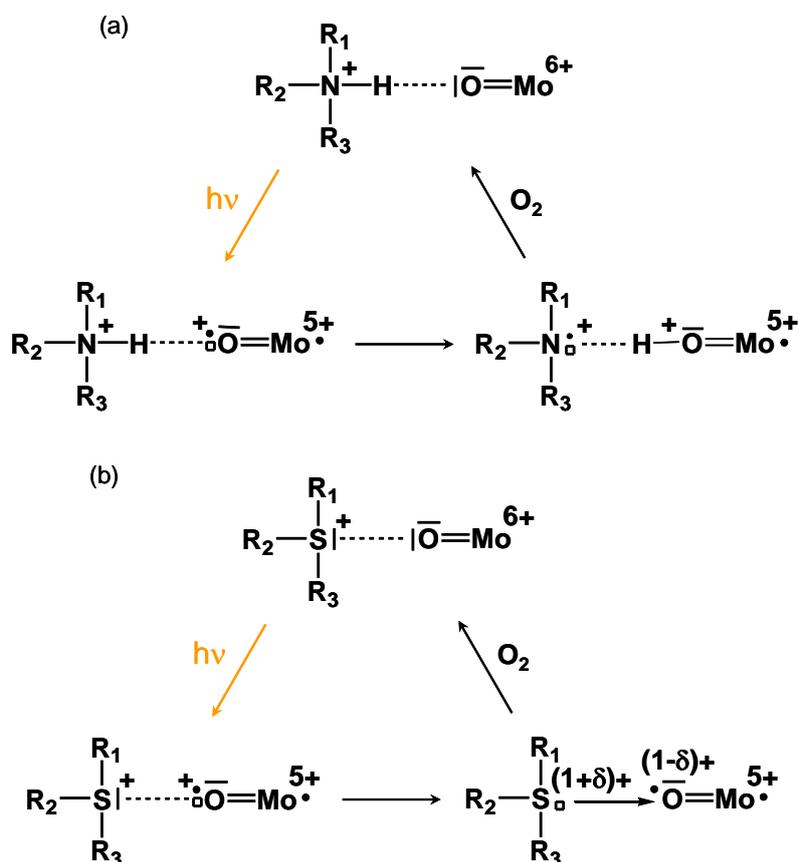


Figure 54. Comparaison des modèles de photochromisme pour les systèmes (a) Mo-POMs/COAs et (b) Mo-POMs/Sulf

Dans le cas des systèmes Mo-POMs/COAs, lors de la seconde étape, le cation organoammonium R₃HN⁺ joue le rôle de donneur d'électron au système et stabilise le trou photo-généré. L'état photo-excité est alors stabilisé par la séparation spatiale de l'électron sur le métal et du trou sur le cation organoammonium. Dans le nouveau mécanisme proposé, lors de la seconde étape, la délocalisation de la paire d'électrons libres de l'atome de soufre du cation sulfonium vers l'atome d'oxygène de la charpente inorganique permet de stabiliser le trou photo-généré. Cette délocalisation électronique entraîne la délocalisation partielle du trou photo-généré vers l'atome de soufre, entraînant un léger changement de la charge globale du sulfonium. Le cation sulfonium des matériaux Mo-POMs/Sulf joue donc aussi le rôle de donneur d'électron en stabilisant l'état excité. La coloration photo-générée des systèmes Mo-

POMs/Sulf découle de l'existence de centres métalliques Mo^{5+} photo-réduits qui entraînent alors des transitions d-d et/ou des transferts d'intervalence $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$, la séparation spatiale des porteurs de charge permettant le maintien de la coloration photo-induite, après l'arrêt d'irradiation lumineuse. Notons que lors de la réaction de photochromisme des systèmes Mo-POMs/Sulf, aucun déplacement atomique n'est nécessaire, conduisant a priori à moins de réarrangements structuraux qu'avec les cations organoammonium, et donc une fatigue a priori plus faible.

VII] Conclusion :

Deux nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Mo-POMs et de cations sulfonium ont été développés. Nous avons montré que les matériaux à base de cations sulfonium présentent un photochromisme efficace à l'état solide en condition ambiante. L'utilisation de cations sulfonium à la place de cations organoammonium permet un gain en souplesse et en prédiction de structure. Contrairement aux matériaux analogues Mo-POMs/COAs, pour lesquels la cinétique de réaction de photochromisme est dépendante de la structuration d'un réseau de liaisons hydrogène à l'interface entre la partie organique et la partie inorganique, les matériaux Mo-POMs/Sulf ne développent pas de réseau de liaison hydrogène. Les cations sulfonium agissent comme des donneurs d'électrons qui stabilisent les trous photo-générés et par conséquent les centres Mo^{5+} photo-réduits. Cela permet d'obtenir des matériaux plus souples, mais surtout de s'affranchir du réseau de liaison hydrogène dont l'existence et l'agencement spatiale ne peuvent être anticipés. Nous pouvons donc dorénavant développer de nouveaux matériaux Mo-POMs/Sulf aux propriétés photochromiques prédictibles. De plus, de nouveaux systèmes hybrides Mo-POMs/Sulf pourraient permettre d'élargir la gamme de coloration photo-induite ainsi que les vitesses de coloration et décoloration.

Par analogie avec les systèmes Mo-POMs/COAs, nous avons suggéré un nouveau mécanisme de photochromisme grâce à un système supramoléculaire associant un cation sulfonium avec un polyoxomolybdate. Les matériaux Mo-POMs/Sulf sont des matériaux photochromes plus prometteurs car les transferts d'électron à l'interface organique-inorganique ne nécessitent pas d'interactions de liaisons hydrogène entre le POM et le groupement organique. Comme dans le cas des systèmes Mo-POMs/COAs photochromes, la

couleur photo-induite des matériaux Mo-POMs/Sulf est accordable en jouant sur la nature de l'entité inorganique Mo-POM.

Le mécanisme de photochromisme des systèmes Mo-POMs/Sulf proposé demeure toutefois à valider. Pour cela, de nouveaux matériaux supramoléculaires Mo-POMs/Sulf doivent être synthétisés afin de confirmer le mécanisme de photochromisme. Notons que l'influence de la nature des cations sulfonium (longueur des chaînes alkyles) doit être identifiée, ce qui ouvre la voie à de nouveaux matériaux photochromes.

Références bibliographiques

- ¹ Hirshberg, Y. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, 231, 903-904.
Hirshberg, Y.; Fischer, E. *J. Chem. Soc.* **1953**, 629-636.
Hirshberg, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2304-2312.
- ² Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
Ohkoshi, S.-I.; Tsunobuchi, Y.; Matsuda, T.; Hashimoto, K.; Namai, A.; Hakoe, K.; Tokoro, H. *Nature Chem* **2010**, 2, 539-545.
Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 672-687.
Wang, M.-S.; Xu, G.; Zhang, Z.-J.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 361-376.
- ³ Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665.
- ⁴ Rau, H. *J. Photochem.* **1984**, 26, 221-225.
Dürr, H.; Bouas-Laurent, H. *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- ⁵ Fischer, E.; Hirshberg, Y. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522-4524.
- ⁶ Bénard, S.; Yu, P. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 49-50.
- ⁷ Irié, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
- ⁸ Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 803-808.
Irie, M. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2010**, 86, 472.
Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2533.
H. Tian, Y. Feng, J. Mater. Chem. 2008, 18, 1617.
- ⁹ Aubert, V.; Guerchais, V.; Ishow, E.; Hoang-Thi, K.; Ledoux, I.; Nakatani, K.; Le Bozec, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 577-580.
Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2533-2545.
Fernández-Acebes, A.; Lehn, J.-M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1519-1522.
- ¹⁰ He, T.; Yao, J. *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 125-143.
- ¹¹ Faughnan, B. W. *RCA Rev.* **1975**, 36, 177-197.
- ¹² Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1969-1994.
Lebeau, B.; Sanchez, C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 11-23.
- ¹³ Levy, D.; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2666-2670.
- ¹⁴ Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307-325.

- ¹⁵ Yamase, T. *Catalysis Surveys from Asia* **2003**, 7, 203-217.
- ¹⁶ Coué, V. *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, **2008**.
Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179, 3615-3627.
Chena, Z.; Loob, B. H.; Maa, Y.; Caoa, Y.; Heb, T.; Yanga, W. ; Yaoa, J. *MRS Bulletin* 2004, 39, 1167-1173.
- ¹⁷ Collet, M. *Thèse de doctorat*, Université de Nantes, **2010**.
- ¹⁸ Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 1116-1122.
- ¹⁹ Dessapt, R.; Collet, M.; Coué, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 574-580.
Dessapt, R.; Gabard, M.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8790-8796.
- ²⁰ Arnaud-Neu, F. *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, **1973**.
- ²¹ Fang, R.-Q.; Zhang, X.-M.; Wu, H.-S.; Ng, S. W. *Acta Crystallogr.* **2004**, E60, m359-m361.
Duraisamy, T.; Ramanan, A.; Vittal, J. J. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 763-767.
Chen, L.-J.; He, X.; Xia, C.-K.; Zhang, Q.-Z.; Chen, J.-T.; Yang, W.-B.; Lu, C.-Z. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2076-2085.
Evain, M.; Petricek, V.; Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S. *Acta Crystallogr.* **2006**, B62, 790-797.
Hagrman, D.; Warren, C. J.; Haushalter, R. C.; Seip, C.; O'Connor, C. J.; Rarig, R. S. Jr.; Johnson, K. M. III; LaDuca, R. L. Jr.; Zubietta, J. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3294-3297.
- ²² El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2291-2302.
- ²³ Bujoli-Doeuff, M.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 142-149.
- ²⁴ March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 5th Ed. J. Wiley and Sons, New York, **1992**.
- ²⁵ El Moll, H.; Zhu, W.; Oldfield, E.; Marleny Rodriguez Albelo, L.; Mialane, P.; Marrot, J.; Vila, N.; Mbomekallé, I. M.; Rivière, E.; Duboc, C.; Dolbecq, A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7921-7931.
- ²⁶ Hakouk, K.; Oms, O.; Dolbecq, A.; El Moll, H.; Marrot, J.; Evain, M.; Molton, F.; Duboc, C.; Deniard, P.; Jobic, S.; Mialane, P.; Dessapt R. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 555-557.
- ²⁷ Brückner, R. *Mécanismes réactionnels en chimie organique*, De Boeck Université, Paris, **1999**.

- ²⁸ Sheldrick, G. M. SADABS, program for scaling and correction of area detector data, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- ²⁹ Blessing, R. *Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 33.
- ³⁰ Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Sanchez Casalongue, H.; Narducci Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8518-8525.
- ³¹ Pope, M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- ³² Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- ³³ Burla, M. C.; Caliendo, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381-388.
- ³⁴ Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L.; JANA 2006, a Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic, **2000**.
- ³⁵ Kubelka, P.; Munk, F. *Z. Techn Physik* **1931**, 12, 593-601.
- ³⁶ Baffert, C.; Boas, J. F.; Bond, A. M.; Kögerler, P.; Long, D.-L.; Pilbrow, J. R.; Cronin, L. *Chem.-Eur. J.* **2006**, 12, 8472-8483.

Sulfonium Polyoxometalates: A New Class of Solid-State Photochromic Hybrid Organic–Inorganic Materials

Khadija Hakouk,[†] Olivier Oms,[‡] Anne Dolbecq,[‡] Hani El Moll,[‡] Jérôme Marrot,[‡] Michel Evain,[†] Florian Molton,[§] Carole Duboc,[§] Philippe Deniard,[†] Stéphane Jobic,[†] Pierre Mialane,^{*,‡} and Rémi Dessapt^{*,†}

[†]Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex, France

[‡]Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles cedex, France

[§]Université Joseph Fourier Grenoble 1/CNRS, Département de Chimie Moléculaire, UMR 5250, Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble, FR-CNRS-2607, BP 53, 38041 Grenoble cedex 9, France

Supporting Information

ABSTRACT: For the very first time, sulfonium polyoxometalate (POM) assemblies are shown to develop efficient solid-state photochromism in ambient conditions. The optical properties of the already known $\text{Rb}_{0.75}(\text{NH}_4)_{5.25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and a new material $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (**2**) under UV excitation are investigated by diffuse reflectance spectroscopy, revealing that the color change effect is highly tunable playing with the nature of the POM. A mechanism involving the photoreduction of Mo^{6+} cations associated with electron transfers from the sulfonium cations toward the POMs is proposed.

In recent years, considerable efforts have been made to elaborate efficient solid-state photochromic materials¹ (organic, inorganic, or hybrid), because their ability to tune their optical properties with light is of great interest in a wide range of technological and marketable applications, such as smart windows, cosmetics, multicolor smart painting, UV sensors, optical switches, and 3D high-density optical data storage. One of the promising systems in this field are hybrid organic–inorganic materials based on polyoxometalates² (POMs) and organoammonium cations (OACs).³ Notably, they offer a wide range of photoinduced coloration, with remarkable coloration contrast and highly tunable coloration and fading rates.^{3b,4} The photochromism mechanism of the OAC/POM systems has been investigated in detail^{3a,4} and is described in terms of a UV-induced photoreduction of the POM concomitant with an electron transfer assisted by H atom displacement from the OAC toward the POM (see Figure S1 in the Supporting Information, SI, for the detailed mechanism). Unfortunately, as the establishment of direct H-bonds between POMs and OACs is not systematic,⁵ certain materials do not develop any photochromic activity. Hence, new strategies have been recently elaborated to better control the OAC/POM interface. For example, the hydrogen-bonding network can be anticipated in materials based on layered $^{2-}/_{\infty}[\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ($n = 5, 7, 9$) units.⁶ Alternatively, a new family of intrinsic photochromic POMs has been elaborated, in which OAC-

functionalized bisphosphonate (BP) ligands are directly grafted on dodeca- $(\text{Mo}_{12}(\text{BP})_4)^7$ and hexamolybdate $(\text{Mo}_6(\text{BP})_2)^8$ cores.

A new approach in rupture with those developed above could consist in developing hybrid POMs for which the photochromism mechanism involves an electron transfer from the organic cation toward the POM by freeing itself the dependence of the hydrogen-bonding network. With this aim, sulfonium cations $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{S}^+$ (R_i are alkyl chains) clearly appear as promising candidates to generate such assemblies, because the S atom possesses both the positive charge susceptible to directly interact with the nucleophilic oxo ligands of the POM, and a nonbonding electron pair, which could be transferred toward the POM. Nevertheless, to the best of our knowledge, only one sulfonium/POM system, $\text{Rb}_{0.75}(\text{NH}_4)_{5.25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**), has been successfully synthesized, and its potential photochromic properties have not been explored. We thus present here the investigation of its optical properties. In addition, we report a new supramolecular assembly $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (**2**) as a good model material to point out the active role of the sulfonium cations in the photoactivity of sulfonium POMs. The photochromic properties of **2** have been studied and compared with those of $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (**3**) (HDEA⁺ is the diethylammonium cation $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2^+$), which is a new OAC/POM material and contains the same octamolybdate unit. Finally, a mechanism is proposed to describe the UV-induced color change effects in **1** and **2**.

1 contains the $[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2(\text{O})(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)(\text{O})\text{PO}_3)_2]^{6-}$ polyanion⁹ ($\text{Mo}_6(\text{Sul})_2$), which is built upon two sulfonium bisphosphonate ligands covalently grafted on a hexanuclear $\{\text{Mo}_6\}$ core (Figure 1a). The $\{\text{Mo}_6\}$ core is composed of two trimeric units which are corner-shared connected via a common O atom. Single crystals of **2** and **3** have been obtained at room temperature (SI). Single X-ray diffraction (Table S1 in the SI) and FT-IR spectroscopy (Figure S2 in the SI) analyses reveal that both materials contain the discrete β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ block (Mo_8) (Figure 1b), which is

Received: November 13, 2012

Published: January 8, 2013

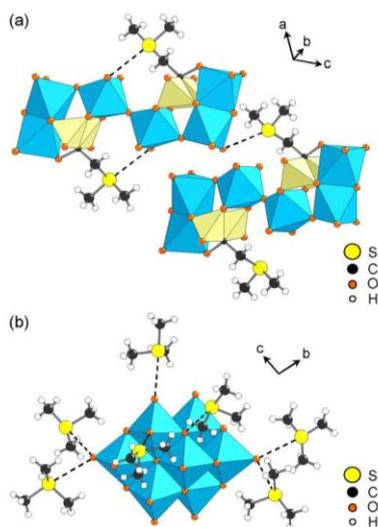


Figure 1. Mixed ball and stick and polyhedral representations of (a) the $\text{Mo}_6(\text{Sul})_2$ anions in **1** (yellow tetrahedra = PO_3C , blue octahedra = MoO_6), (b) the Mo_8 anion surrounded by the Me_3S^+ cations in **2** (blue octahedra = MoO_6). In **1** and **2**, the sulfonium groups develop electrostatic and van der Waals interactions with the POM units (the $\text{S}\cdots\text{O}$ interactions are represented as dotted lines).

built upon eight distorted edge-sharing $\{\text{MoO}_6\}$ octahedra.¹⁰ In **1** and **2**, both the sulfonium cations and the POM units strongly interact via electrostatic and van der Waals interactions. The sulfonium group adopts a trigonal pyramidal geometry with all C–S–C angles far smaller than 109° , due to the space at the S atom lone electron pair. Notably, the $\text{S}\cdots\text{O}$ distances are 3.22 and 3.33 Å in **1** (within inter and intramolecular interactions respectively), and in the range 2.77–3.30 Å in **2**, most of them being shorter than 3.32 Å that is the sum of the O and S atom van der Waals radii.¹¹ Such interactions between the positively charged sulfonium S and electron rich O atoms are commonly observed in protein structures.¹² The supramolecular 3D-network of **3** is built upon Mo_8 blocks, NH_4^+ and HDEA^+ cations which connect the POMs via strong N–H \cdots O interactions (Figure S3 in the SI).

The solid-state photochromic properties of the aforementioned compounds have been investigated in ambient conditions by diffuse reflectance spectroscopy. White microcrystalline powders of **1**, **2**, and **3** exhibit optical gaps of 356 nm (3.48 eV), 333 nm (3.72 eV) and 344 nm (3.60 eV), respectively (Figure S4 in the SI). Under UV excitation at 365 nm (3.4 eV), the color of **1** gradually shifts to purplish-red with a high coloration contrast (Figure 2a), in agreement with the growth of a broad absorption band in the visible ($\lambda_{\text{max}} = 508$ nm). This latter is quite comparable with those of other photochromic $\text{Mo}_6(\text{BP})_2$ once irradiated,^{8b} confirming that the nature of the POM core dictates the photogenerated hue.^{3b} Under similar UV exposure, **2** develops a light grayish-brown color (Figure 2b) (two broad absorption bands at $\lambda_{\text{max}} = 454$ and 559 nm). The color change of **2** is clearly noticeable even if it is less pronounced than in **1**. By comparison, **3** develops a very poor photoresponse. Its color shifts to pale gray ($\lambda_{\text{max}} = 454$ nm) (Figure S5 in the SI) with a low coloration contrast (the color change is weakly detectable with naked eyes only after 90 min).

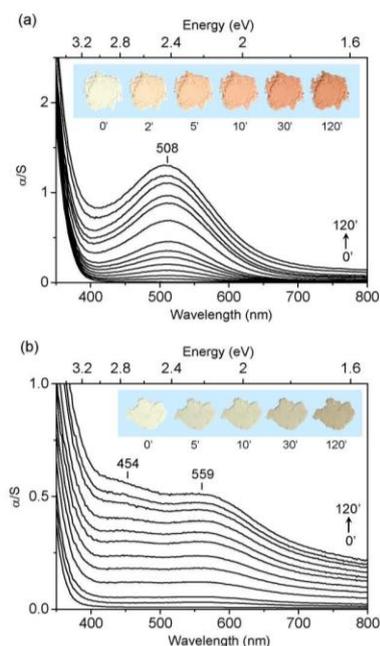


Figure 2. (a) Evolution of the photogenerated absorption in **1** after 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12.5, 20, 30, 40, 50, 90, and 120 min of UV irradiation (365 nm). Inset: Photographs of powder of **1** at different UV irradiation time (in min). (b) Evolution of the photogenerated absorption in **2** after 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 100, and 120 min of UV irradiation (365 nm). Inset: Photographs of powder of **2** at different 365 nm UV irradiation time (in min).

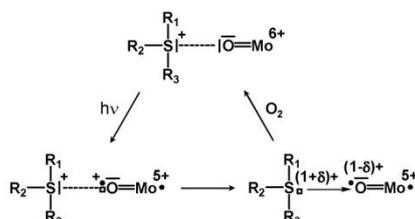
The color changes in **1** and **2** are due to the photoreduction of the POMs. The formation of reduced metallic centers can be well evidenced by EPR spectroscopy. The spectra of **1** and **2** recorded after UV irradiation are characteristic of the signatures of materials incorporating $4d^{196}\text{Mo}^{5+}$ ions ($S = 1/2$; $I = 0$),¹³ with g -values of $g_1 = 1.924$, $g_2 = 1.916$, and $g_3 = 1.887$ for **1** and $g_1 = 1.937$, $g_2 = 1.922$, and $g_3 = 1.880$ for **2** (Figure S6 in the SI). The coloration kinetics of **1**, **2** and **3** have been quantified by analyzing their reflectance values versus the irradiation time ($R(t)$). Details of the coloration kinetic parameters are given in Table S2 in the SI. In OAC/POM systems, the decrease of $R^{\lambda_{\text{max}}}(t)$ (i.e., the reflectance at the wavelength of the maximum absorption in the visible) with the irradiation time is correlated to the decrease of the concentration of reducible Mo^{6+} cations, according to a pseudo second order kinetic law.^{4a} It is worth noting the similar kinetic law for **1** and **2** (see SI for the detailed coloration kinetic model). The $R^{508}(t)$ vs t curve relative to **1** is perfectly fitted as $[R^{508}(t) - R^{508}(\infty)]^{-1} = At + B$ (Figure S7 in the SI), and the coloration rate constant is directly proportional to the slope of this linear curve. **1** shows a fast photoresponse ($t_{1/2} = 4.84$ min), and it competes with the faster photochromic $\text{Mo}_6(\text{BP})_2$ materials^{8b} (the coloration rate constant ratio k_1/k_i is in the range 6.3–0.6) (Table S3 in the SI). **2** shows a coloration rates slower than **1** ($t_{1/2} = 30$ min), however, its coloration change is much faster than that of **3** ($t_{1/2} = 125$ min; and $k_2/k_3 = 4$) (Figure S8 in the SI), proving that the photoreduction of the Mo_8 unit is more efficient in **2** than in **3**. The slow photochromic effects in **2** and **3** can be attributed to the high difficulty to reduce the Mo_8 anion.^{2a}

1 and **2** show reversible color change effects. The bleaching of both materials once irradiated occurs in air and at room

temperature (Figure S9 in the SI), and the fading process is slower than the coloration one (typically, for UV irradiation duration of 2 h which corresponds to a photoreduction degree $Y(t)$ of about 96 and 80% in **1** and **2**, respectively (Figure S10 in the SI), the color of the samples totally disappears after 3 h). Similarly as observed for OAC/POM systems,^{3a,4b} the bleaching of **1** and **2** is correlated to the back oxidation of the Mo^{5+} cations by O_2 in ambient conditions (no color change occurs when **1** and **2** are kept in O_2 free atmosphere). The fading process is strongly accelerated by keeping the samples under moderate heating at 50 °C (the purple coloration of **1** disappears after a few minutes). To date, for **1** and **2**, about 15 coloration/fading cycles at room temperature as well as at 50 °C can be performed without detecting any fatigue resistance with naked eyes.

Considering all these results, the photochromic effect in **1** and **2** could arise according to the mechanism proposed in Scheme 1. The UV excitation induces an electron transfer into

Scheme 1. Proposed Mechanism of Photocoloration in 1 and 2 Involving an Electron Transfer from the Sulfonium Cation Towards the Adjacent POM^a



^aThe mechanism depicted here implies a Mo=O terminal O atom, but it can be quite transposable to the bridging O atoms.

the POM from an oxo ligand to an adjacent Mo^{6+} site. Then, the excited electron should be trapped onto the Mo atom, while concomitantly, the S atom lone electron pair of a sulfonium group should be strongly polarized toward the POM to stabilize the electron-deficient O atom. Consequently, the coloration should be due to the photoreduction of Mo^{6+} cations into Mo^{5+} ones and the photogenerated hole should partially move onto the S atom. The spatially segregated charge carrier allows maintaining the coloration after switching off the UV irradiation.

In conclusion, we have successfully highlighted that sulfonium polyoxometalates develop efficient solid-state photochromism in ambient conditions. Their UV-induced coloration can be modulated by playing with the nature of the POM unit. The photoreduction of the POM has been evidenced and the sulfonium cations (covalently grafted on the POM or not) act as electron donors, which stabilize the reduced Mo^{5+} centers. Importantly, compared to their OAC counterparts, the sulfonium/POM systems are more promising photoactive materials, because the electron transfers at the organic-inorganic interface do not require direct H-bonding interactions between the POM and the organic moiety, and the $\text{S}\cdots\text{O}$ contacts seem more easily predictable. We are now embarked on a prospective research of new sulfonium/POM assemblies to consolidate the proposed coloration mechanism and to investigate the fading one. Notably, the influence of the nature of the sulfonium cations (size, alkyl side-chain length) on the coloration and fading kinetics is under study.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

X-ray crystallographic data of **2** and **3** in CIF format, experimental procedures, single-crystal X-ray diffraction data of **2** and **3**, FT-IR, EPR, and UV-vis spectra, and complementary detailed coloration kinetic models. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Fax: (+33)240-373-995 (R.D.); (+33)139-254-381 (P.M.). E-mail: remi.dessapt@cnrs-immn.fr (R.D.); mialane@chimie.uvsq.fr (P.M.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the CNRS, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, the "TGE Réseau National de RPE Interdisciplinaire", Grant FR-CNRS 3443, and the ANR-11-BS07-011-01 BIOOPOM.

■ REFERENCES

- (a) Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716. (b) Ohkoshi, S.-I.; Tsunobuchi, Y.; Matsuda, T.; Hashimoto, K.; Namai, A.; Hakoe, K.; Tokoro, H. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 539–545. (c) Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 672–687. (d) Wang, M.-S.; Xu, G.; Zhang, Z.-J.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 361–376.
- (a) Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: New York, 1983. (b) Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121. (c) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048. (d) Kortz, U.; Müller, A.; Salgeren, J. V.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2315–2327. (e) Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–111.
- (a) Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–325. (b) Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2824–2835. (c) He, T.; Yao, J. *Prog. Mater. Sci.* **2006**, *51*, 810–879.
- (a) Dessapt, R.; Collet, M.; Coué, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 574–580. (b) Dessapt, R.; Gabard, M.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8790–8796.
- Fang, R.-Q.; Zhang, X.-M.; Wu, H.-S.; Ng, S. W. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m359–m361.
- Bujoli-Doeuff, M.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 142–149.
- Compain, J.-D.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Dolbecq, A.; Oms, O.; Sécheresse, F.; Marrot, J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7733–7735.
- (a) Sergienko, V. S. *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 723–753. (b) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2291–2302.
- El Moll, H.; Zhu, W.; Oldfield, E.; Marleny Rodriguez Albelo, L.; Mialane, P.; Marrot, J.; Vila, N.; Mbomekallé, I. M.; Rivière, E.; Duboc, C.; Dolbecq, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7921–7931.
- Hubbard, D. J.; Johnston, A. R.; Sanchez Casalongue, H.; Narducci Sarjeant, A. N.; Norquist, A. J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8518–8525.
- Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- Markham, G. D.; Norrby, P.-O.; Bock, C. W. *Biochemistry* **2002**, *41*, 7636–7646.
- Baffert, C.; Boas, J. F.; Bond, A. M.; Kögerler, P.; Long, D.-L.; Pilbrow, J. R.; Cronin, L. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 8472–8483.

Chapitre III :

Nouveaux matériaux hybrides photochromes mettant en jeu des molécules organiques photoactives :

Dans ce chapitre, de nouveaux matériaux hybrides photochromes obtenus par association de polyoxométallates avec des molécules organiques intrinsèquement photo-actives ont été développés. Dans la première partie du chapitre, l'assemblage supramoléculaire de polyoxomolybdates avec des spiropyranes cationiques (SP^+) permet d'obtenir sept nouveaux composés. Ces deux matériaux ont été caractérisés structurellement par diffraction des rayons X sur monocristaux et spectroscopie FT-IR, leurs propriétés optiques ont été déterminées par spectroscopie de réflexion diffuse (UV-Vis). Les sept nouveaux assemblages Mo-POMs/ SP^+ présentent des performances photochromiques améliorées à l'état solide qui varient avec la nature du Mo-POM et le design des réseaux hybrides. La corrélation structure/propriété a également été mise en évidence. Parallèlement, de nouveaux matériaux photochromes à l'état solide issus du greffage covalent de dérivés spiro sur des polyoxométallates ont été élaborés. Les performances photochromiques de ces nouveaux systèmes ont été étudiées. Cette dernière étude a donné lieu à deux publications, les articles sont donnés à la fin de ce chapitre.

I] Généralités sur le stockage optique de l'information :

1) Contexte :

Dans notre société moderne, la généralisation de l'information implique une forte demande de stockage de données. En effet, préserver les connaissances pour les générations futures est un enjeu majeur et la capacité à stocker de l'information constitue un aspect important du développement humain. De plus, les données numériques générées ont souvent besoin d'être stockées sur un support nomade afin d'être retransmises. Pour cela, le stockage externalisé et mobile consistant en un archivage d'informations indépendamment de toute source d'énergie pour ensuite y accéder à tout instant a été visé. Depuis plus de cinquante ans, de nombreux travaux ont été menés afin de répondre au défi scientifique et technologique que pose le développement des capacités de stockage de l'information. Je passerai rapidement en revue, ci-dessous, les différents développements technologiques dans le domaine du stockage, en me concentrant sur le stockage optique de l'information.

Ce fut IBM qui inventa, en 1956, le premier disque dur capable de stocker l'information de manière fixe. L'IBM RAMAC 350 est composé d'une unité de mémoire à disques magnétiques et est constitué de 50 disques de 24 pouces de diamètre (61 cm). La capacité totale de ce disque dur est de cinq millions de caractères. Toutefois aucun transport de l'information n'est permis avec ce support. Puis, à partir de 1969, IBM, Sony, Mitsubishi et Hitachi développèrent des supports amovibles qui permettent d'enregistrer et d'effacer des données : les disquettes. Une disquette est composée d'un fin disque de plastique souple sur lequel est déposé un substrat magnétique pouvant stocker l'information. La disquette la plus connue aujourd'hui présente un format de 3,5 pouces (9 cm) et une capacité maximale de 1,44 Mo. D'autres disquettes de dimensions 8 pouces et 5,25 pouces, avec des capacités variables, ont aussi été développées. Malgré la taille avantageuse de la disquette qui permet un transport simplifié, ces disquettes offrent une capacité de stockage très limitée et ne permettent pas de stockage à long terme. C'est la principale raison pour laquelle les disquettes ne sont plus utilisées aujourd'hui.

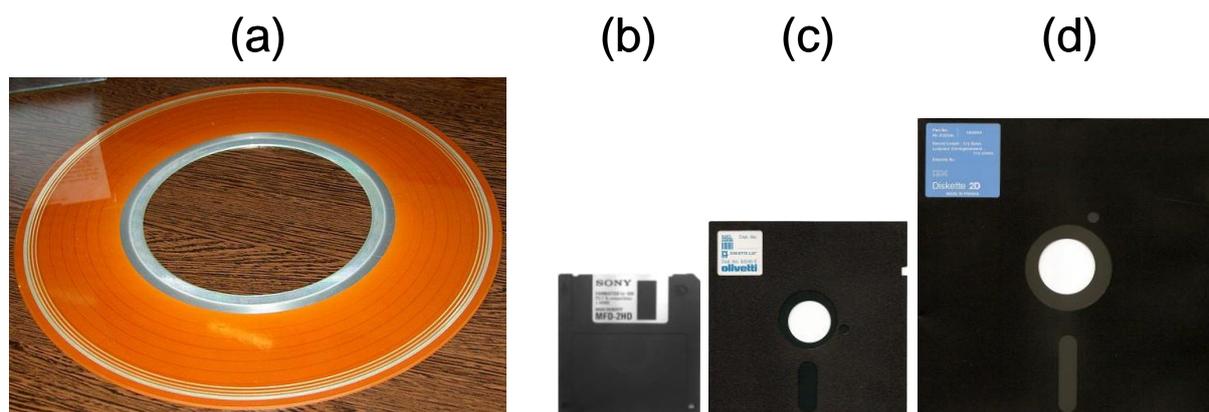


Figure 55. Photographies (a) d'un disque magnétique contenu dans l'IBM RAMAC 350, (b) d'une disquette 3,5 pouces (1,44 Mo), (c) d'une disquette de 5,25 pouces (1,2 Mo) et (d) d'une disquette 8 pouces (80 ko)

Notre société produit de plus en plus d'informations qui nécessitent d'être archivées à long terme. L'augmentation des exigences des capacités de stockage de l'information couplée au besoin de pérennité du stockage imposent la recherche de nouveaux supports et de nouvelles techniques permettant de répondre à cette évolution. Afin de répondre à ce défi, les capacités de stockage ont été optimisées grâce à l'élaboration de nouvelles générations de supports de stockage. Toutefois, seul le stockage optique de l'information nous intéresse ici.

2) Le stockage optique :

Le stockage optique consiste à enregistrer et lire des données numériques sur un support amovible à travers un procédé optique. En général, le support qui permet d'archiver des données est un disque optique. Un disque optique est un disque plat circulaire de 12 cm de diamètre offrant une grande capacité de stockage et une durée de conservation des données importante ce qui en fait une « mémoire de masse ». Les disques optiques, bien connus dans la vie courante, sont les disques compacts (CD), les disques numériques polyvalents (DVD), et les disques Blu-ray. Nous décrivons ici brièvement les techniques d'écriture et de lecture de ces systèmes, puis les trois disques optiques traditionnels.

Durant l'enregistrement de données numériques sur un disque optique, un faisceau laser, de puissance 250 mW, vient frapper par impulsion la surface de la couche enregistrable qui devient ponctuellement opaque, modifiant ainsi ses propriétés optiques. Chaque point opacifié correspond à un alvéole, codant ainsi l'information. Lors de la lecture des informations, le disque optique est lu par la même diode laser, mais de moindre puissance

avec $P = 50$ mW. La tête de lecture mesure les variations du faisceau laser réfléchi grâce à une photodiode et reconstitue les signaux en bits numériques binaires. Lorsque le matériau photosensible est transparent, le faisceau laser se réfléchit sur la surface métallique sans atténuation et le capteur détecte l'intensité initiale du faisceau, la valeur binaire 0 correspond donc à cet état transparent de la molécule photosensible. Par opposition, quand le faisceau passe sur un alvéole, l'intensité du faisceau réfléchi est donc réduite produisant ainsi une interférence et la valeur binaire 1 est attribuée à l'état opaque du matériau photosensible. Notons que lors de la gravure, le rayon laser peut surchauffer localement le disque, induisant une possible décomposition du colorant organique et une légère déformation de la couche réfléchissante.

Le diamètre de la tache d'écriture engendrée par le faisceau laser est directement proportionnel à la longueur d'onde émise. Par conséquent, plus la longueur d'onde du faisceau incident est petite, moins l'alvéole est large et plus l'écart entre les pistes de gravure sont réduites, augmentant ainsi la capacité de stockage d'informations. Dans le cas d'un CD, l'inscription d'information et la lecture nécessitent un faisceau laser infrarouge de longueur d'onde $\lambda = 780$ nm permettant un espace entre chaque piste de $1,6 \mu\text{m}$. L'inscription et la lecture d'un DVD nécessitent une diode rouge de longueur d'onde $\lambda = 635 - 650$ nm, ce qui permet un écart entre chaque piste de 740 nm et une capacité de stockage améliorée par rapport au CD. Le disque Blu-ray exploite un rayon laser bleu-violet de longueur d'onde $\lambda = 405$ nm, il possède par conséquent des pistes de gravure encore plus petites et rapprochées, avec un écart de 320 nm, entraînant une capacité de stockage amplifiée.

En 1982, Philips et Sony commercialisent le tout premier disque optique capable de stocker des données numériques : le disque compact, plus communément appelé CD (de l'anglais Compact Disk). Un CD inscriptible est composé d'une superposition de plusieurs couches. Un substrat de polycarbonate de $1,2$ mm d'épaisseur est recouvert d'une couche de colorant organique photosensible (dye) constituant la couche enregistrable dans laquelle l'information à stocker peut être contenue. Sur cette couche enregistrable est déposée une fine couche métallique réfléchissante de 60 nm d'épaisseur. Cette dernière est protégée de l'oxydation par un film de laque anti-UV en acrylique. Sur le dessus du disque, une couche supplémentaire en polymère servant d'étiquette est déposée. Le CD permet de stocker environ 700 Mo de données numériques.

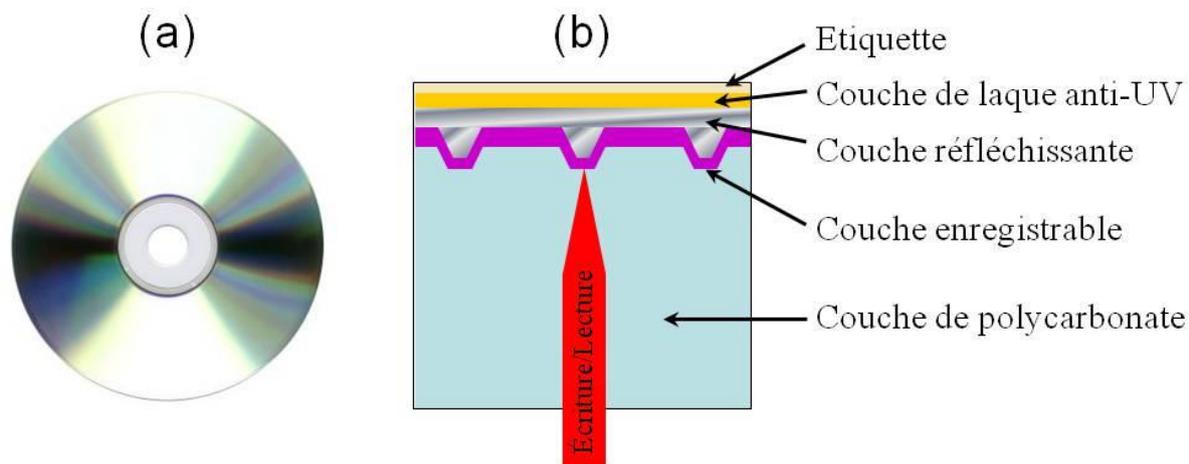


Figure 56. (a) Photographie et (b) schéma représentant la coupe transversale d'un CD

En 1995, le disque numérique polyvalent, officiellement DVD (Digital Versatile Disc), est conçu. Le DVD exploite un support semblable à celui du CD. Toutefois, un DVD inscriptible présente une capacité de stockage bien supérieure à celle d'un CD inscriptible. En effet, le DVD classique permet de stocker de 4,7 Go de données. Le DVD est donc bien plus souvent choisi et utilisé pour la sauvegarde de données. Un DVD inscriptible est composé d'un substrat actif de polycarbonate de 0,6 mm d'épaisseur recouvert de la couche enregistrable. La couche d'enregistrement des DVD inscriptibles n'est pas un colorant organique, mais un matériau inorganique à changement de phase. Le réarrangement structural du matériau, passant d'une phase cristalline à amorphe induit un changement significatif dans ses propriétés optiques et électroniques. Le matériau généralement utilisé est un alliage métallique, le plus souvent du GeSbTe. Une couche métallique réfléchissante de 100 nm d'épaisseur est déposée sur la couche enregistrable. La couche métallique est ensuite collée grâce à un film de colle d'environ 50 nm d'épaisseur à une couche de substrat passif de polycarbonate de 0,6 mm d'épaisseur. Sur le dessus du disque optique, la couche en polymère servant d'étiquette est finalement déposée.

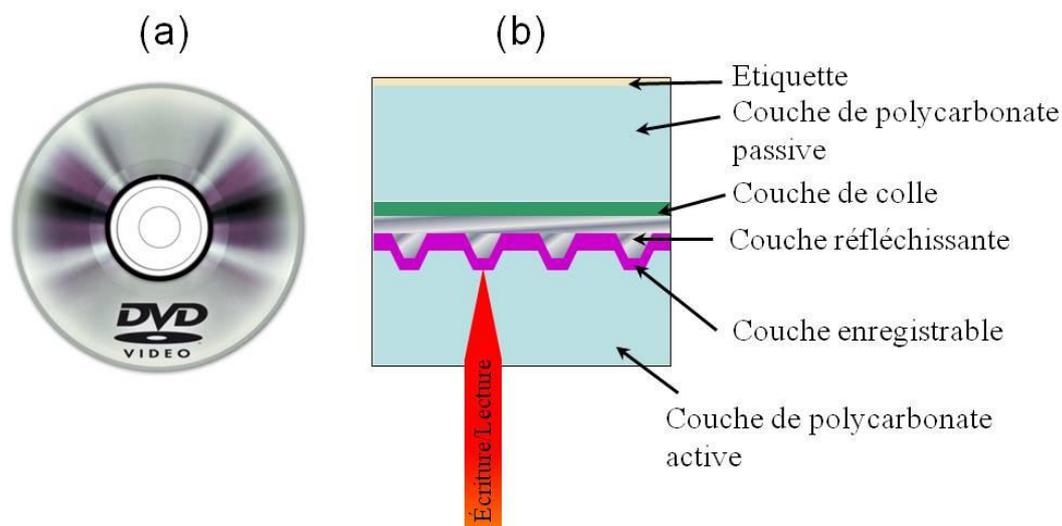


Figure 57. (a) Photographie et (b) schéma représentant la coupe transversale d'un DVD

L'année 2009 voit la diffusion commerciale des disques Blu-ray qui permettent d'atteindre une capacité de stockage de 25 Go. Un disque Blu-ray inscriptible est composé d'une couche optique de 0,1 mm servant à protéger la couche enregistrable. La couche d'enregistrement des Blu-ray inscriptibles peut être composée soit d'un colorant organique, soit d'un matériau inorganique à changement de phase. La couche enregistrable est ensuite recouverte de l'habituelle couche métallique réfléchissante. Puis, une couche de substrat de polycarbonate de 1,1 mm d'épaisseur est déposée sur la couche métallique. Enfin, la couche en polymère servant d'étiquette est déposée sur le dessus du disque optique.

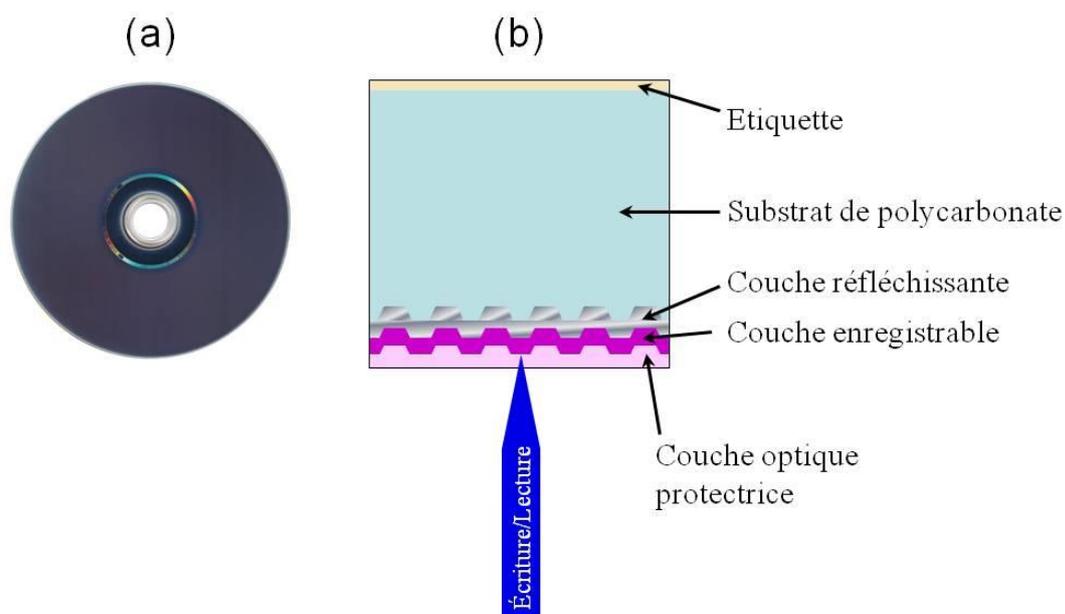


Figure 58. (a) Photographie et (b) schéma représentant la coupe transversale d'un disque Blu-ray

Notons que lors de la fabrication de tous les disques optiques, le substrat de polycarbonate est moulé afin de former un sillon unique concentrique enroulé en spirale de plusieurs kilomètres de long. Ce sillon correspondant à la piste de gravure et de lecture des données numériques commence au centre du disque pour se terminer en périphérie.

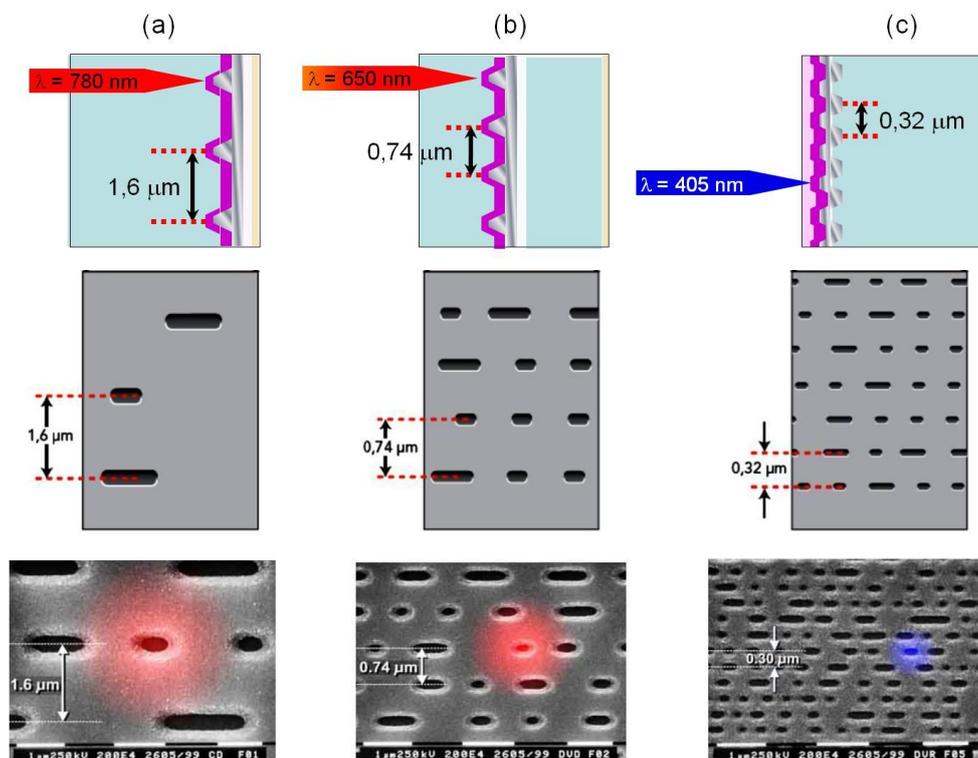


Figure 59. De haut en bas : Schémas représentant la coupe transversale des disques optiques, Schémas de la surface des disques optiques, Imagerie MEB de la surface des disques optiques pour (a) un CD, (b) un DVD et (c) un disque Blu-ray

Depuis la création du premier disque optique, il y a un peu plus d'une trentaine d'années, les capacités de stockage des disques optiques n'ont cessé d'augmenter. Les progrès techniques ont permis d'augmenter le nombre de couches enregistrables et de graver des données numériques sur les deux faces du disque optique. Les CDs, DVDs et disques Blu-ray sont donc devenus des supports de stockage de données pouvant contenir au maximum deux couches par face permettant ainsi, par exemple, au DVD de passer d'une capacité de stockage de données de 4,7 à 17 Go. Toutefois, les performances actuelles de ces supports de stockage sont arrivées à une limite. Pour surmonter cette limite en capacité de stockage, il faudrait élaborer une nouvelle génération de supports de stockage optique dont l'inscription de l'information survient, non plus à la surface, mais dans le volume de la couche enregistrable. Ce stockage de données en trois dimensions¹ (3D) peut entraîner par conséquent une augmentation significative de la capacité de stockage.

3) Le stockage optique de l'information 3D :

Le stockage de données optique 3D est une forme de stockage de données dans laquelle les informations peuvent être enregistrées dans tout le volume du support et sont définies par leurs coordonnées x, y et z. Les premiers travaux développant une inscription en volume bit par bit ont été réalisés par Rentzepis et Parthenopoulos dès 1989². Ils ont montré que des disques optiques classiques à base de molécules organiques photochromes dispersées dans un polymère pouvaient conduire à un stockage de données en trois dimensions lorsque ce phénomène de photochromisme est produit par un processus d'absorption à deux photons. Ce phénomène d'absorption à deux photons (ADP) fut découvert en 1931 par Maria Goeppert-Mayer³ et correspond à l'absorption simultanée de deux photons, de fréquences identiques ou différentes, dans le but d'exciter un matériau, voir Figure 60b. La différence d'énergie entre les deux états (fondamental et excité) étant égale à la somme des énergies des deux photons. Les processus d'absorption à un photon et deux photons sont illustrés dans la Figure 60. Dans le cas d'une absorption à un photon, le faisceau laser est diffusé dans toute l'épaisseur de l'échantillon, développant un cône d'illumination (Figure 60c), contrairement à une absorption à deux photons où le faisceau laser est confiné en profondeur en un spot (Figure 60d). Ce processus d'absorption à deux photons permet donc l'excitation très localisée du matériau en profondeur, c'est pourquoi cette technique est avantageuse pour du stockage optique de données en 3D.

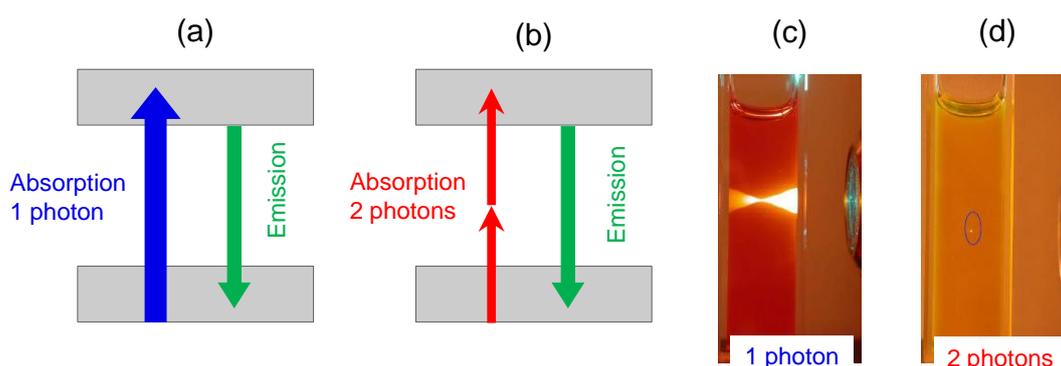


Figure 60. Schémas des absorptions (a) à un photon et (b) à deux photons. Photographies⁴ de l'effet (c) d'une absorption à un photon et (d) d'une absorption à deux photons

Le support de stockage de données optique 3D est un disque optique semblable à un disque 2D. Le disque 3D est obtenu par dépôt du matériau photosensible sur un support rigide et transparent dans le domaine des longueurs d'onde de travail. Le disque 3D contient

plusieurs couches d'informations en spirales empilées, chacune à une profondeur différente. La capacité de la mémoire 3D est donc liée au volume physique de la couche enregistrable. Lors de l'écriture, l'énergie du faisceau laser absorbée provoque un changement photochimique du matériau afin de stocker les données sous forme binaire dans les trois dimensions. Divers matériaux photosensibles tels que les photopolymères, les matériaux photo-réfractifs⁵ et les matériaux photochromes⁶ sont des matériaux prometteurs pour le stockage de données 3D. L'enregistrement et la lecture optique des données sont obtenus en focalisant le faisceau laser dans le milieu en un point, à une profondeur correspondant à la couche d'enregistrement. Pour atteindre la couche souhaitée, le rayonnement laser doit parfois traverser d'autres couches adjacentes où des données sont déjà enregistrées sans les corrompre ou les effacer. A cet effet, l'écriture et la lecture de données 3D reposent sur des processus d'optique linéaire et non-linéaire. A ce jour, aucun produit n'est commercialisé bien que la technologie se développe activement, d'importants travaux concernant la résolution des problèmes optiques sont encore en cours de réalisation.

Depuis que Rentzepis⁷ a mis en évidence que des molécules organiques photochromes peuvent conduire à des applications potentielles pour le stockage de données optique 3D réinscriptible, les spiropyranes ont fait l'objet de recherches intensives. L'idée d'utiliser des matériaux photochromes pour le stockage optique, en particulier les matériaux à commutation optique, attire une attention considérable en raison de leurs propriétés photo-physiques modulables et exploitables dans de nombreuses applications optiques non linéaires. L'utilisation de matériaux photochromes serait donc une solution intéressante pour le stockage optique de l'information 3D. Les matériaux photochromes utilisés pour le stockage optique doivent toutefois répondre à certaines spécificités. En effet, ils doivent à priori : être cristallins, présenter une bonne résistance à la température et posséder une densité suffisante en photo-commutateur. De plus, pour une application en stockage optique de l'information 3D, ces matériaux doivent respecter quelques critères spécifiques tels que : des vitesses de photo-commutation rapides, une bonne stabilité thermique des deux états, une bonne réversibilité et une haute résistance à la fatigue pendant les cycles de coloration et de décoloration. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce chapitre de thèse consiste en l'étude des changements électroniques photo-induits de matériaux photochromes cristallins pour une éventuelle application en stockage optique de l'information 3D. Dans le chapitre précédent, le photochromisme de nombreux systèmes photochromes hybrides organique-inorganique ont été présentés, en particulier les assemblages ioniques Mo-POM/COA ou Mo-POM/Sulf. Il a

aussi été montré qu'afin d'améliorer les propriétés optiques de matériaux hybrides organique-inorganique à base de Mo-POMs, deux autres stratégies sont mises en œuvre : greffer de manière covalente la composante organique sur l'entité inorganique afin de la fixer spatialement, ou encore augmenter la dimensionnalité de la composante inorganique afin de diminuer le degré de liberté de la composante organique. Toutefois, une nouvelle stratégie consiste à associer une ou plusieurs molécules organiques intrinsèquement photochromes à une entité Mo-POM⁸. Les molécules organiques photochromes sont ainsi couplées à la partie inorganique soit par assemblage ionique, soit par greffage covalent. Dans ce chapitre, le but de mes travaux de thèse consiste en l'élaboration et l'étude d'une nouvelle famille d'assemblages ioniques supramoléculaires contenant des molécules spiropyrane associés à des Mo-POMs. Une synergie est possible entre les deux composantes et les propriétés photochromiques résultantes peuvent ainsi être améliorées.

A ce jour, un seul matériau hybride supramoléculaire cristallisé est recensé dans la littérature⁹, le composé est de type $(SP)_3[PM_{12}O_{40}]$ ($M = W, Mo$). Ce composé a été obtenu en combinant le polyanion de Keggin $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ bien connu avec un spiropyrane cationique (SP^+). L'anion de Keggin est composé de douze octaèdres $[MoO_6]$ condensés autour d'un tétraèdre central $[PO_4]$ et les cations SP^+ s'arrangent autour du Mo-POM. Si le photochromisme des spiropyranes a largement été étudié et est efficace en phase liquide, leur changement de coloration est très faible, voire totalement annihilé, à l'état solide. Les changements de couleur à l'état cristallin des composés $(SP)_3[PM_{12}O_{40}]$ sont très faibles, avec un mauvais contraste de photo-coloration en raison d'une coloration intrinsèque prononcée de l'échantillon pulvérulent avant irradiation UV. Cette coloration ne découle pas de l'addition des couleurs des deux composantes organiques et inorganiques prises séparément mais résulte d'une synergie entre ces deux composantes. Dans la suite du chapitre, d'autres assemblages supramoléculaires sont élaborés afin d'étudier l'influence de l'entité inorganique Mo-POM et de l'établissement du réseau hybride sur les propriétés optiques des assemblages Mo-POM/SP.

II] Elaboration de nouveaux assemblages supramoléculaires de cations spiropyranes photochromes avec des polyoxomolybdates à l'état solide :

L'assemblage ionique, effectué à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) au sein de l'équipe MIOPS, consiste en l'établissement d'une interaction faible entre un cation spiropyrane SP^+ et une entité hybride ou inorganique à base de Mo-POMs. Concernant les entités Mo-POMs, nous choisissons de travailler avec des clusters isolés, tels que l'anion β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ($E_g = 3,6$ eV)¹⁰, l'anion d'Anderson $[MMo_6(OH)_6O_{18}]^{3-}$ avec $M = Al$ ou Fe ($E_g = 3,6$ eV) et l'anion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ($E_g = 2,8$ eV)¹¹, voir Figure 61. En variant la nature du Mo-POM, le ratio Mo-POM/SP et la nature du solvant cristallisé, nous avons obtenu six nouveaux assemblages hybrides Mo-POM/SP stables à température ambiante : $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2CH_3CN$, $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2DMF$, $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2DMSO$, $(SP)_3(NH_4)[Mo_8O_{26}]$, $(SP)_2[Mo_6O_{19}] \cdot 0,5CH_3CN$ et $(SP)_2(H_3O)[M(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot H_2O \cdot 2CH_3CH_2OH$.

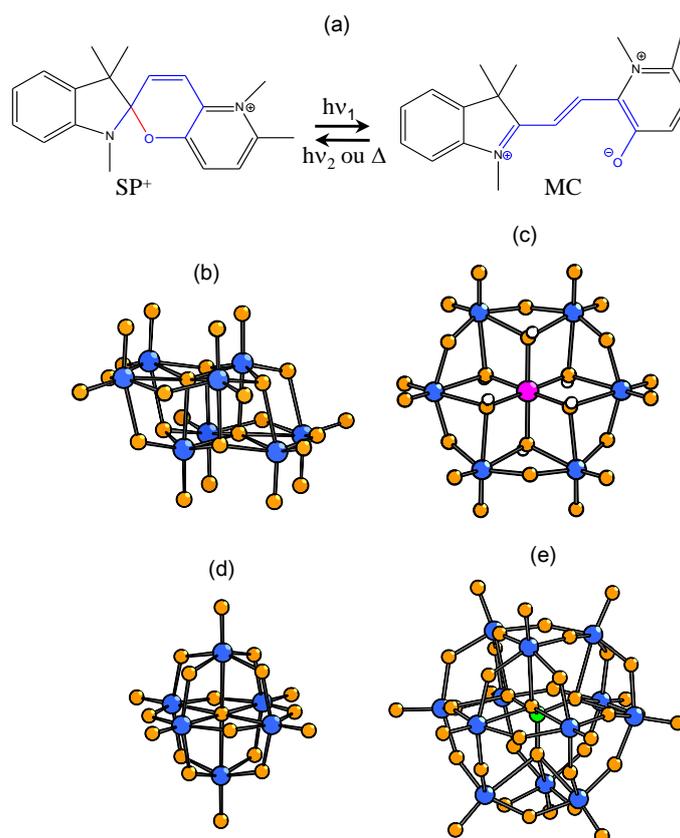


Figure 61. Mécanisme d'ouverture de cycle photo-induite du spiropyrane cationique SP^+ (a). Représentations en ball and stick de l'anion β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (b), l'anion d'Anderson $[M(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ avec $M = Al$ ou Fe (c), l'anion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ (d) et l'anion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (e). Les sphères bleues correspondent au molybdène, les oranges à l'oxygène, les blanches à l'hydrogène, la rose à l'aluminium ou au fer et la verte au phosphore

1) Synthèses :

Tous les matériaux ont été obtenus en conditions douces et à pression atmosphérique. Les produits chimiques commerciaux $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{DMA} \cdot \text{HCl}$ ont été achetés chez Sigma-Aldrich®. Le réactif commercial $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ provient de chez Fluka. Tous les réactifs commerciaux ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire. Les précurseurs $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$, $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ ¹² et SPNO_3 ⁹ ont été synthétisés selon des procédures déjà publiées. Je décris ci-dessous les conditions de synthèse des matériaux $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMSO}$, $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, $(\text{SP})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (avec $\text{M} = \text{Al}$ ou Fe) et $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ qui interviendront dans la suite de ce chapitre.

a) Synthèses des matériaux $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$ et $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMSO}$:

Les trois matériaux $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMF}$ et $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{DMSO}$ (notés par la suite **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$** , **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$** et **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMSO}$** , respectivement) ont une formule générale de type $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{Solv}$ (Solv étant l'abréviation pour solvant). Ces trois matériaux ont été obtenus en faisant réagir du $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ et du SPNO_3 en quantité stœchiométrique. Concernant le matériau **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$** , $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ et SPNO_3 sont dissous séparément dans de l'acétonitrile à température ambiante. La solution de SPNO_3 est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ sous agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide jaune-pâle. Le mélange est maintenu à 50°C pendant 2 h puis la poudre de **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$** a été isolée (rendement en Mo de 80 %). De plus, des monocristaux de **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$** sont obtenus par diffusion lente de l'éthanol dans le filtrat au bout de quelques jours à température ambiante. Dans le cas du **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$** , $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ et SPNO_3 sont dissous séparément dans du DMF, à température ambiante. Les deux solutions sont ensuite mélangées goutte à goutte sous agitation vigoureuse dans le but de précipiter un solide jaune-brun de **$\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$** . Le mélange est ensuite agité à 50°C pendant 2 h puis la poudre est isolée (rendement en Mo de 78 %). En outre, des monocristaux ont également été obtenus par diffusion lente d'éthanol dans le filtrat, après quelques jours à température

ambiante. Pour $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$, $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ et SPNO_3 sont dissous séparément dans du DMSO, à température ambiante. Les deux solutions sont ensuite mélangées ensemble goutte à goutte sous agitation vigoureuse. La solution rouge orangée résultante a été maintenue à 50°C pendant 1 h puis le solide a été isolé (rendement en Mo de 72 %). Par ailleurs, des monocristaux de $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ ont été obtenus par diffusion lente de l'éthanol dans le filtrat, après quelques jours à température ambiante.

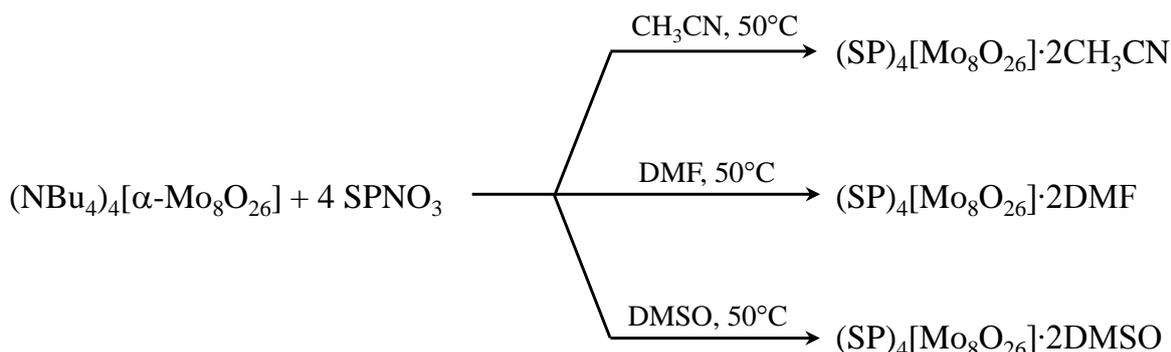


Figure 62. Bilan réactionnel illustrant les synthèses des trois matériaux $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{Solv}$, $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{DMF}, \text{DMSO}$

b) Synthèse du matériau $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$:

Le matériau $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (noté SP_3Mo_8 dans la suite du chapitre) a été synthétisé à partir de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de SPNO_3 . Tout d'abord le SPNO_3 est dissous dans de l'acétonitrile à température ambiante, puis le $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est ajouté. Sous agitation vigoureuse et à température ambiante, de l'eau est ensuite ajoutée au mélange avec un rapport $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 5:3, conduisant ainsi à la précipitation d'un solide jaune orangé. La suspension est agitée pendant 2 h puis la poudre de SP_3Mo_8 est isolée (rendement en Mo de 72 %). Malgré nos tentatives de recristallisation pour isoler des monocristaux, seule la poudre de SP_3Mo_8 a été obtenue. Par ailleurs, la dissolution de la poudre dans des solvants polaires tels que CH_3CN , DMF ou DMSO , conduit systématiquement à la cristallisation des sels $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{Solv}$ correspondants.

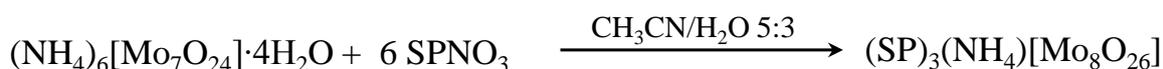


Figure 63. Bilan réactionnel de la synthèse du $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$

c) Synthèses des matériaux $(SP)_2(H_3O)[M(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot H_2O \cdot 2CH_3CH_2OH$, $M = Fe$ ou Al :

Deux nouveaux matériaux, de formule générale $(SP)_2(H_3O)[M(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot H_2O \cdot 2CH_3CH_2OH$ (noté **SP₂MMo₆**, $M = Fe$ ou Al), ont été synthétisés à partir d'une réaction en deux étapes. La première étape consiste à obtenir le précurseur $((CH_3)_2NH_2)_3[M(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot H_2O$, noté **(HDMA)₃MMo₆** où $M = Fe$ ou Al et **HDMA⁺** est le cation diméthylammonium de formule $(CH_3)_2NH_2^+$. Ce précurseur est obtenu à partir de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $MCl_3 \cdot 6H_2O$ ($M = Fe, Al$) et $DMA \cdot HCl$ en solution aqueuse. Concernant la synthèse de **(HDMA)₃FeMo₆**, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ a été dissous dans de l'eau et la solution a été placée dans un bain de glace. Le pH est ajusté à 6 avec HCl 4M, puis $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ est ajouté et le pH est ensuite imposé à 2 avec HCl 4M. La solution incolore est agitée à basse température pendant 1 h puis $DMA \cdot HCl$ est ajouté, conduisant ainsi à la précipitation rapide d'un solide blanc. La poudre est finalement isolée (rendement en Mo de 93 %). Des monocristaux sont aussi obtenus selon la procédure qui suit. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ est dissous dans de l'eau puis la solution est placée dans un bain de glace. Le pH est ensuite ajusté à 6 avec HCl 4M. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ et $DMA \cdot HCl$ sont ajoutés et le pH est ajusté à 4 avec HCl 4M. La solution incolore est agitée pendant 3 h à température ambiante puis filtrée pour récupérer le filtrat. Des cristaux incolores ont été isolés à partir de ce filtrat au bout de quelques jours. Dans le cas de **(HDMA)₃AlMo₆**, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ a été dissous dans de l'eau et le pH est ajusté à 6 avec HCl 4M puis $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ est ajouté et le pH est stabilisé à 3 avec HCl 4M. La solution incolore est agitée à 50°C pendant 1 h, puis $DMA \cdot HCl$ est ajouté, conduisant aussi à la précipitation rapide d'un solide blanc. Le mélange est agité pendant 2 h puis la poudre de **(HDMA)₃AlMo₆** est isolée (rendement en Mo de 94%). Des monocristaux sont aussi obtenus, selon la procédure suivante. $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ a été dissous dans de l'eau et le pH est ajusté à 6 avec HCl 4M. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ a été ajouté et le pH a été ré-ajusté à 3 avec HCl 4M. $DMA \cdot HCl$ a été ajouté et le mélange est agité pendant 3 h puis filtré. Des cristaux incolores sont isolés à partir du filtrat au bout d'une semaine.

Lors de la seconde étape, le matériau **SP₂MMo₆** a été synthétisé à partir du précurseur hybride **(HDMA)₃MMo₆** avec trois équivalents de $SPNO_3$. **(HDMA)₃MMo₆** (avec $M = Fe, Al$) est dissous dans une solution aqueuse à pH 2. Parallèlement, le $SPNO_3$ est dissous dans de l'éthanol. La solution de $SPNO_3$ est ajoutée goutte à goutte dans la solution aqueuse et le pH est ajusté à 2,6 avec HCl 4M, conduisant à la précipitation d'un solide de **SP₂MMo₆**. Le mélange est maintenu à 50°C pendant une heure et la poudre est isolée (rendement en Mo de

60 % et 85 % pour SP_2AlMo_6 et SP_2FeMo_6 , respectivement). Des monocristaux de SP_2MMo_6 ont été obtenus avec succès par diffusion lente. Notons que malgré la charge « -3 » du Mo-POM, aucun matériau SP:MMo₆ avec un rapport 3:1 n'a jamais été obtenu, et ce même en utilisant un grand excès de SP.

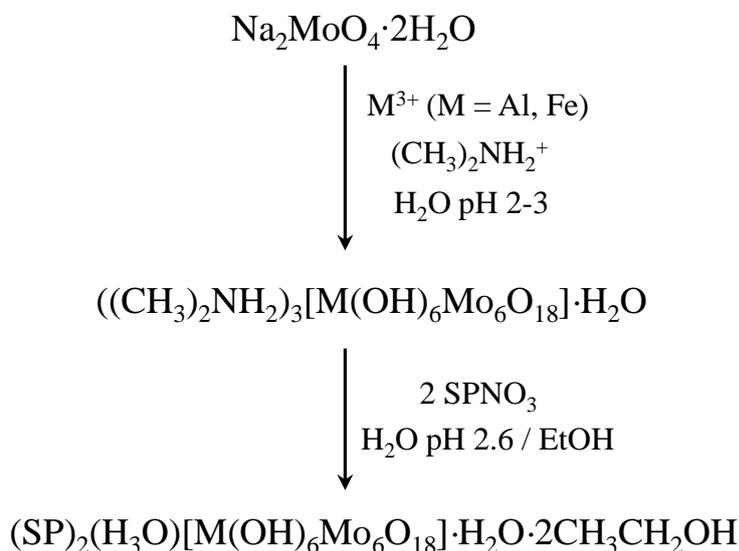


Figure 64. Bilan réactionnel de la synthèse du $(\text{SP})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{M}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, M = Fe, Al

d) Synthèse du matériau $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$:

La poudre du matériau $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$ (noté SP_2Mo_6) a été synthétisé à partir de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ et deux équivalents de SPNO_3 , dissous dans de l'acétonitrile. $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ et SPNO_3 sont dissous séparément dans de l'acétonitrile à température ambiante. La solution de SPNO_3 est ajoutée goutte à goutte à la solution de $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ sous une agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide brun de SP_2Mo_6 . La suspension a été agitée à 50°C pendant 1 h, puis la poudre est isolée (rendement en Mo de 60 %). Par ailleurs, des monocristaux orange-rouge ont été obtenus à température ambiante, par diffusion lente de l'éthanol dans le filtrat au bout de quelques jours.

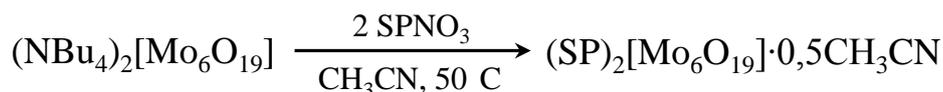


Figure 65. Bilan réactionnel de la synthèse du $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$

2) Caractérisation structurale des matériaux :

Les structures de tous les composés **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF**, **SP₄Mo₈·DMSO**, **SP₂AlMo₆**, **(HDMA)₃FeMo₆** et **SP₂Mo₆** ont été résolues à l'Institut Lavoisier de Versailles, grâce à la diffraction des rayons X sur monocristaux à température ambiante. Les résolutions ont été effectuées par des méthodes directes et affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme informatique SHELX-TL¹³. Les corrections d'absorption sont basées sur des réflexions multiples et d'équivalence de symétrie dans l'ensemble des données utilisant le programme SADABS¹⁴, basé sur la méthode de Blessing¹⁵.

a) Structures cristallines de (SP)₄[Mo₈O₂₆]·2CH₃CN, (SP)₄[Mo₈O₂₆]·2DMF et (SP)₄[Mo₈O₂₆]·2DMSO :

Les structures cristallines de **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF** et **SP₄Mo₈·DMSO** sont représentées dans la Figure 66. Les paramètres de mailles de ces trois composés sont recensés dans le Tableau 5. Ces trois composés contiennent l'anion inorganique β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ (voir Figure 61a) qui est composé de huit octaèdres [MoO₆] déformés et reliés uniquement par les arêtes. Les structures des trois matériaux, **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF** et **SP₄Mo₈·DMSO**, consistent en un réseau supramoléculaire de blocs β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ autour desquels les cations SP⁺ et les molécules de solvant sont assemblés. Au sein des trois matériaux, les trois composantes adoptent une disposition similaire, le positionnement des cations SP⁺ vis-à-vis des unités β-[Mo₈O₂₆]⁴⁻ restant quasi inchangé quelle que soit la nature du solvant. En effet, pour ces trois matériaux, l'interface organique-inorganique s'établit systématiquement de la même manière et les structures cristallines ne diffèrent que par la nature des molécules de solvant cristallisées.

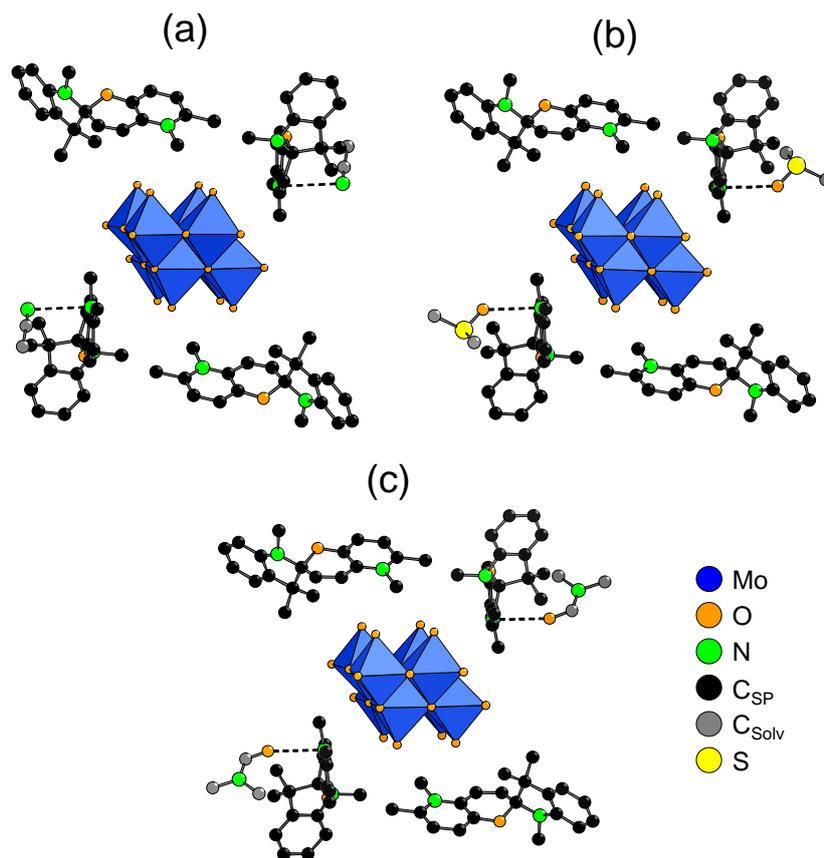


Figure 66. Représentation en polyèdres de coordination des structures des trois composés $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (a), $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ (b) et $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ (c), les octaèdres de molybdène $[\text{MoO}_6]$ sont en bleu, les cations spiropyranes et les molécules de solvant sont représentés en ball and stick, l'interaction entre les spiropyranes SP2 et les molécules de solvant sont en pointillé

Dans cette série de matériaux $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{Solv}$, l'entité $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ est entourée de deux cations SP^+ cristallographiquement indépendants (notés SP1 et SP2). Les groupements méthylpyridinium planaires des spiropyranes interagissent avec les faces oxygénées du POM, via des interactions électrostatiques et des interactions $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$. Toutefois, les cycles pyridinium et les faces oxygénées des entités $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ sont loin d'être alignés parallèlement. Par exemple pour $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, les angles dièdre sont de 34° et 41° , pour SP1 et SP2, respectivement, et les distances réticulaires sont également très longues (les distances $\text{N}^+\cdots\text{O}$ et $\text{C}\cdots\text{O}$ les plus courtes sont de 3,43 et 3,36 Å pour SP1, et de 3,77 et 3,83 Å pour SP2). Pour tous les composés $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{Solv}$, les distances $\text{N}^+\cdots\text{O}$ et $\text{C}\cdots\text{O}$ sont supérieures à la somme des rayons de Van der Waals des atomes concernés, et bien supérieures aux valeurs observées dans les autres sels Mo-POM à transfert de charge, détaillés plus loin. Afin de mieux comprendre les possibles variations des performances photochromiques de ces trois composés, il est important de connaître les différences structurales de ces matériaux. Les différences structurales de la série $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{Solv}$ sont

répertoriées dans le Tableau 4. La principale différence structurale concerne la variation du volume molaire qui augmente selon la tendance $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ ($V_{\text{mol}} = 1,426 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) < $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ ($V_{\text{mol}} = 1,436 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) < $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ($V_{\text{mol}} = 1,453 \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) et souligne que les composantes SP et $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ sont moins comprimées dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ que dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ et $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$. Notons que le volume du solvant n'interfère pas, car une molécule d'acétonitrile est plus petite qu'une molécule de DMSO et une molécule de DMF. Cette observation est en accord avec l'évolution des distances inter-planaires $\text{N}\cdots\text{O}$ et $\text{C}\cdots\text{O}$ entre SP1 et l'unité $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ qui sont plus grandes dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ que dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ et que dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$. En se concentrant dorénavant sur les cations SP^+ , toutes les longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{spiro}}\text{---O}$ sont comprises entre 1,48 et 1,52 Å dans cette série, et sont nettement plus longues que les longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{---O}$ normales. Les longueurs de liaison $\text{C}_{\text{spiro}}\text{---O}$ de SP1 sont comparables dans les trois composés (environ 1,48 Å). Toutefois, la distance $\text{C}_{\text{spiro}}\text{---O}$ de SP2 observée est beaucoup plus longue dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (1,52 Å) que dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ (1,47 Å) et dans $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ (1,46 Å). Par ailleurs, les molécules de solvant cristallisées interagissent avec l'atome d'azote du SP2, chargé positivement. Concernant le composé $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, l'atome d'azote de l'acétonitrile interagit faiblement avec l'azote chargé du spiropyrane du fait de la grande distance $\text{N}^+\cdots\text{N}_{\text{Solv}}$ de 3,22 Å. A l'inverse, les oxygènes du DMSO et du DMF interagissent fortement avec SP2 en raison des distances $\text{N}^+\cdots\text{O}_{\text{Solv}}$ courtes de 2,96 Å pour $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ et 2,93 Å pour $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$.

	$\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$		$\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$		$\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$	
$V_{\text{mol}} (\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$1,453 \cdot 10^{-3}$		$1,436 \cdot 10^{-3}$		$1,426 \cdot 10^{-3}$	
	<i>SP1</i>	<i>SP2</i>	<i>SP1</i>	<i>SP2</i>	<i>SP1</i>	<i>SP2</i>
d $\text{N}\cdots\text{O}$ (Å)	3,43	3,77	3,22	3,71	3,25	3,73
d $\text{C}\cdots\text{O}$ (Å)	3,36	3,83	3,20	3,77	3,23	3,81
d $\text{C}_{\text{spiro}}\text{---O}$ (Å)	1,49	1,52	1,48	1,46	1,48	1,47
d $\text{N}^+\cdots\text{N}_{\text{Solv}}$ (Å)	3,22					
d $\text{N}^+\cdots\text{O}_{\text{Solv}}$ (Å)			2,96		2,93	

Tableau 4. Tableau comparatif des volumes molaires et des distances significatives des trois composés $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ et $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$

b) Structures cristallines de $(SP)_2(H_3O)[M(OH)_6Mo_6O_{18}] \cdot H_2O \cdot 2CH_3CH_2OH$, $M = Fe$ ou Al :

Les structures cristallines de **SP₂MMo₆** et **(HDMA)₃MMo₆** sont représentées dans les Figure 67 et Figure 68. Les paramètres de mailles de ces deux composés sont recensés dans le Tableau 5. Ces deux matériaux contiennent l'anion d'Anderson $[MMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ ($M = Fe$ ou Al) qui est construit à partir de six octaèdres $[MoO_5(OH)]$ déformés et reliés par les arêtes pour former un anneau $[Mo_6O_{18}(OH)_6]$ encapsulant un cation M^{3+} (voir Figure 61b). Ce cation M^{3+} occupe un site octaédrique $[MO_6]$. Pour les matériaux **SP₂MMo₆**, dans le cas où le cation métallique est l'aluminium, l'unité asymétrique de **SP₂AlMo₆** est construite sur la moitié d'un anion $[AlMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$, un cation SP^+ , une molécule d'eau et une molécule d'éthanol. Compte tenu du rapport $SP^+:[MMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ de 2:1, une des deux molécules d'eau est protonée dans le sel afin de satisfaire l'équilibre des charges. Le proton supplémentaire n'a cependant pas été localisé lors de l'affinement structural. Par ailleurs, l'ensemble des cations SP^+ forme un réseau organique supramoléculaire qui délimite des canaux pseudo-cylindriques le long de l'axe a (voir Figure 67b). Ces canaux sont remplis par des anions d'Anderson $[AlMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ et des molécules de solvant qui sont connectées les unes aux autres pour former un ensemble en forme de chaîne grâce aux interactions de liaisons hydrogène (voir Figure 67a). De plus, les entités $[AlMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ adjacentes sont très proches, les distances $O \cdots O$ étant de 2,75 Å en raison de contacts $O-H \cdots O$ directs. Les groupements méthylpyridinium des cations SP^+ interagissent faiblement avec les faces oxygénées des entités $[AlMo_6O_{18}(OH)_6]^{3-}$ malgré la présence d'une zone de contact due à une faible valeur d'angle dièdre ($10,4^\circ$) et des distances inter-planaires courtes, les distances $N^+ \cdots O$ et $C \cdots O$ les plus courtes étant de 3,32 et 3,19 Å, respectivement. Pour finir, en comparant le diagramme de rayons X sur poudre expérimental du **SP₂FeMo₆** avec le diagramme de rayons X calculé à partir de la structure résolue à l'aide des données de diffraction des rayons X sur monocristal de **SP₂AlMo₆**, nous observons que les deux composés **SP₂MMo₆** sont isostructuraux (voir Figure 69a).

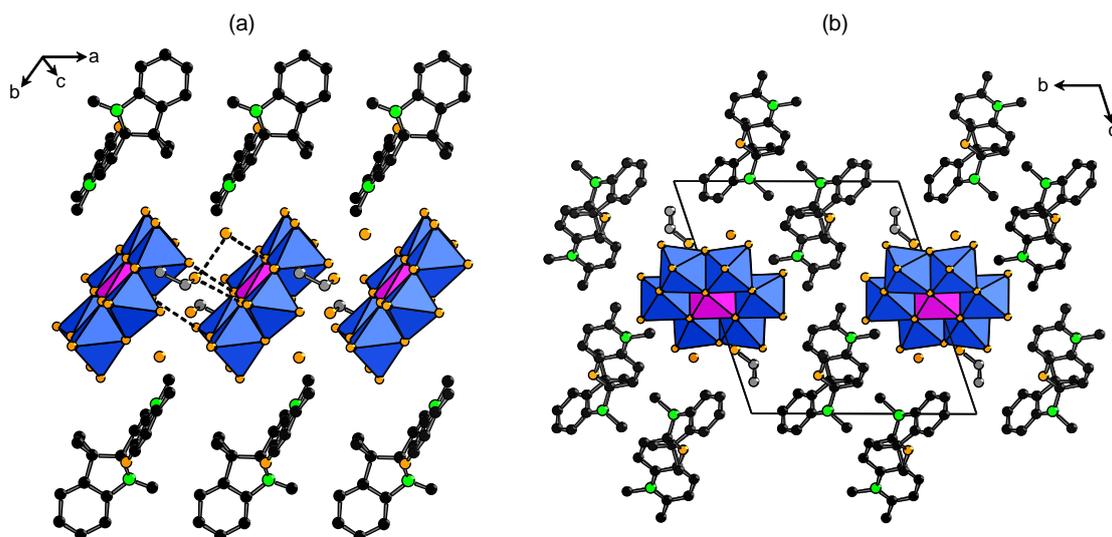


Figure 67. (a) Représentation en polyèdres de coordination de la structure du composé SP_2AlMo_6 et (b) projection de la structure dans le plan bc, les anions $[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ étant entourés des cations SP^+ et de molécules d'eau et d'éthanol représentés en ball and stick. Les octaèdres de molybdène $[\text{MoO}_6]$ sont en bleu, les octaèdres d'aluminium $[\text{AlO}_6]$ sont en rose et les interactions $\text{O}\cdots\text{O}$ sont représentées en pointillé

Concernant le matériau de référence $(\text{HDMA})_3\text{MMo}_6$, et dans le cas où le cation métallique M^{3+} est du fer, la structure du $(\text{HDMA})_3\text{FeMo}_6$ est composée de deux entités inorganiques $[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ indépendantes, de deux cations $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ indépendants et de molécules d'eau (voir Figure 68a). Un anion $[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$, contenant un cation Fe^{3+} (de type Fe2), et un cation $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ sont désordonnés avec des facteurs d'occupation statistique de 0,5. Comme pour SP_2MMo_6 , deux entités $[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ adjacentes contenant un cation Fe^{3+} (de type Fe1) sont proches, les distances $\text{O}\cdots\text{O}$ étant de 2,76 Å, en raison de contacts $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ directs (voir Figure 68b). En outre, les unités $[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$, les cations $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ et les molécules d'eau sont reliés entre eux à travers des réseaux de liaison hydrogène complexes impliquant à la fois les groupes oxo et hydroxo des Mo-POMs. Aucun monocristal de $(\text{HDMA})_3\text{AlMo}_6$ n'étant adapté à l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristaux, le diagramme de rayons X sur poudre a été enregistré. La comparaison de ce dernier diagramme avec le diagramme de rayons X calculé à partir de la structure résolue à l'aide des données de diffraction des rayons X sur monocristal de $(\text{HDMA})_3\text{FeMo}_6$ a révélé que les deux composés $(\text{HDMA})_3\text{MMo}_6$ sont isostructuraux (voir Figure 69b), comme observé avec les matériaux SP_2MMo_6 .

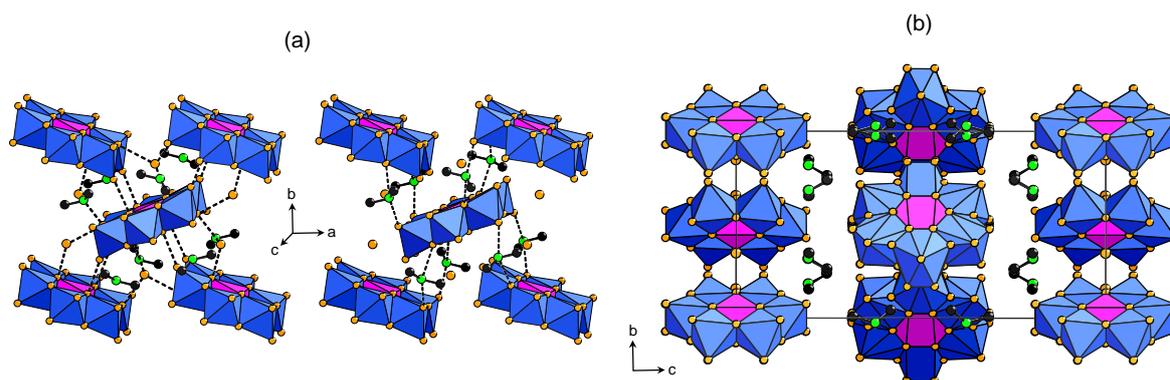


Figure 68. (a) Représentation en polyèdres de coordination de la structure du composé $(\text{HDMA})_3\text{FeMo}_6$ et (b) projection de la structure dans le plan bc , montrant l'ordonnement des anions $[\text{FeMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$. Les anions sont séparés par les cations $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ et les molécules d'eau qui sont représentés en ball and stick, les octaèdres de molybdène $[\text{MoO}_6]$ sont en bleu, les octaèdres de fer $[\text{FeO}_6]$ sont en rose et les interactions $\text{O}\cdots\text{O}$ sont représentées en pointillé

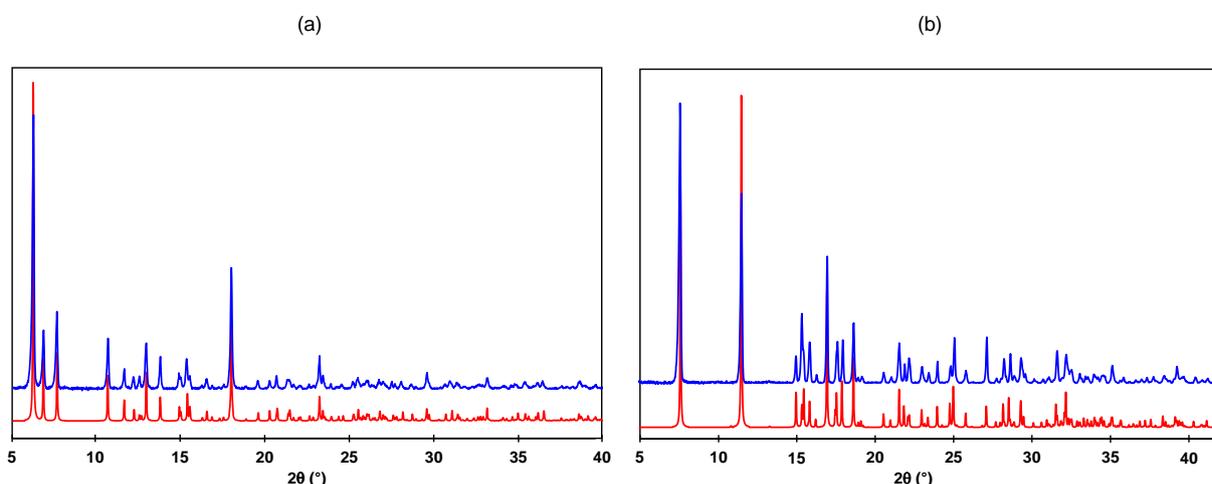


Figure 69. (a) Comparaison du diagramme DRX sur poudre expérimental du SP_2FeMo_6 (en bleu) avec le diagramme DRX calculé à partir de l'affinement de la structure du SP_2AlMo_6 (en rouge). (b) Comparaison du diagramme DRX sur poudre expérimental du $(\text{HDMA})_3\text{AlMo}_6$ (en bleu) avec le diagramme DRX calculé à partir de l'affinement de la structure du $(\text{HDMA})_3\text{FeMo}_6$ (en rouge).

c) Structure cristalline de $(\text{SP})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$:

Le matériau SP_2Mo_6 cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, multiplicité $Z = 2$). La structure cristalline de SP_2Mo_6 est représentée dans la Figure 70a. Le composé SP_2Mo_6 contient l'anion de Lindqvist $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (voir Figure 61c) qui est construit sur six octaèdres $[\text{MoO}_6]$ déformés et reliés par les arêtes. Les cations SP^+ et les molécules d'acétonitrile s'arrangent autour des anions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ pour les séparer les uns les autres et constituer un réseau supramoléculaire en forme de cage délimitée par les molécules organiques (voir Figure 70b), la distance $\text{O}\cdots\text{O}$ la plus courte entre deux anions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ adjacents étant de $5,57 \text{ \AA}$. Les cycles pyridinium des deux cations SP^+ sont alignés

parallèlement avec les faces géométriques de l'entité $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ à cause d'un très faible angle dièdre de $4,4^\circ$ et une distance $\text{C}\cdots\text{O}$ courte ($3,37 \text{ \AA}$). De plus, comme observé pour la série $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{Solv}$, la longueur de la liaison $\text{C}_{\text{spiro}}\text{—O}$, qui est de $1,48 \text{ \AA}$, est nettement plus longue que les longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—O}$ classique. En outre, la molécule d'acétonitrile est désordonnée sur deux positions avec des facteurs d'occupation statistiques pour les atomes d'azote et de carbone de 0,25 et 0,5, respectivement. Les molécules de solvant cristallisées interagissent fortement avec l'unité $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ en raison d'une faible distance $\text{N}\cdots\text{O}$ de $2,89 \text{ \AA}$.

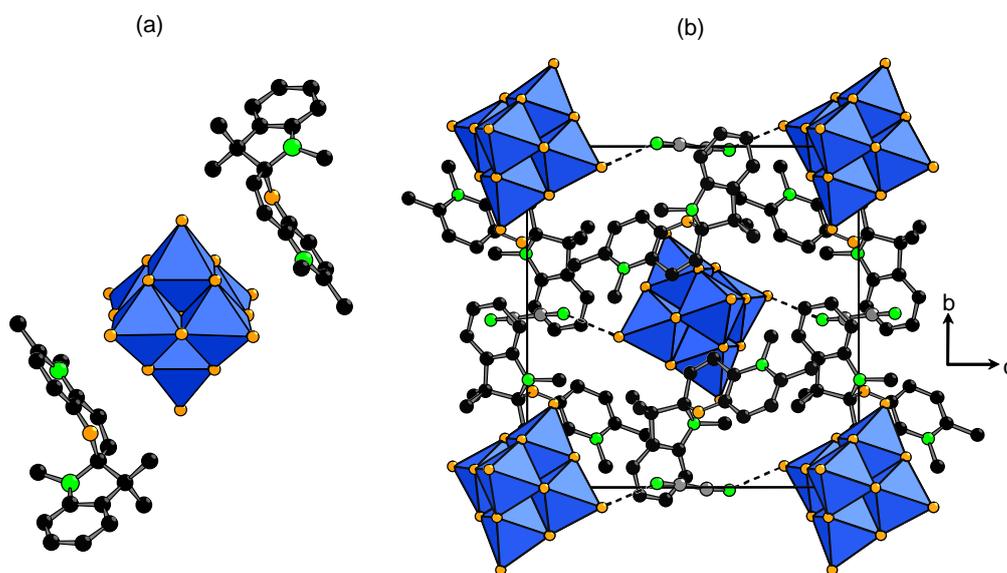


Figure 70. (a) Représentation en polyèdres de coordination de la structure du composé SP_2Mo_6 et (b) Projection de la structure dans le plan bc , les anions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ étant entourés des cations SP^+ et des molécules d'acétonitrile représentés en ball and stick. Les octaèdres de molybdène $[\text{MoO}_6]$ sont en bleu et l'interaction est représentée en pointillé

	SP ₄ Mo ₈ ·CH ₃ CN	SP ₄ Mo ₈ ·DMF	SP ₄ Mo ₈ ·DMSO	(HDMA) ₃ FeMo ₆	SP ₂ AlMo ₆	SP ₂ Mo ₆
Formule	C ₈₄ H ₉₈ Mo ₈ N ₁₀ O ₃₀	C ₈₆ H ₁₀₆ Mo ₈ N ₁₀ O ₃₂	C ₈₄ H ₁₀₄ Mo ₈ N ₈ O ₃₂ S ₂	C ₆ H ₃₂ FeMo ₆ N ₃ O ₂₅	C ₄₄ H ₆₉ AlMo ₆ N ₄ O ₃₀	C ₄₁ H _{47,5} Mo ₆ N _{4,5} O ₂₁
Fw (g)	2495,2	2559,3	2569,4	1177,8	1736,6	1515,0
Symétrie	Monoclinique	Triclinique	Triclinique	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	P-1	P-1	Pbam	P-1	P21/n
Z	4	1	1	4	1	2
T (K)	293	200	293	293	293	293
a (Å)	16,176(4)	11,5703(4)	11,547(4)	11,157(4)	7,8567(5)	10,438(2)
b (Å)	17,079(4)	11,8955(4)	12,049(4)	11,733(4)	13,9952(9)	15,074(3)
c (Å)	35,499(8)	18,1788(6)	18,237(6)	22,906(8)	14,8673(10)	16,129(3)
α (°)	90	71,980(2)	108,644(7)	90	107,733(4)	90
β (°)	100,157(5)	84,391(2)	96,689(8)	90	91,033(4)	104,513(4)
γ (°)	90	88,141(1)	90,338(7)	90	104,028(3)	90
V (Å ³)	9654(4)	2367,9(2)	2385(1)	2999(2)	1503,2(2)	2456,8(9)
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	1,717	1,795	1,789	2,609	1,918	2,048
μ (mm ⁻¹)	1,086	1,110	1,144	2,995	1,319	1,569
Réflexions collectées	25496	65055	18363	18033	19531	18390
Réflexions uniques (R _{int})	8478 (0,095)	13800 (0,0697)	13288 (0,0407)	4565 (0,1420)	8641(0,0275)	7093 (0,0420)
Paramètres affinés	600	625	623	253	391	335
R(F _o)	0,0901	0,0415	0,0656	0,0752	0,0471	0,0344
R _w (F _o ²)	0,2291	0,0702	0,1636	0,1581	0,1363	0,0780

Tableau 5. Données cristallographiques des composés SP₄Mo₈·CH₃CN, SP₄Mo₈·DMF, SP₄Mo₈·DMSO, (HDMA)₃FeMo₆, SP₂AlMo₆ et SP₂Mo₆

La structure du matériau **SP₃Mo₈** n'a pas pu être résolue, puisqu'aucun monocristal n'a été isolé malgré nos diverses tentatives de recristallisation. Cependant, des techniques d'analyse complémentaires sur poudre telles que la spectroscopie FT-IR, l'analyse élémentaire et l'ATG/DSC ont été utilisées pour parvenir à déterminer la composition du composé. Les spectres FT-IR des quatre composés **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF**, **SP₄Mo₈·DMSO** et **SP₃Mo₈** sont donnés dans la Figure 71. La comparaison des spectres IR des quatre composés dans la gamme spectrale 1000-400 cm⁻¹ permet d'attribuer les bandes

d'absorption relatives aux vibrations de la partie inorganique du SP_3Mo_8 à ceux de l'entité inorganique $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, les bandes de vibration des quatre composés étant identiques. La caractérisation FT-IR révèle donc que SP_3Mo_8 contient le bloc $\beta\text{-[Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Notons que les bandes d'absorption signalées par des astérisques dans le spectre FT-IR du composé $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$ sont attribuées à des modes de vibration des molécules de solvant DMF cristallisées. En outre, les bandes d'absorption relatives aux vibrations des cations SP^+ sont localisées dans la gamme spectrale $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. En comparant ces quatre spectres, les bandes d'absorption relatives aux vibrations du cation SP^+ dans le composé SP_3Mo_8 a également été mis en évidence, les bandes de vibration des quatre composés étant similaires.

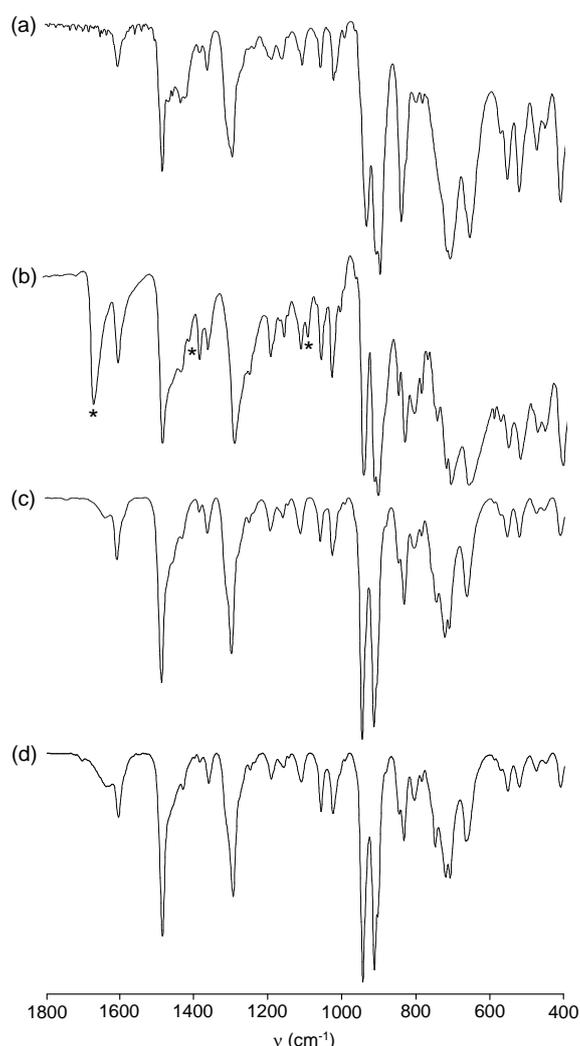


Figure 71. Comparaison des spectres FT-IR de (a) SP_3Mo_8 , (b) $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$, (c) $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ et (d) $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$

Par ailleurs, les analyses élémentaires effectuées sur le matériau SP_3Mo_8 sont reportées dans le Tableau 6 (les éléments dosés sont C, H et N). Les valeurs expérimentales

concordent avec les valeurs théoriques calculées pour un matériau de composition $C_{60}H_{73}O_{29}N_7Mo_8$ qui correspond à un rapport SP:Mo₈ de 3:1. L'analyse élémentaire de ce matériau confirme donc le rapport SP:Mo₈ de 3:1.

	Théorique	Expérimental
C	33,93	33,74
H	3,46	3,43
N	4,62	4,56

Tableau 6. Tableau recensant les résultats de l'analyse élémentaire pour le composé SP₃Mo₈

Les mesures thermogravimétriques ATG/DSC ont été réalisées sur SP₄Mo₈·CH₃CN, SP₄Mo₈·DMF, SP₄Mo₈·DMSO, SP₃Mo₈, SP₂Mo₆, (HDMA)₃AlMo₆, (HDMA)₃FeMo₆ et SP₂AlMo₆. Concernant les systèmes SP₄Mo₈·Solv, SP₄Mo₈·CH₃CN perd ses molécules d'acétonitrile au-dessus de 150°C, SP₄Mo₈·DMF perd ses molécules de DMF à partir de 170°C et SP₄Mo₈·DMSO perd ses molécules de DMSO au-delà de 215°C. Par ailleurs, le système SP₂Mo₆ perd ses molécules d'acétonitrile à partir de 170°C. En contraste, les deux composés (HDMA)₃AlMo₆ et (HDMA)₃FeMo₆ sont stables jusqu'à 180°C, la perte des molécules de solvant entraînant la décomposition des matériaux. De la même manière, SP₂AlMo₆ est stable jusqu'à 150°C. L'analyse ATG-DSC du composé SP₃Mo₈ montre que ce composé ne possède pas de molécule de solvant de cristallisation et qu'il se décompose au-delà de 200°C.

3) Caractérisation optiques des propriétés photochromes des assemblages Mo-POM/SP :

a) Propriétés optiques des matériaux dans leur état fondamental :

Les propriétés optiques de cette famille d'assemblages Mo-POM/SP ont ensuite été étudiées par spectroscopie de réflexion diffuse des poudres microcristallines. Les spectres de réflexion diffuse à l'état initial (à $t = 0$) de chaque composé sont enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-PIR. Les données de réflexion diffuse sont ensuite traitées mathématiquement par la transformée de Kubelka-Munk afin de localiser les seuils d'absorption des composés. Les spectres des transformées de Kubelka-Munk à $t = 0$ des matériaux SP₄Mo₈·CH₃CN, SP₃Mo₈, SP₂AlMo₆, SP₂Mo₆ et SP₃PMo₁₂ sont donnés dans la

Figure 72. Les spectres des assemblages supramoléculaires (en trait plein) sont comparés aux spectres de leurs matériaux de référence contenant la même entité Mo-POM (en trait pointillé).

Dans tous les spectres, le cation SP^+ est caractérisé par une forte bande d'absorption localisée à λ_{max} aux environs de 345 nm, et une seconde bande d'absorption moins intense à $\lambda_{max} = 285$ nm. Cette dernière bande est cependant parfois masquée par les bandes d'absorption de l'anion Mo-POM.

Concernant les composés $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ et SP_3Mo_8 (voir Figure 72a, courbes en trait plein), l'absorption observée à 290 nm est identique à l'absorption du matériau de référence $((CH_3CH_2)_2NH_2)_2(NH_4)_2[Mo_8O_{26}]$ (Figure 72a, courbe en pointillés). Dans ce matériau de référence, cette absorption correspond à un transfert de charge des ligands oxo vers le centre métallique de l'entité inorganique $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (voir Chapitre I & II). L'absorption observée à 290 nm dans la $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ et SP_3Mo_8 est donc naturellement attribuée au transfert de charge du ligand au métal (TCLM) du Mo-POM. En outre, l'absorption observée à 345 nm (flèche verte) est attribuée à une bande d'absorption du cation SP^+ , comme mentionné auparavant. Notons que les spectres d'absorption de $SP_4Mo_8 \cdot DMF$ et $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$ sont comparables à celui du $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ (voir Figure 73a). Par ailleurs, dans le spectre optique du composé SP_3Mo_8 , nous pouvons observer une faible bande d'absorption supplémentaire dans la gamme 400 - 525 nm (avec un λ_{max} autour de 410 nm), qui est responsable de la couleur jaune orangée plus prononcée du matériau. Lorsque cet échantillon est dissous dans du DMSO, toutes les interactions entre les composantes organiques et inorganiques sont rompues. Par conséquent, cette bande supplémentaire disparaît et le spectre d'absorption en solution correspond uniquement à la somme des spectres d'absorption du cation SP^+ et de l'anion $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (voir Figure 73b). La bande d'absorption supplémentaire à l'état solide est donc attribuée à une transition de transfert de charge intermoléculaire entre le cation SP^+ et l'entité $\beta-[Mo_8O_{26}]^{4-}$.

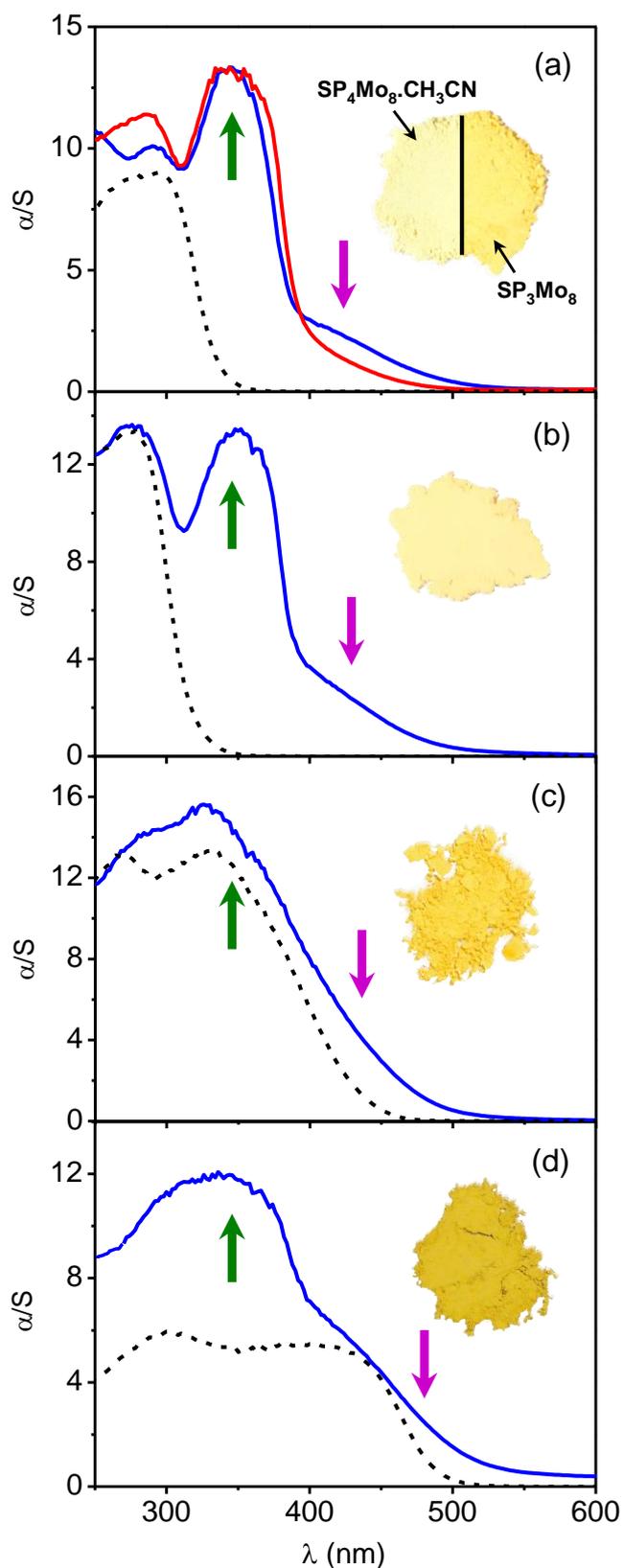


Figure 72. Comparaison des transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse normalisées de (a) $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (courbe rouge) et SP_3Mo_8 (courbe bleue) comparés à leur matériau de référence $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe pointillée), (b) SP_2AlMo_6 (courbe bleue) et son matériau référence $(\text{HDMA})_3\text{AlMo}_6$ (courbe pointillée), (c) SP_2Mo_6 (courbe bleue) et son matériau référence $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (courbe pointillée), (d) $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ (courbe bleue) et son matériau référence $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (courbe pointillée)

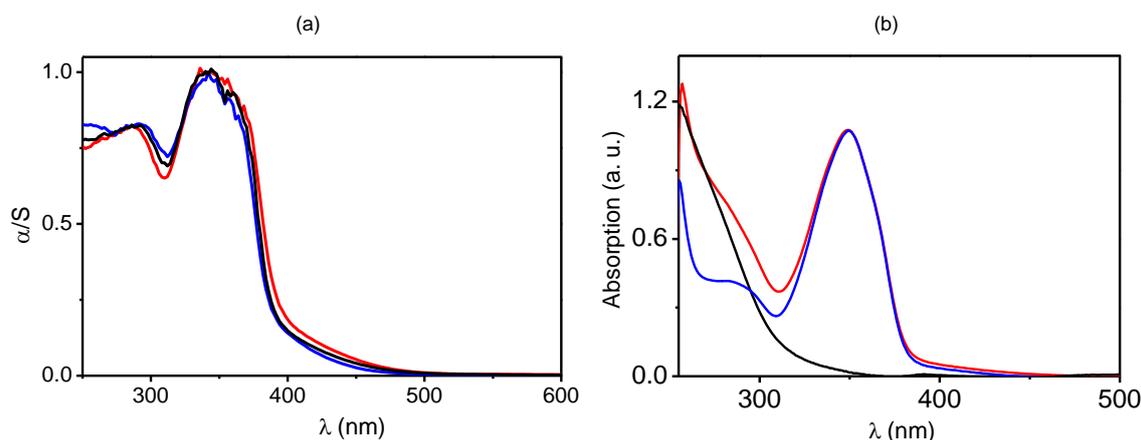


Figure 73. (a) Comparaison des transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse normalisés de $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (courbe rouge), $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$ (courbe bleue) et $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMSO}$ (courbe noire), avant irradiation UV. (b) Spectres d'absorption liquide de SP_3Mo_8 (courbe rouge), $((\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ (courbe noire) et SPI (courbe bleue) dissous dans du DMSO

Les spectres optiques de SP_2MMo_6 (courbe en trait plein) et son matériau référence $(\text{HDMA})_3\text{MMo}_6$ (courbe en pointillés) sont représentés dans la Figure 72b. Pour ces deux matériaux, l'absorption TCLM de l'entité inorganique $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$ est localisée à haute énergie à $\lambda_{\text{TCLM}} = 275$ nm. Comme observé auparavant, l'absorption observée à 345 nm (flèche verte) est attribuée à une bande d'absorption du cation SP^+ . La poudre de SP_2MMo_6 , de couleur jaune pâle, présente également une absorption supplémentaire près de 400 nm qui est toutefois moins intense. La valeur du λ_{max} de cette bande supplémentaire ne peut pas être déterminée précisément, en raison du chevauchement important avec l'absorption du spiropyrane. Tout comme SP_3Mo_8 , cette bande d'absorption supplémentaire disparaît lorsque le composé SP_2MMo_6 est dissous dans du DMSO (voir Figure 74a). Cette bande peut donc être attribuée à une transition de transfert de charge intermoléculaire entre le cation SP^+ et l'entité $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Les spectres optiques de SP_2Mo_6 (courbe en trait plein) et de son matériau référence $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (courbe en pointillés) sont montrés dans la Figure 72c. Deux larges bandes d'absorption attribuées aux transitions TCLM de l'anion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ sont situées à $\lambda_{\text{TCLM}} = 269$ nm et 327 nm. L'absorption du cation SP^+ , normalement localisée autour de 345 nm, n'est pas perceptible car masquée par les bandes d'absorption des transitions TCLM. Par ailleurs, une forte traînée est observée dans le domaine du visible, révélant la présence d'une bande d'absorption masquée, intense et centrée autour de 450 nm, correspondant à une bande de transfert de charge intermoléculaire entre le cation SP^+ et l'entité $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. Comme précédemment, cette bande de transfert de charge intermoléculaire (notée TC dans la suite)

disparaît lorsque le composé SP_2Mo_6 est dissous dans du DMSO (voir Figure 74b). Le spectre d'absorption de la poudre jaune orangée de SP_2Mo_6 est donc une superposition des bandes d'absorption du cation SP^+ , des bandes du TCLM de l'entité Mo-POM et d'une bande de transfert de charge intermoléculaire.

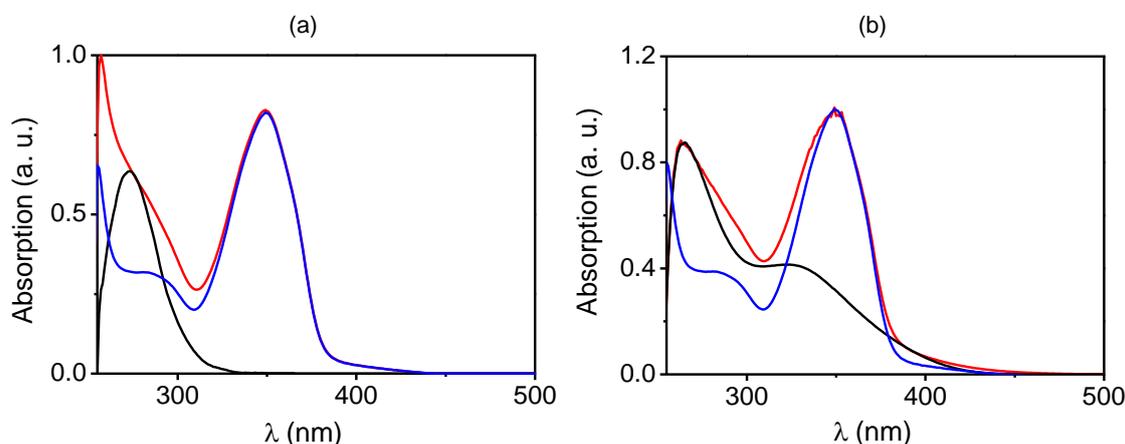


Figure 74. (a) Spectres d'absorption liquide de SP_2AlMo_6 (courbe rouge), $(\text{HDMA})_3\text{AlMo}_6$ (courbe noire) et SPI (courbe bleue) dissous dans du DMSO. (b) Spectres d'absorption liquide de SP_2Mo_6 (courbe rouge), $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ (courbe noire) et SPI (courbe bleue) dissous dans du DMSO

Les spectres optiques du matériau modèle $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ (courbe en trait plein) et de son matériau référence $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (courbe en pointillés) sont montrés dans la Figure 72d. Dans les spectres de ces deux matériaux, les transitions TCLM au sein de l'entité inorganique $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ surviennent à plus faible énergie que celles des autres entités Mo-POMs, avec des λ_{TCLM} aux alentours de 300 et 425 nm. Ici encore, l'absorption du cation SP^+ normalement localisée autour de 345 nm n'est pas visible car dissimulée par les bandes d'absorption des transitions TCLM de l'anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Dans le spectre du matériau $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$, la bande du TC entre le cation SP^+ et l'entité $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ est déplacée vers les plus hautes longueurs d'onde (dans le domaine visible), accentuant ainsi la couleur initiale ocre prononcée du $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$.

Les composés $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$ et $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMSO}$ présentent une couleur jaune très pâle et ont une très grande fenêtre de transparence dans le visible. Pour les autres composés, la teinte initiale est plus prononcée, et augmente selon la tendance $\text{SP}_3\text{Mo}_8 \approx \text{SP}_2\text{MMo}_6 < \text{SP}_2\text{Mo}_6 \ll \text{SP}_3\text{PMo}_{12}$, en raison de transitions TC observables dans le visible. Ces absorptions de transfert de charge intermoléculaire deviennent plus intenses et se décalent vers les plus basses énergies, en suivant la même tendance. La couleur initiale des poudres SP_3Mo_8 et SP_2MMo_6 est plus modérée en raison de la transition TC qui survient avec une

faible intensité et à une énergie plus élevée (environ 400 nm). Pour les composés **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF** et **SP₄Mo₈·DMSO**, aucune absorption significative de TC n'est distinguée. Dans ces matériaux, cette transition pourrait être exclue ou alors l'énergie du TC pourrait être localisée à plus haute énergie, à proximité du domaine UV (comme dans le cas du **SP₃Mo₈**) avec une intensité faible, et serait masquée par l'absorption du cation SP⁺. En outre, les bandes TCLM des entités Mo-POMs dans **SP₂Mo₆** et **SP₃PMo₁₂** chevauchent fortement l'absorption du cation SP⁺ à $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm, ce qui affecte considérablement leurs performances photochromiques, contrairement à **SP₄Mo₈·Solv**, **SP₃Mo₈** et **SP₂MMo₆**. Ces résultats démontrent donc que la couleur initiale des assemblages Mo-POM/SP⁺ peut être adaptée en jouant sur la nature de l'entité Mo-POM et le design des réseaux supramoléculaires.

La Figure 75 montre deux diagrammes énergétiques schématisés pour deux types de systèmes Mo-POM/SP⁺. Dans le premier cas (Figure 75a), le système Mo-POM/SP implique des transitions TCLM de haute énergie, comme pour les composés **SP₄Mo₈·Solv** et **SP₂MMo₆**. Dans le second cas (Figure 75b), le système Mo-POM/SP⁺ implique des transitions TCLM de faible énergie, comme pour les composés **SP₂Mo₆** et **SP₃PMo₁₂**. Avant irradiation UV, les assemblages Mo-POM/SP⁺ sont caractérisés par trois phénomènes d'absorption qui sont : une forte transition de transfert de charge ligand vers métal (TCLM) intramoléculaire au sein du Mo-POM, une transition électronique HOMO vers LUMO intense de la forme fermée du cation SP⁺ localisée dans le domaine UV, ainsi qu'une transition de transfert de charge électronique intermoléculaire (TC) moins énergétique, à partir du cation SP⁺ π -donneur, riche en électrons, vers le Mo-POM accepteur, pauvre en électrons. Dans les sels **SP₃Mo₈**, **SP₂AlMo₆**, **SP₂Mo₆** et **SP₃PMo₁₂**, l'énergie de la bande d'absorption du TC augmente quand le potentiel de réduction de l'entité Mo-POM diminue, à savoir quand le bas de la BC est déstabilisé en énergie. L'énergie de la transition de transfert de charge intermoléculaire est donc directement corrélée à l'énergie de l'absorption LMCT du Mo-POM. Par conséquent, l'assemblage supramoléculaire d'un cation SP⁺ avec des Mo-POMs présentant des transitions TCLM de haute énergie aboutit à une augmentation de l'énergie du TC (Figure 75a)¹⁶. Ce transfert de charge étant ainsi décalé à proximité du domaine UV, les matériaux sont donc faiblement colorés initialement. Si, au contraire, un cation SP⁺ est combiné avec des Mo-POMs présentant des transitions TCLM de faible énergie, l'énergie du TC diminue et la coloration des échantillons est plus prononcée (Figure 75b).

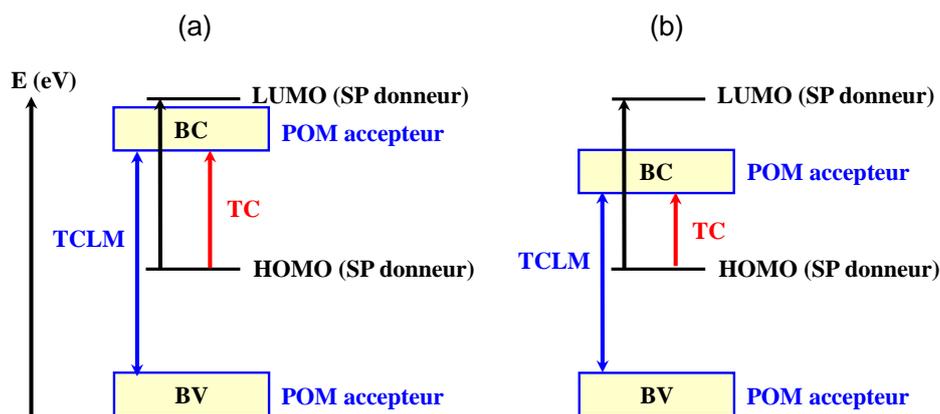


Figure 75. Schémas des diagrammes énergétiques montrant les trois phénomènes d'absorption prévus dans des assemblages Mo-POM/SP⁺ (a) lorsque le cation SP⁺ est associé avec une unité Mo-POM ayant une transition TCLM de haute énergie, (b) ou lorsqu'il est associé avec une unité Mo-POM ayant une transition TCLM de basse énergie. Les énergies sont prises arbitrairement au niveau HOMO du SP⁺. La flèche bleue représente le TCLM au sein du Mo-POM, la flèche noire représente la transition électronique HOMO-LUMO intrinsèque du cation SP⁺, la flèche rouge représente la transition de transfert de charge intermoléculaire (TC)

Toutefois, l'utilisation d'un Mo-POM possédant une énergie du TCLM élevée n'est pas un critère suffisant pour éviter systématiquement la présence d'une bande d'absorption du TC dans le visible. Le design du réseau supramoléculaire doit également être pris en compte. Notamment, l'intensité de la transition TC dépend principalement du positionnement des groupements méthylpyridinium des cations SP⁺ par rapport aux Mo-POMs pour développer des TC intenses. Les noyaux aromatiques π -donneur devraient être alignés le plus parallèlement possible aux faces oxygénées des Mo-POM avec une courte distance interplanaire afin d'induire de forts recouvrements orbitaux. Dès lors, la stratégie la plus simple pour élaborer des systèmes Mo-POMs/SP ne présentant pas de transferts de charge intermoléculaire consisterait idéalement à empêcher cet arrangement structural spécifique. Toutefois, il s'agit là d'une tâche difficile à réaliser en pratique car l'assemblage supramoléculaire ne peut être anticipé dans de telles structures. De plus, les composantes préfèrent souvent s'organiser les unes par rapport aux autres pour justement développer de telles interactions qui permettent d'augmenter la stabilité des édifices supramoléculaires. Concernant les composés **SP₂MMo₆**, **SP₂Mo₆** et **SP₃PMo₁₂**, les groupements méthylpyridinium des cations SP⁺ et les faces des polyèdres Mo-POMs sont parfaitement alignés, en raison de valeurs d'angles dièdres faibles inférieurs ou égaux à 10°. Cet alignement presque face à face permet l'établissement d'un fort recouvrement orbitalaire, induisant des transitions de transfert de charge intenses. A l'inverse, dans le cas des matériaux **SP₄Mo₈·Solv**, les groupements méthylpyridinium des cations SP⁺ sont mal positionnés vis-à-vis de l'entité β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ eu égard aux grandes distances interplanaires et des valeurs

d'angle dièdre élevées (supérieures à 30°). De ce fait, aucune transition de transfert de charge intermoléculaire n'est distinctement observable dans leurs spectres d'absorption. A partir de tous ces résultats, en dépit d'absence de structure du composé **SP₃Mo₈**, nous pouvons supposer que les cations **SP⁺** seraient plus proches et plus parallèles vis-à-vis des entités β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻, induisant ainsi la présence apparente d'une bande de transfert de charge intermoléculaire dans les spectres d'absorption.

b) Propriétés photochromiques des assemblages Mo-POMs/SP⁺ à l'état solide :

Les photographies des différentes évolutions des couleurs photo-générées des assemblages Mo-POM/SP⁺ sous irradiation UV à 365 nm (3,4 eV) de faible puissance (6 W) et à température ambiante sont représentées dans la Figure 76. Sous irradiation UV, la poudre de **SP₄Mo₈·CH₃CN** change rapidement de couleur avec un contraste de coloration remarquable, en passant du jaune pâle au violet foncé Figure 76a). Le changement de couleur pour **SP₄Mo₈·DMSO** est légèrement moins prononcé, même si le contraste de coloration du jaune pâle au violet est bien visible Figure 76b). Quant au composé **SP₄Mo₈·DMF**, il développe contre toute attente une très faible photo-réponse, la couleur du matériau passant du jaune pâle à un marron-beige (Figure 76c). Malgré une coloration jaune orangée initiale de la poudre, ayant pour origine une transition de transfert de charge intermoléculaire, le matériau **SP₃Mo₈** présente une rapide photo-coloration vers le pourpre profond (Figure 76d), bien que son contraste de coloration soit moins prononcé que celui de **SP₄Mo₈·CH₃CN**. Par comparaison, le photochromisme de **SP₂AlMo₆** est limité, sa couleur passe du jaune pâle à un orange pâle (Figure 76e). Par rapport à ces composés, les matériaux **SP₂Mo₆** (Figure 76f) et **SP₃PMo₁₂** (Figure 76g) montrent des propriétés photochromiques très médiocres à température ambiante, leur changement de couleur étant quasiment indétectables à l'œil.

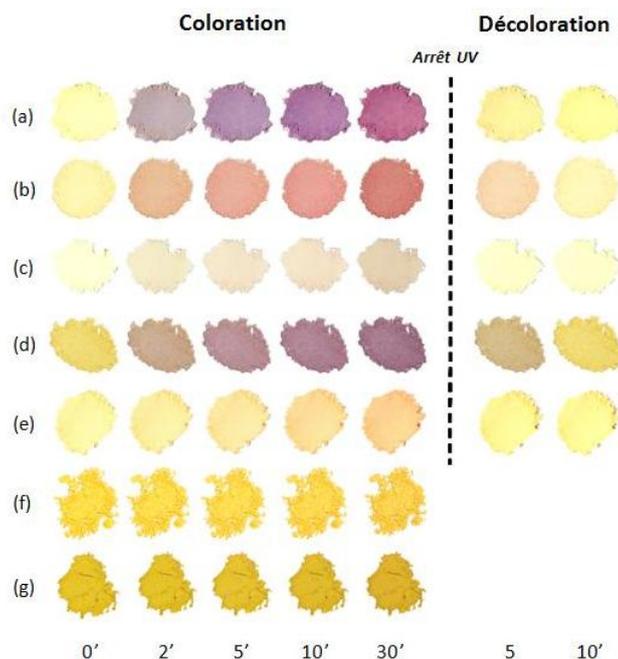


Figure 76. Photographies des poudres à différents temps d'irradiation (en minutes) pour (a) $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, (b) $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMSO}$, (c) $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$, (d) SP_3Mo_8 , (e) SP_2AlMo_6 , (f) SP_2Mo_6 , (g) $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$. Coloration par irradiation UV $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ et décoloration à la lumière ambiante

La transformée de Kubelka-Munk $\alpha/S(t)$ n'est pas exploitable car elle ne représente pas une véritable absorption. Ainsi, pour chaque matériau, l'évolution de la couleur photo-générée a été suivie au travers de l'absorption $\text{Abs}(t)$. Les spectres d'absorption $\text{Abs}(t)$ sont obtenus à partir des spectres de réflexion diffuse, à l'aide d'une transformée logarithmique (voir Équation 16), avec R_t correspondant à la réflexion à un temps t et R_0 la réflexion à $t = 0$.

$$\text{Abs}(t) = -\log\left(\frac{R_t}{R_0}\right)$$

Équation 16. Absorption représentée par une transformée logarithmique, avec R_t la réflexion à un temps t et R_0 la réflexion à $t = 0$

Les évolutions des absorptions photo-générées en fonction du temps d'irradiation UV de tous les matériaux ont été étudiées et sont représentées dans la Figure 77. Pour chaque matériau, plusieurs bandes d'absorption apparaissent dans le domaine du visible ($\lambda = 350 - 700 \text{ nm}$) en fonction du temps d'irradiation, avec notamment une large bande d'absorption dont le λ_{max} est compris dans la gamme $\lambda = 555 - 600 \text{ nm}$ (représentées par des flèches rouges). Le changement de couleur observé est associé à la croissance de cette large bande à λ_{max} qui est caractéristique de la forme ouverte MC^{17} de la molécule de spiropyrane. Le rayonnement lumineux provoque la rupture hétérolytique de la liaison $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—O}$ du spiropyrane, induisant un réarrangement structural de la molécule par mésomérie, la molécule

de spiropyrane passant de la forme spiropyrane à la forme mérocyanine, qui absorbe dans le visible grâce à la présence du système conjugué (voir Chapitre 2). Les différences notables de changement de couleur (voir Figure 76) des assemblages Mo-POM/SP⁺ montrent clairement que l'efficacité de la photo-isomérisation du spiropyrane varie fortement dans la série des matériaux.

Durant l'irradiation UV, une autre large bande d'absorption de plus faible intensité apparaît dans la gamme 380 - 500 nm, avec un λ_{\max} situé autour de 420 nm (représenté par une flèche bleue), pour tous les matériaux excepté le composé SP₂Mo₆. Cette seconde bande d'absorption n'a pratiquement pas d'influence sur la couleur photo-générée. Cette transition est attribuable à une transition TC entre le cation SP⁺ et l'entité Mo-POM, en accord avec les transformées de Kubelka-Munk (Figure 72). L'hypothèse ainsi émise est que durant le processus de réarrangement des cations SP⁺ par mésomérie, les noyaux méthylpyridinium s'aligneraient plus parallèlement aux faces oxygénées des polyèdres Mo-POMs, favorisant ainsi le TC. L'absence de bande d'absorption autour de 420 nm pour le matériau **SP₂Mo₆**, peut s'expliquer par le fait que les groupements méthylpyridinium des molécules de spiropyrane sont déjà alignés parallèlement vis-à-vis de l'entité [Mo₆O₁₉]²⁻ à l'état initial, avec des valeurs d'angles dièdres très faibles (4,4°).

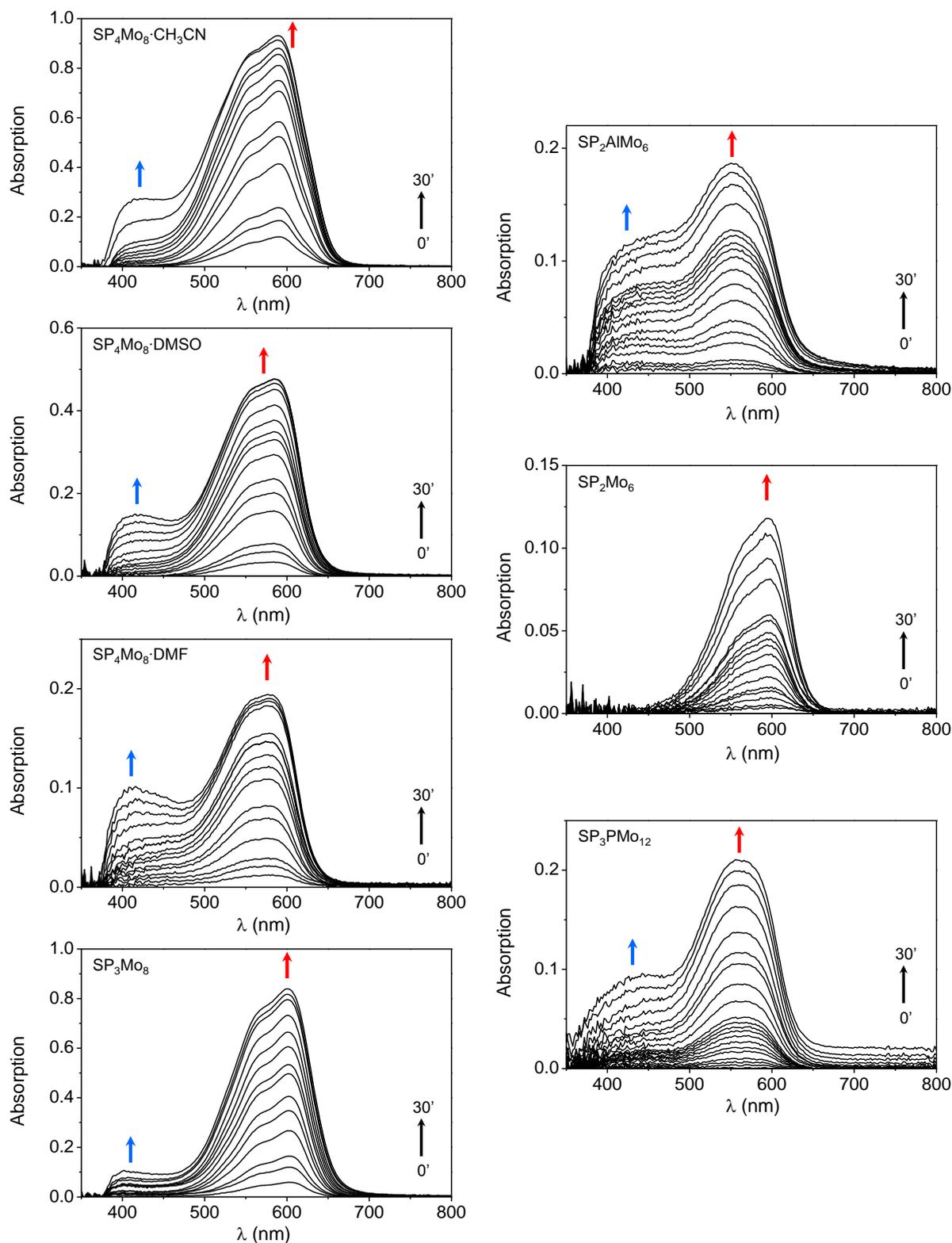


Figure 77. Evolution de l'absorption photo-générée en fonction du temps d'irradiation UV à 365 nm (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 1 min 30 s, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 et 30 min) pour $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$, $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$, $SP_4Mo_8 \cdot DMF$, SP_3Mo_8 , SP_2AlMo_6 , SP_2Mo_6 et SP_3PMo_{12}

Une fois irradiés pendant 30 minutes, l'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) est arrêtée et les échantillons sont laissés à l'air libre, sous lumière ambiante et à température ambiante. Les

photographies des évolutions des couleurs des matériaux $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$, $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMF}$, SP_3Mo_8 et SP_2AlMo_6 après irradiation UV sont affichées dans la Figure 76. Nous pouvons observer que la décoloration des poudres photo-colorées survient rapidement. Les couleurs photo-induites sont totalement estompées au bout de dix minutes, révélant ainsi des systèmes réversibles rapides. Par ailleurs, puisque les matériaux SP_2Mo_6 et $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ ne développent pas de photo-coloration significative sous irradiation UV, aucune photographie du processus de décoloration n'est montrée. La décoloration des échantillons, préalablement irradiés pendant 30 minutes sous lampe UV (365 nm, 6 W), est ensuite entièrement caractérisée en étudiant les processus de décoloration sous lumière jaune et de décoloration thermique. La décoloration sous lumière jaune consiste à placer les échantillons photo-colorés sous une irradiation lumineuse jaune présentant une énergie proche de celle de la bande d'absorption photo-générée. Ce rayonnement lumineux n'est toutefois pas une lumière monochromatique jaune mais une lumière composite constituée de vert et de rouge, $\lambda = 519$ et 633 nm correspondant aux longueurs d'onde d'émission respectives et caractéristiques de ces deux couleurs, voir Figure 78). La décoloration thermique consiste à maintenir l'échantillon dans l'obscurité.

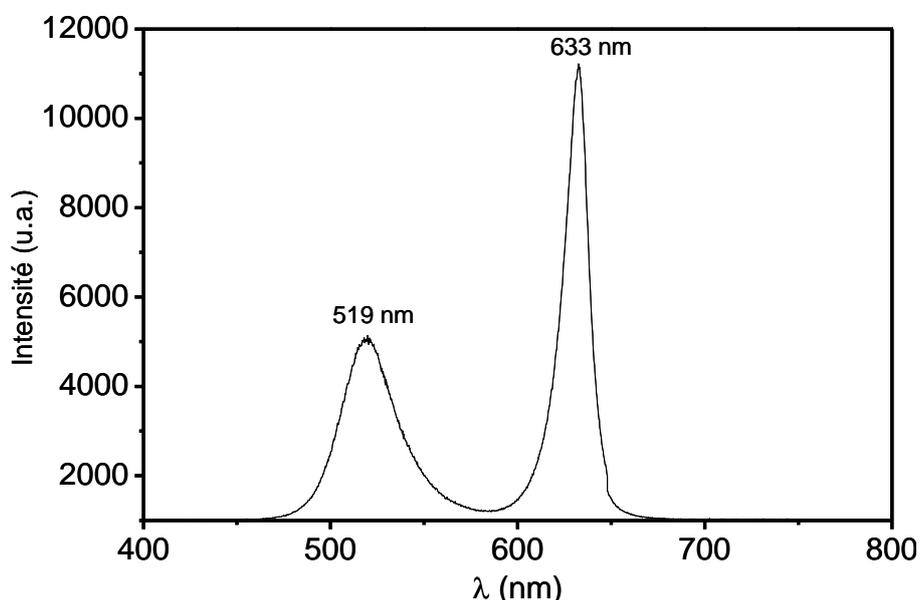


Figure 78. Spectre d'émission de la lampe jaune utilisée dans le but de décolorer les échantillons

Les évolutions temporelles des absorptions $\text{Abs}^{\lambda_{\text{max}}}(t)$, lors du processus de la décoloration sous lumière jaune, de tous les matériaux sont représentées dans la Figure 79. De même, les évolutions temporelles des absorptions $\text{Abs}^{\lambda_{\text{max}}}(t)$, lors de la décoloration thermique sont représentées dans la Figure 80. Dans la Figure 79, nous observons, pour tous

les matériaux, la disparition progressive et totale de la large bande d'absorption intense localisée entre 555 et 600 nm. Cela signifie que sous excitation sous lumière jaune, les matériaux se décolorent progressivement pour revenir à la couleur initiale du matériau. En revanche, nous apercevons dans la Figure 80 que l'intensité de cette même bande d'absorption décline très légèrement sans toutefois constater un retour à la couleur initiale. La perte de cette bande d'absorption correspond au processus de fermeture de cycle de la forme ouverte MC de la molécule de spiropyrane. Pour tous les matériaux de la série, lors de la décoloration sous lumière jaune, l'isomérisation de la forme mérocyanine en forme spiropyrane est quasi-complète au bout de deux heures d'illumination, tandis qu'elle est inachevée et contenue durant la décoloration thermique. Il semblerait que la forme MC absorbe l'énergie émise par la lumière jaune, favorisant ainsi le retour vers l'état initial rapidement. Lors de la décoloration thermique, l'énergie apportée à l'isomère MC doit être insuffisante pour déclencher une isomérisation de la forme MC en SP totale, c'est la raison pour laquelle le retour à l'état initial est très lent. En outre, si la disparition de la bande d'absorption est détectée au bout de deux heures par spectroscopie UV-vis, la décoloration complète des matériaux est observée à l'œil au bout de dix minutes environ. Notons également que la large bande d'absorption située entre 380 et 500 nm est rémanente. Cependant, cette bande persistante est de faible intensité pour ne pas avoir d'impact sur la couleur observée du matériau.

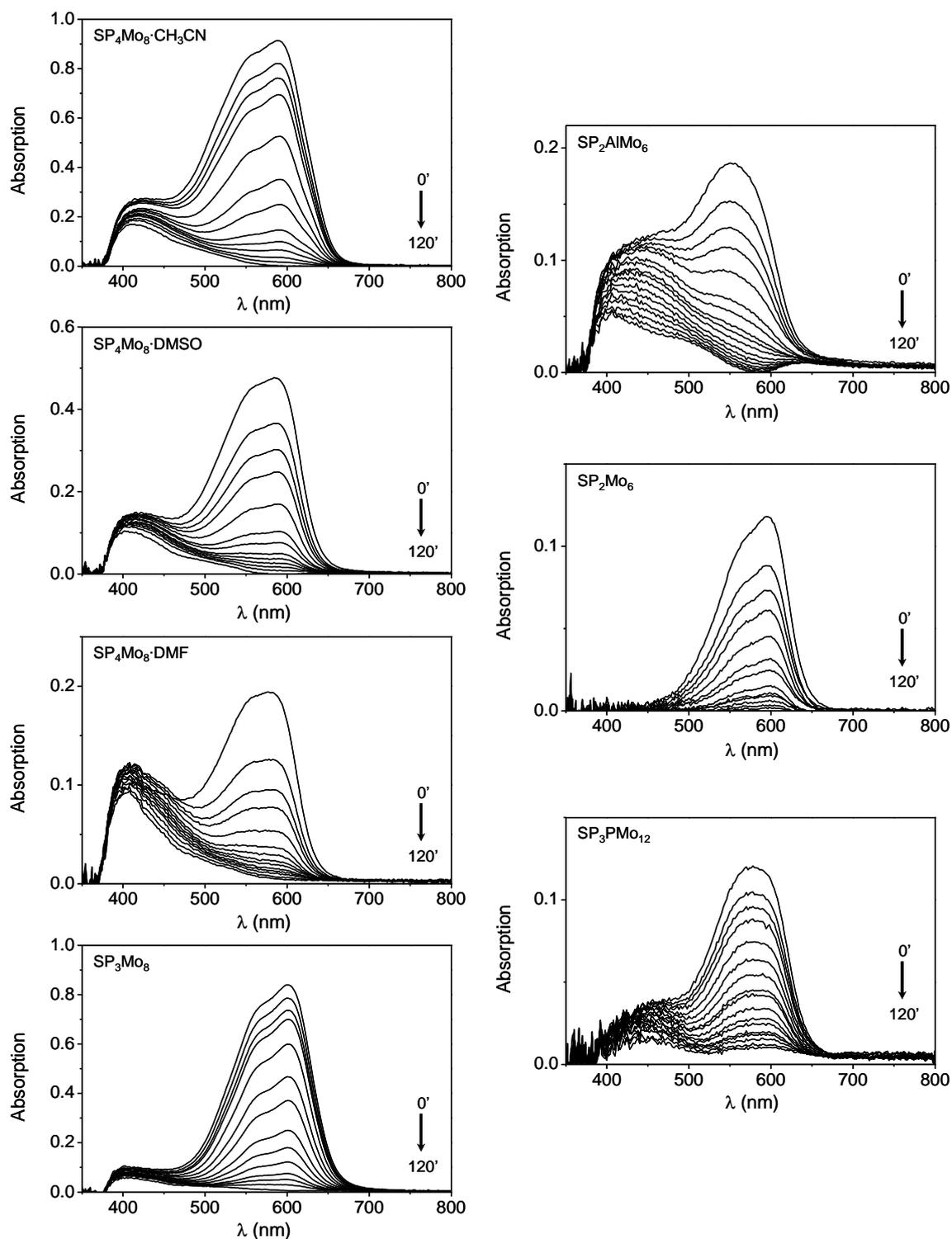


Figure 79. Evolution de l'absorption photo-générée lors du processus de décoloration, en fonction du temps d'irradiation lumineuse sous lumière jaune (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 30 et 120 min) pour $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$, $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$, $SP_4Mo_8 \cdot DMF$, SP_3Mo_8 , SP_2AlMo_6 , SP_2Mo_6 et SP_3PMo_{12}

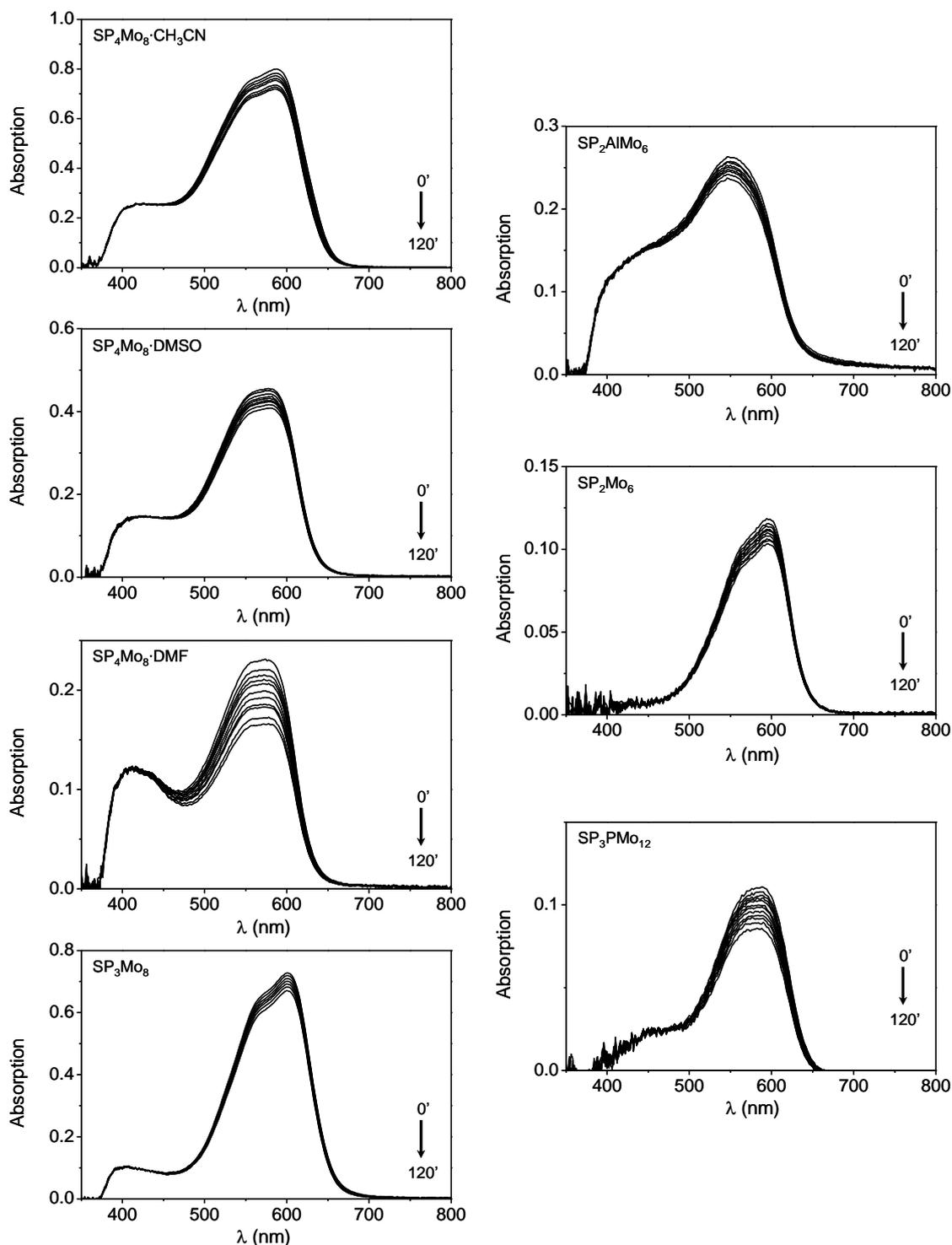


Figure 80. Evolution de l'absorption photo-générée lors du processus de décoloration thermique (échantillon maintenu dans le noir), en fonction du temps (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 30 et 120 min) pour $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$, $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$, $SP_4Mo_8 \cdot DMF$, SP_3Mo_8 , SP_2AlMo_6 , SP_2Mo_6 et SP_3PMo_{12}

c) Quantification des cinétiques de photo-coloration :

La cinétique de photo-commutation des spiropyranes a largement été étudiée en solution. Toutefois, il n'existe, à ce jour, que très peu d'informations sur la quantification des

cinétiques à l'état solide. Par conséquent, il devient nécessaire de développer des modèles cinétiques simples.

Dans le but de quantifier les cinétiques de coloration et de décoloration des assemblages Mo-POM/SP⁺ à température ambiante, l'évolution temporelle de l'absorption photo-générée à λ_{\max} , $Abs^{\lambda_{\max}}(t)$, au cours du temps d'irradiation UV est étudiée. Les constantes cinétiques sont ensuite obtenues en suivant un modèle établi pour les cinétiques des systèmes à base de spiropyrane. Notons que le modèle cinétique présenté ici est très simplifié, du fait que le photochromisme est un phénomène de surface.

Avant irradiation UV (à $t = 0$), $[SP]_0$ désigne la concentration en espèces spiropyrane SP photo-commutables dans un échantillon. Après irradiation UV durant un temps t , certains cations SP⁺ commutent en espèces mérocyanine MC, d'où :

$$[SP]_0 = [MC]_t + [SP]^r_t \quad \text{Équation 17}$$

Où $[SP]^r_t$ est la concentration en cations SP⁺ photo-commutables restants au temps t et $[MC]_t$ la concentration en espèce MC photo-générée au bout du temps d'irradiation t .

$Abs^{\lambda_{\max}}(t)$ est définie comme étant l'absorption à la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption photo-induite (λ_{\max}) et est directement proportionnelle à $[MC]_t$ (voir Equation 18). Sous excitation UV, $Abs^{\lambda_{\max}}(t)$ augmente progressivement et tend vers une limite asymptotique $Abs^{\lambda_{\max}}(\infty)$ qui est atteinte lorsque toutes les molécules SP photo-commutables sont converties en espèce MC, c'est-à-dire lorsque $[MC]_{\infty} = [SP]_0$.

$$Abs^{\lambda_{\max}}(t) = \alpha \times [MC]_t \quad \text{Équation 18}$$

En admettant qu'au sein du matériau Mo-POM/SP⁺, il y ait n cations SP⁺ cristallographiquement inéquivalents¹⁸, ces cations SP⁺ sont localisés dans des micro-environnements différents et ne vont pas tous commuter de la même manière mais pour tendre vers la même espèce finale MC. Il y aura donc n réactions élémentaires de photo-commutation à produit commun, tel que :



Chaque réaction de photo-commutation est définie par une vitesse de réaction v_i qui lui est propre et qui contribue à la vitesse de réaction globale v , tel que :

$$v = v_1 + v_2 + \dots + v_i + \dots + v_n \quad \text{Équation 20}$$

La loi de vitesse $-\frac{d[SP_i]}{dt} = k[SP_i]$ est d'ordre 1 et permet ensuite de donner la relation :

$$[SP_i] = [SP]_0 \times \exp(-kit) \quad \text{Équation 21}$$

Où k_i est la constante de vitesse de photo-commutation de la réaction i . Par conséquent, $[MC]_t$ s'écrit :

$$[MC]_t = \sum_i [SP]_0 (1 - \exp(-kit)) \quad \text{Équation 22}$$

Et :

$$Abs^{\lambda_{\max}}(t) = \sum_i (A_i) - \sum_i A_i \times \exp(-kit) \quad \text{Équation 23}$$

Avec $A_i = \alpha[SP_i]_0$

Les évolutions d'absorption $Abs^{\lambda_{\max}}(t)$ en fonction du temps d'irradiation UV permettent d'obtenir directement les constantes cinétiques de coloration, dès lors que les courbes sont fittées à l'aide de fonctions mathématiques exponentielles (le plus souvent mono- ou bi-). Toutefois, la concentration initiale en cations SP^+ photo-commutables étant inconnue et non mesurable, le paramètre α ne peut être déterminé.

Les spectres d'absorption $Abs^{\lambda_{\max}}(t)$ correspondant aux photo-colorations des assemblages Mo-POM/ SP^+ à température ambiante sont donnés dans la Figure 81a. Concernant les composés $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$, $SP_4Mo_8 \cdot DMF$, $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$, SP_3Mo_8 , SP_2AlMo_6 et SP_3PMo_{12} , les valeurs expérimentales de $Abs^{\lambda_{\max}}(t)$ sont parfaitement modélisées en utilisant une loi de vitesse bi-exponentielle (Equation 9), avec k^c_1 et k^c_2 les

constantes de vitesse de coloration extraites des courbes. La constante de vitesse k^c_1 décrit généralement la contribution majoritaire de l'évolution temporelle de l'absorption. Pour **SP₂Mo₆**, le spectre $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ en fonction du temps est fitté selon une loi cinétique mono-exponentielle (Equation 10).

$$Abs^{\lambda_{max}}(t) = A_1 \exp(-k^c_1 t) + A_2 \exp(-k^c_2 t) - A_1 - A_2 \quad \text{Équation 24}$$

$$Abs^{\lambda_{max}}(t) = A_1 \exp(-k^c_1 t) - A_1 \quad \text{Équation 25}$$

Ceci peut être expliqué par le fait que les systèmes hybrides comme **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF** et **SP₄Mo₈·DMSO** contiennent deux molécules spiropyrane cristallographiquement indépendantes qui génèrent deux ouvertures de cycles simultanées contribuant à l'absorption globale des matériaux dans le visible¹⁸, pour une seule dans le cas de **SP₂Mo₆**. Les paramètres cinétiques de tous les matériaux hybrides Mo-POM/SP sont recensés dans le Tableau 7. De plus, les constantes de vitesse de coloration sont comparées dans la Figure 81b.

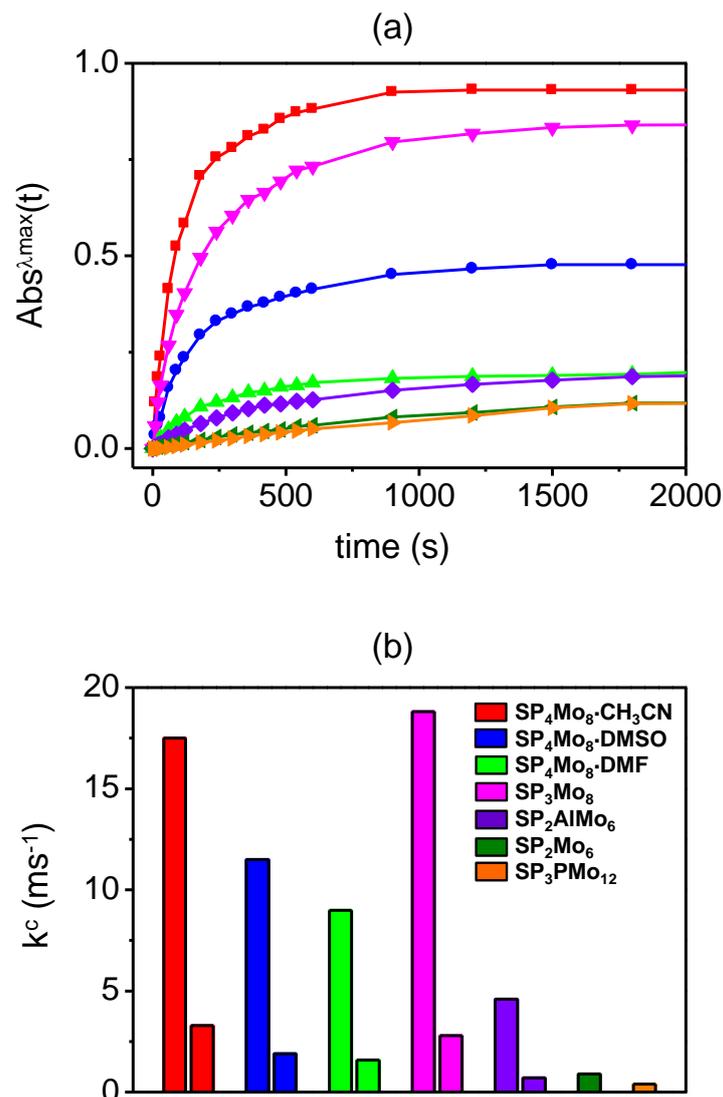


Figure 81. (a) Spectres $Abs^{\lambda_{max}}(t) = f(t)$ des composés $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ (■), $SP_4Mo_8 \cdot DMSO$ (●), $SP_4Mo_8 \cdot DMF$ (▲), SP_3Mo_8 (▼), SP_2AlMo_6 (◆), SP_2Mo_6 (◄), and SP_3PMo_{12} (►), les courbes correspondant aux fits exponentiels. (b) Comparaison des constantes de vitesse de coloration des assemblages Mo-POM/SP

Tout d'abord, comme observé à partir des photographies, la Figure 81b montre clairement que les deux matériaux $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ et SP_3Mo_8 présentent les photo-colorations les plus rapides parmi la série ($k_1^c = 17,5 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, $k_2^c = 3,7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ et $k_1^c = 18,8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, $k_2^c = 2,8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, respectivement). Par comparaison, ces deux composés développent des cinétiques de coloration plus de quarante fois plus rapide que celle de l'assemblage déjà répertorié dans la littérature, SP_3PMo_{12} , qui est le système photochrome le plus lent de cette série ($k_1^c = 5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ et $k_2^c = 1,0 \cdot 10^{-4} s^{-1}$). Ceci prouve tout à fait que la photo-commutation du de la forme spiropyrane vers la forme mérocyanine peut être considérablement améliorée en variant la nature de l'entité Mo-POM associée.

	SP ₄ Mo ₈ .Solv			SP ₃ Mo ₈	SP ₂ AlMo ₆	SP ₂ Mo ₆	SP ₃ PMo ₁₂
	CH ₃ CN	DMSO	DMF				
λ^{\max} (nm)	590	584	580	600	556	598	562
A ₁	-0,449	-0,257	-0,109	-0,269	-0,090	-0,145	-0,203
A ₂	-0,482	-0,232	-0,085	-0,572	-0,135		-0,005
k ^c ₁ (ms ⁻¹)	17,5 ± 1,5	11,5 ± 0,7	7,6 ± 1,3	18,8 ± 1,6	4,4 ± 0,4	0,9 ± 0,03	0,5 ± 0,0
k ^c ₂ (ms ⁻¹)	3,7 ± 0,4	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,6	2,8 ± 0,1	0,7 ± 0,2		0,1 ± 0,0
R ²	0,9976	0,9994	0,9996	0,9995	0,9997	0,9981	0,9996

Tableau 7. Tableau recensant les paramètres des cinétiques de photo-coloration des assemblages Mo-POM/SP. λ^{\max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, A₁ et A₂ les constantes des courbes de modélisation, k^c₁ et k^c₂ les constantes cinétiques et R² le coefficient de régression des courbes de modélisation

En se concentrant dorénavant sur la série des matériaux **SP₄Mo₈·Solv**, leur constante de vitesse de photo-coloration augmente selon la tendance **SP₄Mo₈·DMF** (k^c₁ = 9,0.10⁻³ s⁻¹) < **SP₄Mo₈·DMSO** (k^c₁ = 11,5.10⁻³ s⁻¹) < **SP₄Mo₈·CH₃CN** (k^c₁ = 17,5.10⁻³ s⁻¹). En outre, l'intensité de la teinte photo-générée augmente également selon la même tendance. Cette disparité dans les contrastes de photo-coloration est étonnante puisque ces matériaux possèdent des structures cristallines semblables différant uniquement par la nature des molécules de solvants cristallisées, et que leurs propriétés optiques avant irradiation UV sont également comparables. Toutefois, les différences des performances photochromiques de ces trois matériaux peuvent être expliquées par leurs différences structurales (voir Tableau 4). Comme expliqué auparavant (Partie II.2.a.), le volume molaire de ces matériaux augmente selon la tendance **SP₄Mo₈·DMF** < **SP₄Mo₈·DMSO** < **SP₄Mo₈·CH₃CN**, laissant envisager que la molécule de spiropyrane est moins comprimée dans le composé **SP₄Mo₈·CH₃CN** que dans les deux autres. Dans la Figure 82 est représentée la variation des constantes de photo-coloration en fonction du volume molaire des composés **SP₄Mo₈·Solv**. Nous remarquons alors que plus le volume molaire des matériaux augmente, plus leur vitesse de photo-coloration est rapide. De plus, la liaison C_{spiro}—O du SP1 est la plus longue dans le cas du composé **SP₄Mo₈·CH₃CN** (1,52 Å), ce qui en fait la liaison la plus facile à rompre.

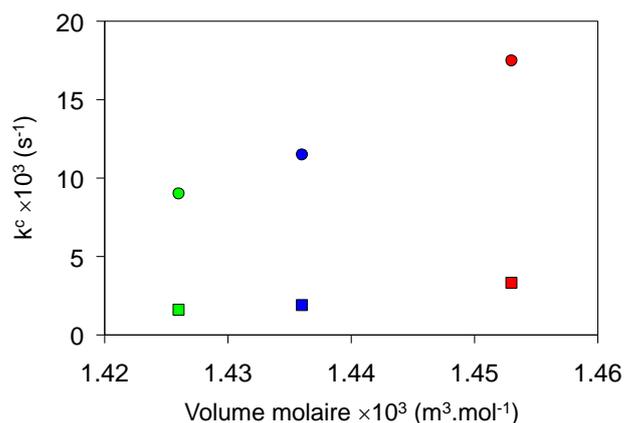


Figure 82. Evolution des constantes cinétiques de photo-coloration k_1^c (●) et k_2^c (■) en fonction du volume molaire pour $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMF}$ (vert), $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{DMSO}$ (bleu) et $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (rouge)

Concernant les matériaux $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ et SP_2Mo_6 , leurs performances photochromiques sont médiocres, avec des contrastes de coloration très faibles et des vitesses de coloration lentes, $k_1^c = 5 \cdot 10^{-4}$ et $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ et SP_2Mo_6 , respectivement. Malgré des longueurs de liaisons $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{O}$ assez longues, 1,49 et 1,48 Å pour $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ et SP_2Mo_6 respectivement, la photo-isomérisation des cations SP^+ est fortement restreinte. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fort chevauchement des bandes de transition TCLM de faible énergie des polyanions $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ avec les bandes d'absorption du cation SP^+ localisées autour de 345 nm. Dans les assemblages $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et SP_3Mo_8 , le cation SP^+ absorbe les UV nécessaires à sa photo-commutation. Cependant, dans les deux matériaux $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$ et SP_2Mo_6 , le chevauchement des bandes permet à l'entité Mo-POM d'absorber les UV émis, inhibant ainsi le procédé d'ouverture de cycle du spiropyrane sous irradiation UV.

d) Quantification des cinétiques de photo-décoloration :

L'évolution temporelle de l'absorption à λ_{max} au cours du temps d'irradiation UV, $\text{Abs}^{\lambda_{\text{max}}}(\text{t})$, est étudiée afin de quantifier les cinétiques de décoloration sous lumière jaune et de décoloration thermique des assemblages Mo-POM/SP. Toutefois, le mécanisme de conversion $\text{MC} \rightarrow \text{SP}$ est complexe, la forme MC passant par de nombreux états intermédiaires pour revenir à l'état initial SP. De plus, les formes MC photo-générées de surface ne sont pas localisées dans les mêmes micro-environnements structuraux que celles se trouvant en profondeur¹⁹. De ce fait, les constantes cinétiques de décoloration sont obtenues en modélisant les données expérimentales à l'aide d'une fonction bi-exponentielle (voir Équation 26), en accord avec la littérature. Les constantes de vitesse de décoloration extraites

des courbes sont k^d_1 et k^d_2 , k^d_1 contribuant majoritairement dans l'évolution temporelle de l'absorption. Les paramètres cinétiques des processus de décoloration sous lumière jaune et de décoloration thermique sont ensuite recensés dans le Tableau 8.

$$Abs^{\lambda_{max}}(t) = A_1 \exp(-k^d_1 t) + A_2 \exp(-k^d_2 t) + A_0 - A_1 - A_2$$

Équation 26. Fonction bi-exponentielle utilisée pour la décoloration

Pour chaque système, l'écart important entre k^d_1 et k^d_2 , et A_1 et A_2 peut s'expliquer en considérant que la photo-isomérisation du SP est plus efficace en surface et que seule une quantité minime de forme MC est générée plus en profondeur, eu égard de la profondeur de pénétration des rayonnements lumineux incidents dans la matière. Par conséquent, une molécule MC de surface est essentiellement entourée de formes ouvertes similaires, entraînant une augmentation de la polarité de son environnement local. En surface, la molécule MC est stabilisée, causant une conversion MC \rightarrow SP de surface lente, avec comme constante de vitesse k^d_1 . A l'inverse, les formes MC photo-générées en profondeur sont principalement entourées d'isomères SP moins polaires et sont ainsi moins bien stabilisées. La conversion MC \rightarrow SP de volume est définie par k^d_2 .

Les spectres des évolutions temporelles de $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ de tous les matériaux lors des processus de coloration et de décoloration sont affichés dans la Figure 83 ($\lambda_{max} = 555 - 600$ nm). La comparaison des spectres d'évolution temporelle de $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ nous permet de remarquer une différence notable des processus de décoloration, comme observé dans les Figure 79 et Figure 80, ainsi que le Tableau 8. L'intensité de la bande photo-générée chute drastiquement avec le temps lorsque la décoloration est induite par une excitation lumineuse, tandis qu'elle diminue légèrement durant la décoloration thermique. Le processus de décoloration est donc fortement accéléré lorsque les échantillons sont exposés à la lumière jaune. Par ailleurs, les pertes en absorption de tous les matériaux sont déduites de ces spectres et regroupées dans le Tableau 8. La décoloration sous lumière jaune permet de revenir à la couleur initiale du matériau, l'intensité des bandes photo-colorées ayant effectivement perdu plus de 90 % de leur intensité. Toutefois, dans l'obscurité, le retour à l'état initial est plus lent, les pertes de l'intensité de la bande photo-générée étant comprises entre 10 et 30 %. Cette étude cinétique prouve que la majorité des espèces MC photo-générées reste relativement stabilisées grâce au réseau hybride polaire à température ambiante.

(a)	Décoloration Lumière Jaune						
	SP ₄ Mo ₈ .Solv			SP ₃ Mo ₈	SP ₂ AlMo ₆	SP ₂ Mo ₆	SP ₃ PMo ₁₂
	CH ₃ CN	DMSO	DMF				
λ^{\max} (nm)	590	584	580	600	556	598	562
A ₀	0,912	0,477	0,193	0,839	0,186	0,118	0,116
A ₁	0,619	0,328	0,135	0,395	0,115	0,068	0,053
A ₂	0,285	0,143	0,049	0,429	0,062	0,048	0,050
k ^{dl} ₁ (ms ⁻¹)	13,0 ± 0,6	35,2 ± 1,9	61,2 ± 4,1	10,3 ± 1,0	31,7 ± 2,2	46,9 ± 3,5	25,6 ± 2,5
k ^{dl} ₂ (ms ⁻¹)	2,6 ± 0,3	3,6 ± 0,4	3,9 ± 0,6	2,2 ± 0,2	1,8 ± 0,2	3,7 ± 0,4	1,4 ± 0,1
R ²	0,9997	0,9987	0,9971	0,9995	0,9969	0,9982	0,9966
Perte (%)	99	98	95	98	95	99	89
(b)	Décoloration Thermique						
	SP ₄ Mo ₈ .Solv			SP ₃ Mo ₈	SP ₂ AlMo ₆	SP ₂ Mo ₆	SP ₃ PMo ₁₂
	CH ₃ CN	DMSO	DMF				
λ^{\max} (nm)	590	584	580	600	556	598	562
A ₀	0,912	0,477	0,193	0,839	0,186	0,118	0,116
A ₁	0,026	0,019	0,028	0,013	0,009	0,005	0,008
A ₂	0,060	0,030	0,035	0,046	0,019	0,009	0,013
k ^{dt} ₁ (ms ⁻¹)	29,9 ± 1,5	26,2 ± 2,7	36,7 ± 4,1	29,3 ± 4,7	24,2 ± 1,9	36,1 ± 6,3	29,0 ± 5,2
k ^{dt} ₂ (ms ⁻¹)	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,04	0,6 ± 0,07	0,3 ± 0,03	0,3 ± 0,03	0,5 ± 0,08	0,5 ± 0,07
R ²	0,9992	0,9961	0,9938	0,9965	0,9982	0,9891	0,9891
Perte (%)	8	9	32	6	15	13	18

Tableau 8. Tableau recensant les paramètres cinétiques des décolorations, sous lumière jaune (a) et thermique (b), des assemblages Mo-POM/SP. λ^{\max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, A₀, A₁ et A₂ les constantes des courbes de modélisation, k^{dl}₁ et k^{dl}₂ les constantes cinétiques de la décoloration sous lumière jaune, k^{dt}₁ et k^{dt}₂ les constantes cinétiques de la décoloration thermique, R² le coefficient de régression des courbes de modélisation et les pertes en absorption lors des différentes décolorations

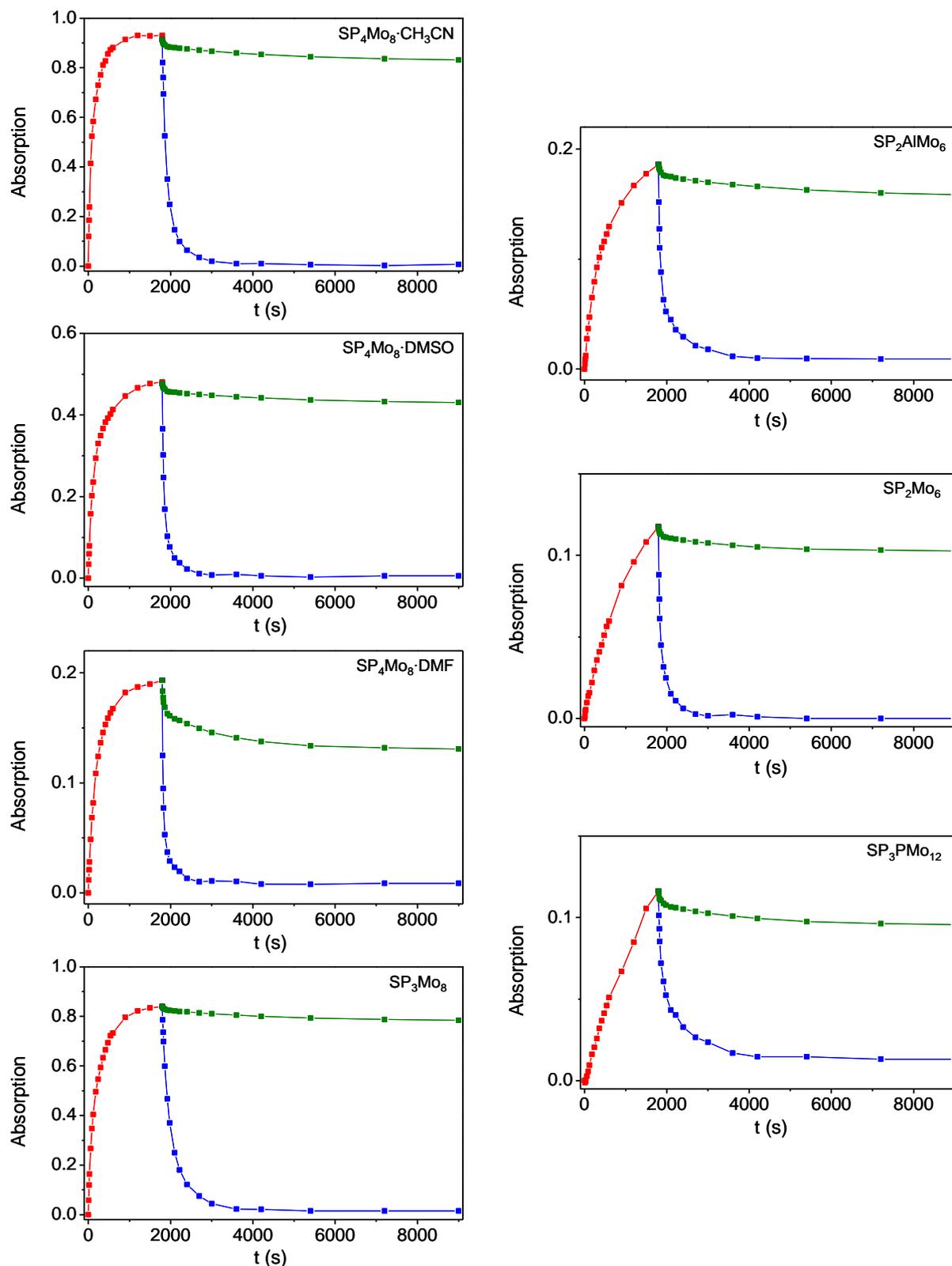


Figure 83. Evolutions temporelles de l'absorption lors des processus de photo-coloration (■) et de décoloration, lumière jaune (■) et thermique (■), pour SP₄Mo₈·CH₃CN, SP₄Mo₈·DMSO, SP₄Mo₈·DMF, SP₃Mo₈, SP₂AlMo₆, SP₂Mo₆ et SP₃PMo₁₂. Les points expérimentaux sont modélisés à l'aide des fits adaptés

Parmi tous les matériaux, seuls les matériaux SP₄Mo₈·CH₃CN et SP₃Mo₈ présentent des évolutions d'absorption les plus intéressantes. Tout d'abord, lorsque nous comparons les

deux courbes de décoloration des deux matériaux **SP₄Mo₈·CH₃CN** et **SP₃Mo₈**, nous pouvons observer que l'absorption $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ lors de la décoloration thermique reste presque inchangée en fonction du temps, nous laissant affirmer que ces deux matériaux peuvent être considérés comme des systèmes quasi-bistables en condition ambiante. En outre, les cinétiques de coloration et de décoloration de ces systèmes sous lumière jaune sont comparables, par exemple pour **SP₄Mo₈·CH₃CN**, $k^c_1 = 17,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k^c_2 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k^{dl}_1 = 13,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k^{dl}_2 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. De plus, les allures des courbes $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ ressemblent à des fonctions créneau en raison d'un palier visible à partir d'environ 20 min d'irradiation UV puis une décoloration totale, révélant alors leur potentielle application pour des mémoires optiques enregistrables et effaçables. C'est la raison pour laquelle, des tests de cycles de coloration/décoloration à température ambiante ont été effectués sur ces deux matériaux. Les tests de cycles de coloration/décoloration consistent à irradier les échantillons sous une lumière UV pendant une minute, puis à les ré-irradier sous une lumière jaune pendant 5 min ou 15 min, pour **SP₄Mo₈·CH₃CN** et **SP₃Mo₈** respectivement, et ce 20 fois de suite. Les absorptions photo-générées correspondantes sont suivies par spectroscopie UV, et les évolutions de $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ sont montrés dans la Figure 84. A chaque cycle de photo-coloration, les valeurs expérimentales de $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ varient toutes autour d'une valeur moyenne sans montrer de réelle fatigue, il en va de même pour la décoloration sous lumière jaune. Les vingt cycles de coloration/décoloration successifs révèlent que les changements de couleur sont bien réversibles et peuvent être effectués sans aucune perte essentielle en absorption. De plus, les deux systèmes hybrides montrent une très bonne cyclabilité, à l'échelle du laboratoire. Ces matériaux peuvent donc être suffisamment robustes pour résister à des processus d'enregistrement/effacement répétés indéfiniment.

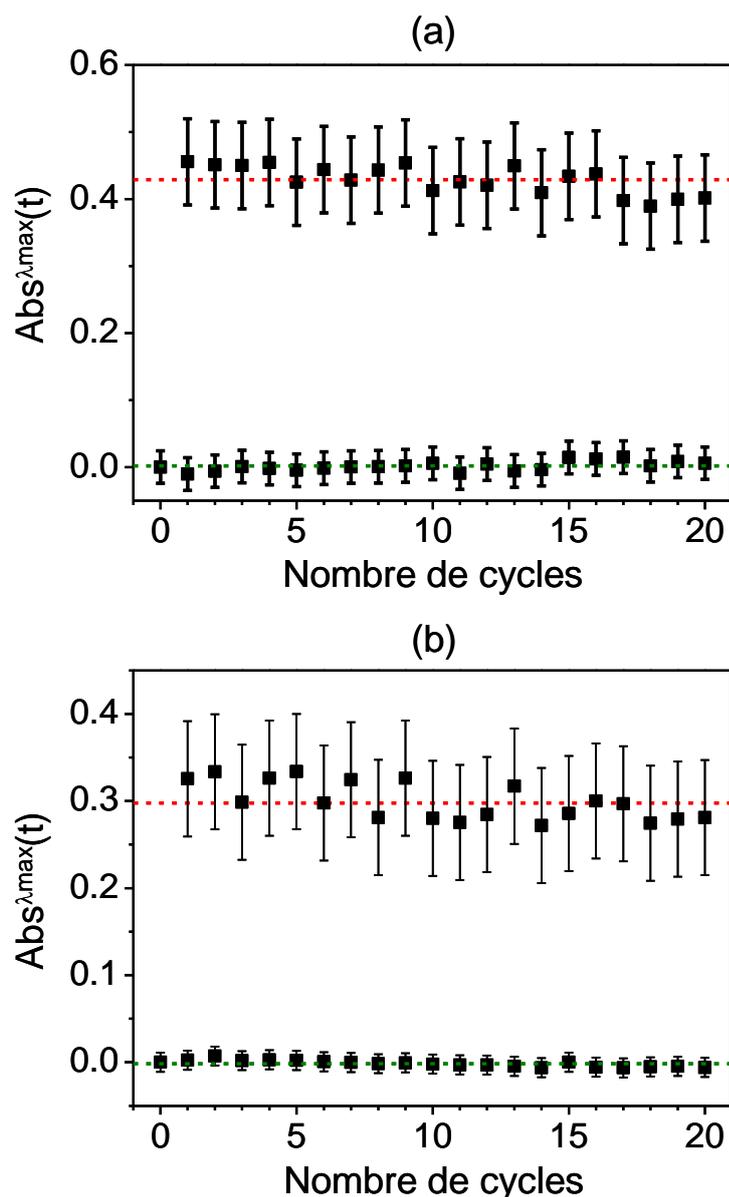


Figure 84. Evolutions des $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ de $SP_4Mo_8 \cdot CH_3CN$ ($\lambda_{max} = 590$ nm) et SP_3Mo_8 ($\lambda_{max} = 600$ nm) pendant 20 cycles successifs de coloration/décoloration à température ambiante. Les droites rouge et verte indiquent les valeurs moyennes des absorptions dans les états colorés et décolorés, respectivement

Lors du processus d'auto-assemblage entre un cation SP^+ et une entité Mo-POM, il n'est pas évident de contrôler le réseau hybride autour du Mo-POM. C'est pourquoi il a été envisagé de greffer de manière covalente une molécule de spiropyrane SP neutre directement sur une brique inorganique, par analogie avec les systèmes hybrides Mo-POM—COA. Nous avons donc cherché à concevoir des matériaux hybrides dans lesquels des molécules organiques intrinsèquement photochromes sont liées à des systèmes hybrides ou inorganiques à travers des liaisons covalentes. Dans la partie suivante, les matériaux hybrides organique-inorganique étudiés sont issus d'un greffage covalent d'une molécule organique photochrome à la surface d'un polyanion, tel que les polyoxomolybdates ou les polyoxotungstates.

III] Greffage covalent de dérivés spiropyranes photochromes sur des polyoxomolybdates : Elaboration de matériaux hybrides Mo-POMs—SP⁺ à l'état solide :

Hormis quelques dérivés cationiques, la majorité des molécules spiropyrane et spironaphthoxazine sont neutres. Si ces molécules développent de très bonnes propriétés photochromes en solution, elles sont cependant très limitées voir anihilées à l'état solide²⁰. Nous avons considéré une nouvelle approche qui consiste à vérifier si le greffage covalent de dérivés spiro neutres sur des Mo-POMs (noté Mo-POMs—SP ou SN) permet d'exalter les propriétés photochromiques de ces molécules. Le greffage covalent des molécules organiques photochromes sur un composé hybride à base de Mo-POM a été réalisé à l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV). Dans cette partie, seules les propriétés optiques des matériaux synthétisés sont étudiées, en appliquant le modèle cinétique établi pour les systèmes Mo-POMs/SP. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'ANR BIOOPOM.

1) Etude d'assemblages covalents associant le polyanion $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}\}_2]^{3-}$ avec des dérivés spiro :

a) Principe du greffage :

Lors de cette étude, les molécules organiques photochromes neutres, telles qu'un dérivé du spiropyrane ou un dérivé du spironaphthoxazine sont greffées sur un anion de type Anderson $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}\}_2]^{3-}$ qui est fonctionnalisé par deux fonctions amine. Ce polyanion a été répertorié pour la première fois par Hasenknopf et al.²¹. L'hétéroélément M peut être un métal divalent ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) ou trivalent ($\text{M} = \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Dans le cas où l'hétéroélément M est un métal trivalent, les deux fonctions amine sont positionnées sur les deux faces du polyanion en coordonnant l'hétéroélément central (voir Figure 85).

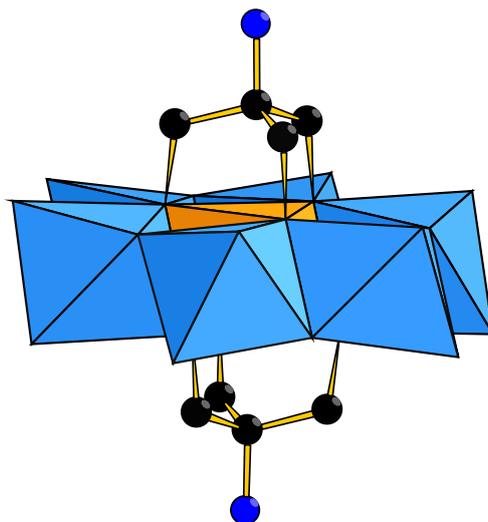


Figure 85. Représentation en polyèdres de coordination du polyanion $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]^{3-}$

Notre étude consiste à fonctionnaliser ce polyanion avec des dérivés spiro (voir Figure 86). Pour ce faire, sur ce polyanion $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]^{3-}$ sont greffés des dérivés du spiro fonctionnalisés par un groupements carboxyliques par couplage peptidique. Il est possible de fonctionnaliser un ou les deux cotés.

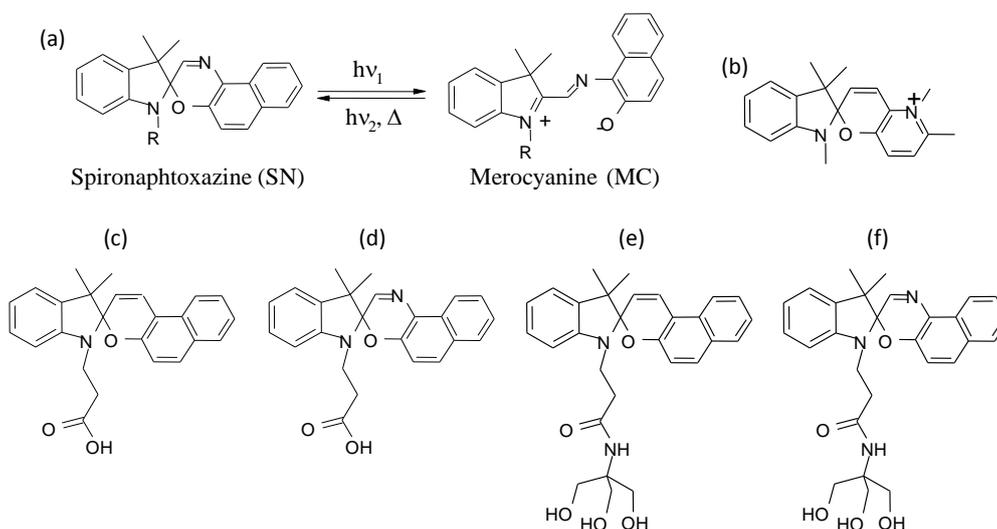


Figure 86. Représentation des molécules organiques utilisées : (a) Représentation schématique de l'ouverture de cycle photo-induite du SN, (b) Représentation du cation SP^+ , (c) Représentation du SPCOOH , (d) Représentation du SNCOOH , (e) Représentation du SPtris et (f) Représentation du SNtris

Nous présentons ici l'étude photochromique des composés organiques SPtris et SNtris , ainsi que celle des composés hybrides : $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]^{22}$, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ et $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$. Ces matériaux sont composés de l'anion d'Anderson lié de manière covalente à une ou deux

molécules organiques neutres, spiropyrane ou spironaphtoxazine (voir Figure 87). Le composé $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ est composé de l'anion d'Anderson fonctionnalisé par une molécule SP d'un côté et une molécule SN de l'autre côté. Le composé $(SP)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ correspond à l'anion d'Anderson fonctionnalisé de deux molécules SN et assemblé à deux cations SP^+ par auto-assemblage. Les matériaux ayant été préparés à Versailles, nous ne discuterons pas ici les conditions de synthèses, ni les caractérisations par diffraction des rayons X sur monocristaux, par spectroscopie IR, par analyse élémentaire et par spectroscopie RMN 1H et ^{13}C ; nous discuterons uniquement les propriétés optiques de ces matériaux.

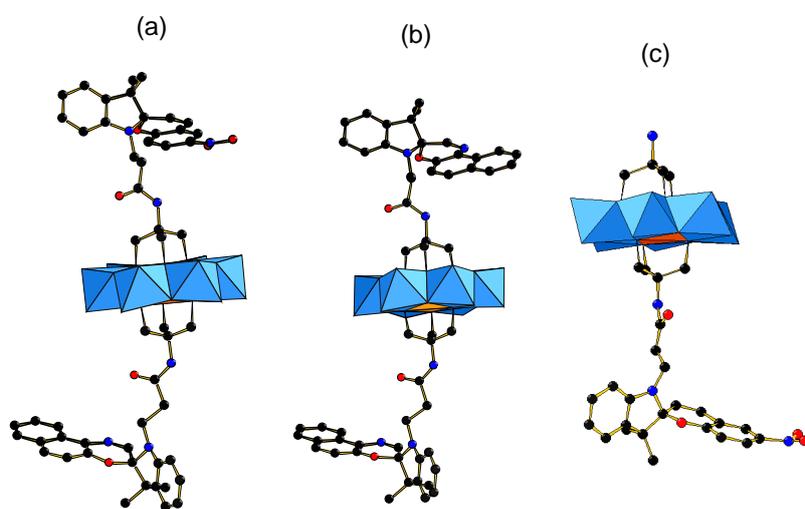


Figure 87. Représentation en ball and stick et en polyèdres de coordination des matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ (a), $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ (b) et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ (c), les polyèdres bleu représentent les octaèdres de molybdène et le polyèdre orange l'octaèdre de manganèse

b) Etude des propriétés optiques à l'état solide :

Les propriétés optiques des matériaux hybrides $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ ont été étudiées en condition ambiante par spectroscopie de réflexion diffuse à l'état solide et sont comparées. Les transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ des matériaux sont donnés dans la Figure 88. Nous pouvons observer clairement que les deux matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ disposent d'un gap optique identique, d'une valeur de 2,93 eV (423 nm). Nous remarquons également que SPtris présente exactement la même valeur de gap optique. En comparant maintenant avec un matériau hybride organique-inorganique Mo-POM/COA contenant une brique inorganique similaire, le matériau $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$ a un gap optique autour de 3,1 eV (400 nm). Cette

observation permet d'affirmer que la composante organique SP dicte le seuil d'absorption dans les matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$.

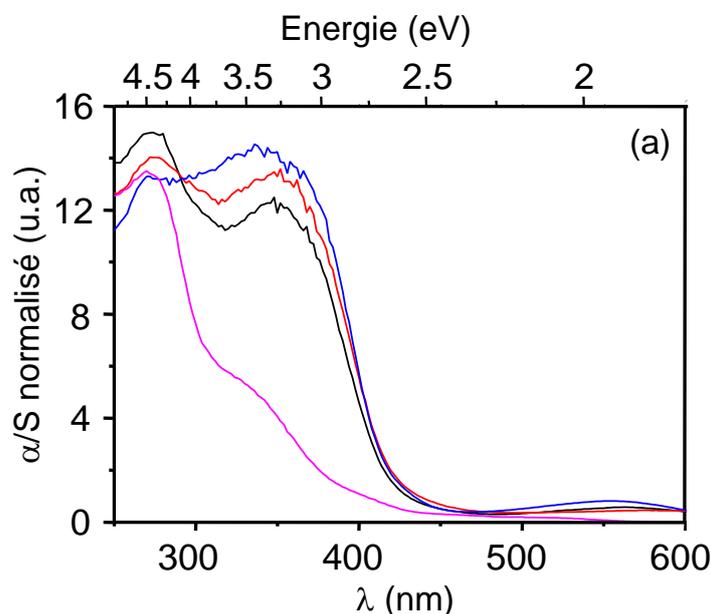


Figure 88. Transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$. Spectres de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ (noir), $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ (rouge), SPtris (bleu) et l'entité Mo-POM de référence $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}((OCH_2)_3CNH_2)_2]$ (rose)

Des photographies des matériaux excités sous UV à 365 nm sont données en Figure 89. Sous irradiation UV, les deux matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ développent un photochromisme efficace à l'état solide et à température ambiante, avec un contraste de coloration remarquable et des vitesses de coloration rapides. En effet, sous excitation UV, les deux échantillons, de couleur blanc rosé initialement, deviennent progressivement violet foncé. De plus, la couleur photo-générée est détectable à l'œil après seulement 30 s d'irradiation UV, et la couleur n'évolue plus au bout de 30 minutes, ce qui en fait d'excellents commutateurs moléculaires bistables.



Figure 89. Photographies des échantillons pour différents temps de photo-coloration et de décoloration (en minutes) pour (a) $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$, (b) $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$

Les évolutions des absorptions photo-générées $Abs(t)$ en fonction du temps d'irradiation UV de tous les matériaux ont été étudiées et sont représentées dans la Figure 90. Comme pour les matériaux Mo-POM/SP⁺ obtenus par auto-assemblage, un large massif apparaît dans le domaine du visible ($\lambda = 350 - 700$ nm) en fonction du temps d'irradiation pour chaque matériau Mo-POM—SP. Ce massif est composé de deux larges bandes d'absorption qui poussent en fonction du temps d'irradiation UV. La bande la plus intense est localisée dans la gamme $\lambda = 450 - 650$ nm. L'autre bande est située à λ_{max} autour de 410 nm, à proximité du gap optique des matériaux. Le changement de couleur observé est associé à la croissance de la large bande positionnée entre 450 et 650 nm qui est caractéristique de la forme ouverte MC de la molécule de spiropyrane. De plus, lors du processus de photocoloration, les bandes d'absorption subissent un léger effet hypsochrome, indiquant la croissance de plusieurs bandes d'absorption avec le temps d'irradiation UV. Notons que le composé SPtris est l'une des rares molécules de spiropyrane neutre qui présente un photochromisme très efficace à l'état solide et à température ambiante, par comparaison, la molécule SPCOOH n'est pas photochrome sous des conditions d'irradiation UV similaires.

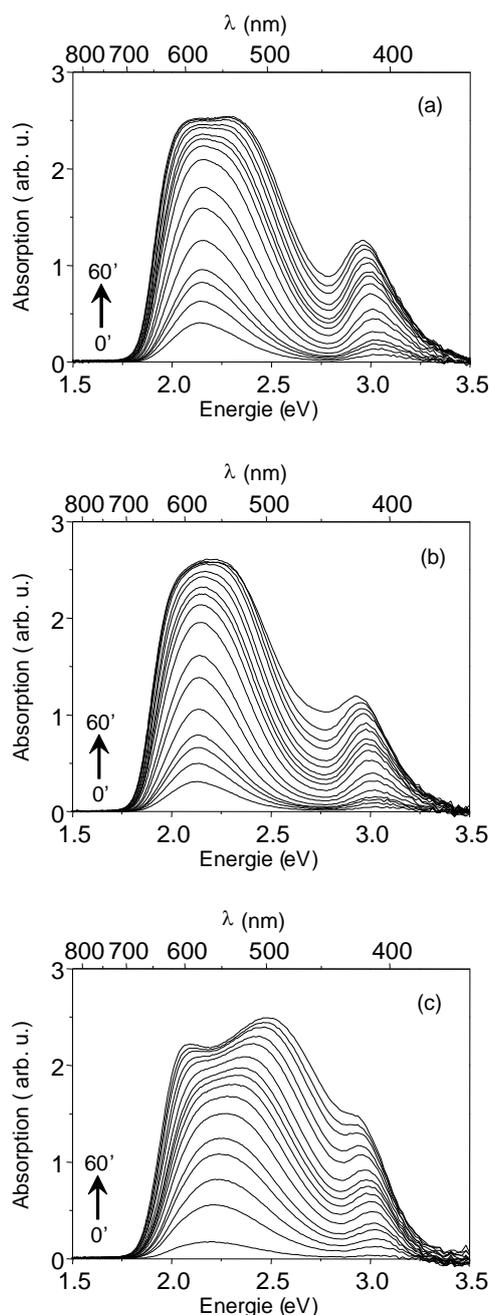


Figure 90. Evolutions des absorptions photo-générées en fonction du temps d’irradiation UV à 365 nm (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 1 min 30 s, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 et 30 min) pour $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$ (a) et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ (b) et SPtris (c)

Les cinétiques de photo-coloration à température ambiante des matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ et SPtris sont quantifiées à partir des spectres $\text{Abs}^{\lambda_{\text{max}}}(\text{t})$ en fonction du temps, voir Figure 91, qui sont modélisées par la loi de vitesse bi-exponentielle utilisée pour les systèmes ioniques Mo-POM/ SP^+ (voir Equation 9), rappelons que concernant la molécule neutre SP, $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$. Les paramètres des cinétiques de photo-coloration sont recensés dans le Tableau 9, k_1^c et k_2^c étant les constantes de vitesse de coloration, avec k_1^c décrivant la contribution majeure de l’évolution temporelle

de l'absorption. Les deux matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$ et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ présentent des vitesses de photo-coloration rapides à l'état solide et quasi-similaires, et leurs photo-réponses sont légèrement plus rapides que celle de la molécule organique photochrome SPtris. Les changements de couleur de ces différents assemblages Mo-POM—SP diffèrent très peu, montrant ainsi clairement que l'efficacité de la photo-isomérisation du spiropyrane est similaire dans la série des matériaux.

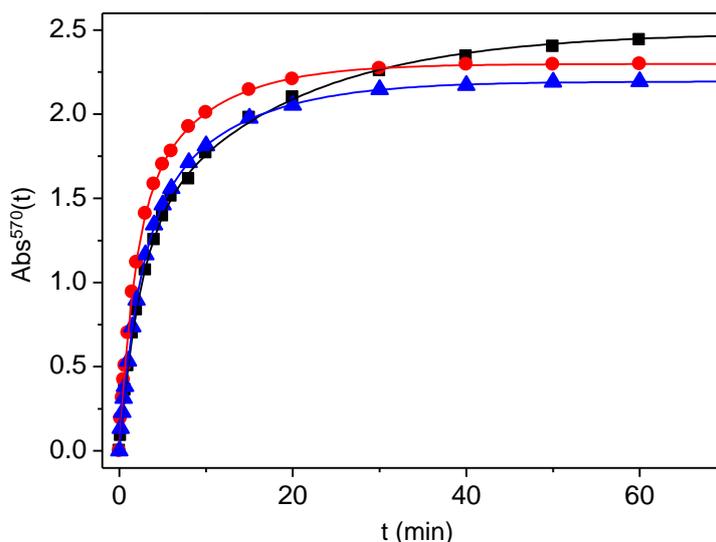


Figure 91. Evolutions temporelles de l'absorption lors du processus de photo-coloration des matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$ (●) et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ (▲) et SPtris (■)

	Mo-POM—(SP) ₂	Mo-POM—(SP)	SNTris
λ^{\max} (nm)	570	570	570
A_1	-0,590	-0,544	-0,038
A_2	-0,536	-0,276	-0,018
k^c_1 (ms ⁻¹)	15,1 ± 1,9	11,3 ± 0,7	9,6 ± 0,2
k^c_2 (ms ⁻¹)	4,3 ± 0,7	3,2 ± 0,5	1,6 ± 2,2
R^2	0,9993	0,9992	0,9965

Tableau 9. Tableau recensant les paramètres des cinétiques de photo-coloration des assemblages Mo-POM—SP. λ^{\max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, A_1 et A_2 les constantes des courbes de modélisation, k^c_1 et k^c_2 les constantes cinétiques et R^2 le coefficient de régression des courbes de modélisation

Une fois irradiés par un rayonnement UV pendant 30 minutes, la couleur violette profonde de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})]$ et de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ ne décline pas dans l'obscurité. Toutefois, ces deux matériaux reviennent à leur couleur initiale en quelques minutes lors d'une exposition à une lumière jaune, révélant des systèmes photoactifs bistables. Les cinétiques de décoloration, lumière jaune et thermique, des matériaux sont déduites des évolutions $\text{Abs}^{\lambda^{\max}}(t)$. La dégradation temporelle des bandes d'absorption photo-

généralisées du matériau $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ est suivie, voir Figure 92, et modélisées à l'aide d'une loi de vitesse bi-exponentielle (Equation 11). Le processus de décoloration thermique de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ est très limité et indétectable à l'œil, $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ diminue très lentement et la perte d'absorption n'est que de 6 % après 5 heures dans l'obscurité. A l'opposé, la décoloration est considérablement améliorée lorsque les échantillons photo-colorés sont exposés à une lumière jaune, la perte en absorption est plus rapide, atteignant 88 % au bout de 5 heures sous lumière jaune pour $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$.

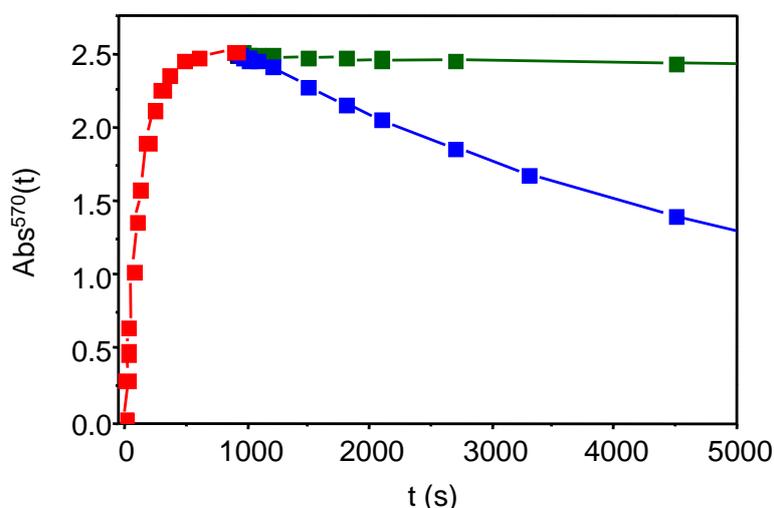


Figure 92. Evolutions temporelles de l'absorption du matériau $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ lors des processus de photo-coloration (■) et de décoloration lumière jaune (■) et thermique (■), les points expérimentaux sont modélisés à l'aide des fits adaptés

Les propriétés optiques des matériaux hybrides $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$, $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ et $(SP)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ ont aussi été étudiées par spectroscopie de réflexion diffuse à l'état solide. Les transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ des matériaux sont donnés dans la Figure 93. Concernant le matériau $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ (Figure 93a), sa transformée de Kubelka-Munk est comparée à celles du SNtris et du $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNH_2\}_2]$. Le seuil d'absorption du $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ se superpose au seuil d'absorption du SNtris, il est donc principalement attribuable à l'absorption de la fraction spironaphthoxazines. De plus, le gap optique de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ vaut 3,13 eV (396 nm). Dans la Figure 93b, nous constatons que $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ a un seuil d'absorption comparable à celui du SPtris, révélant ainsi que la composante SP impose le gap optique dans ce matériau. Par ailleurs, la valeur du gap optique du composé $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ est de 2,92 eV (424 nm). Concernant le matériau $(SP)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ (Figure 93c), il a un gap optique de

3,11 eV (398 nm) semblable à $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$. Toutefois, par comparaison avec le matériau $\text{SP}_7\text{Na}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_4(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_4]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, un matériau de référence du cation organique SP^+ , nous observons que le seuil d'absorption du $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ est similaire à celui du $\text{SP}_7\text{Na}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_4(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_4]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$, indiquant que le seuil d'absorption est dominé par l'absorption du contre-cation SP^+ .

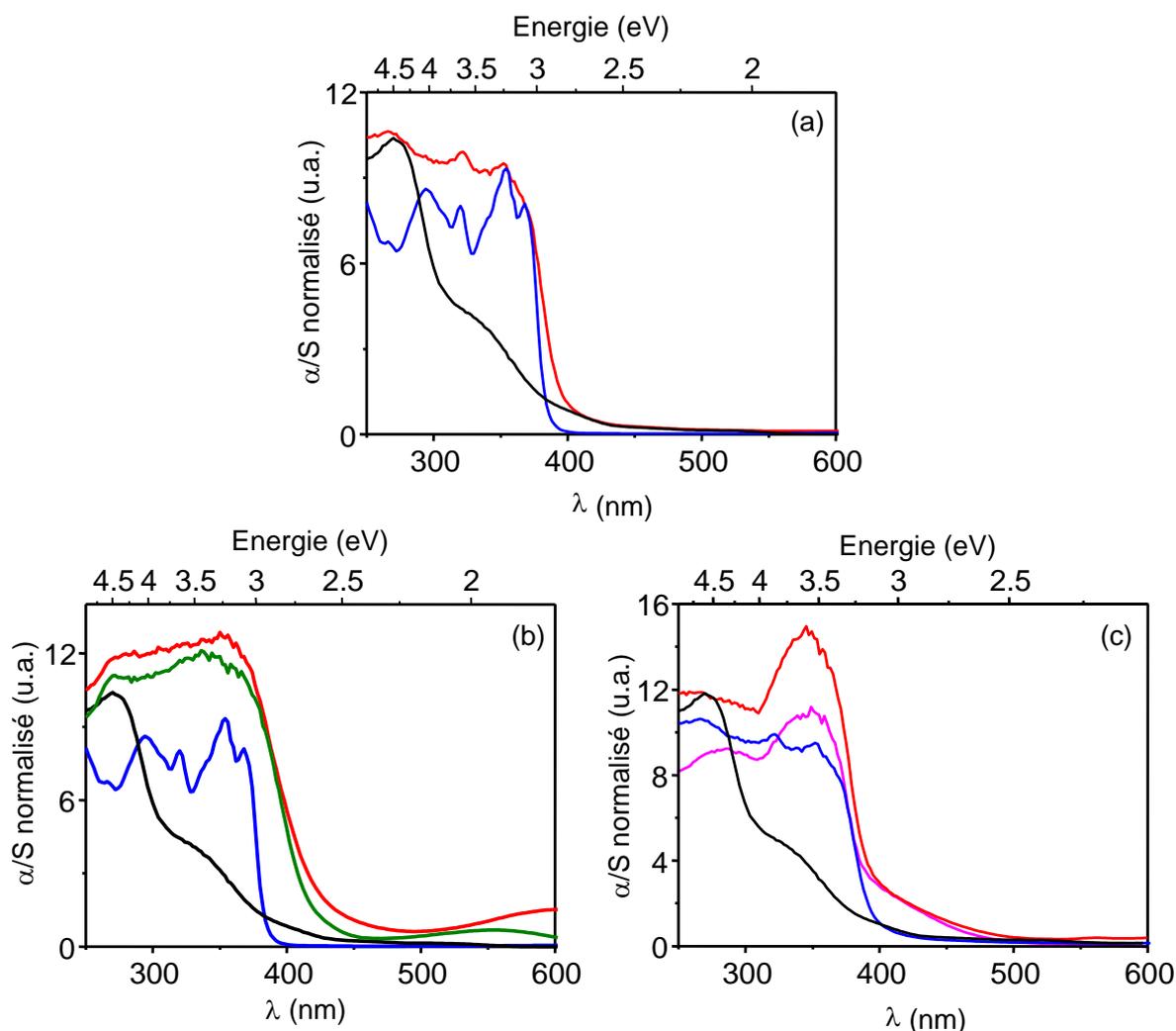


Figure 93. (a) Spectres de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ (rouge), SNtris (bleu) et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$ (noir). (b) Spectres de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ (rouge), SNtris (bleu), SPtris (vert) et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$ (noir). (c) Spectres de $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ (rouge), $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ (bleu), $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$ (noir) et $\text{SP}_7\text{Na}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_4(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_4]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (rose)

Les photographies de ces matériaux irradiés sous UV à 365 nm sont données en Figure 94. Comme le montre la figure, les matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$, et $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ présentent aussi des photochromismes efficaces à l'état solide et à température ambiante. Concernant le matériau $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, la couleur passe d'un blanc grisâtre à un bleu profond très

rapidement sous irradiation UV, avec un contraste de coloration remarquable. Sous une exposition aux UV similaire aucun changement de couleur significatif n'est détectable pour le composé SNtris même après une irradiation UV longue de plusieurs heures. Ceci met clairement en évidence que des matériaux hybrides avec un photochromisme efficace à l'état solide peuvent être obtenus par greffage covalent à l'état solide d'un dérivé de spiropyrane, même très faiblement photochrome, sur l'entité $[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. Le matériau $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ développe une coloration bleuâtre rapidement pour finir avec une couleur pourpre profond. Notons que cette couleur finale diffère légèrement de la couleur photo-générée de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$. Par ailleurs, le matériau $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ présente un bon photochromisme, passant d'un gris-beige à un violet. Après l'arrêt de l'irradiation UV, l'excitation est arrêtée et les matériaux sont maintenus sous une lumière ambiante, à température ambiante. Visiblement, les colorations photo-induites des matériaux disparaissent progressivement. La décoloration est toutefois plus rapide pour $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, la couleur photo-générée disparaissant totalement en dix minutes et révélant ainsi un système réversible très rapide.

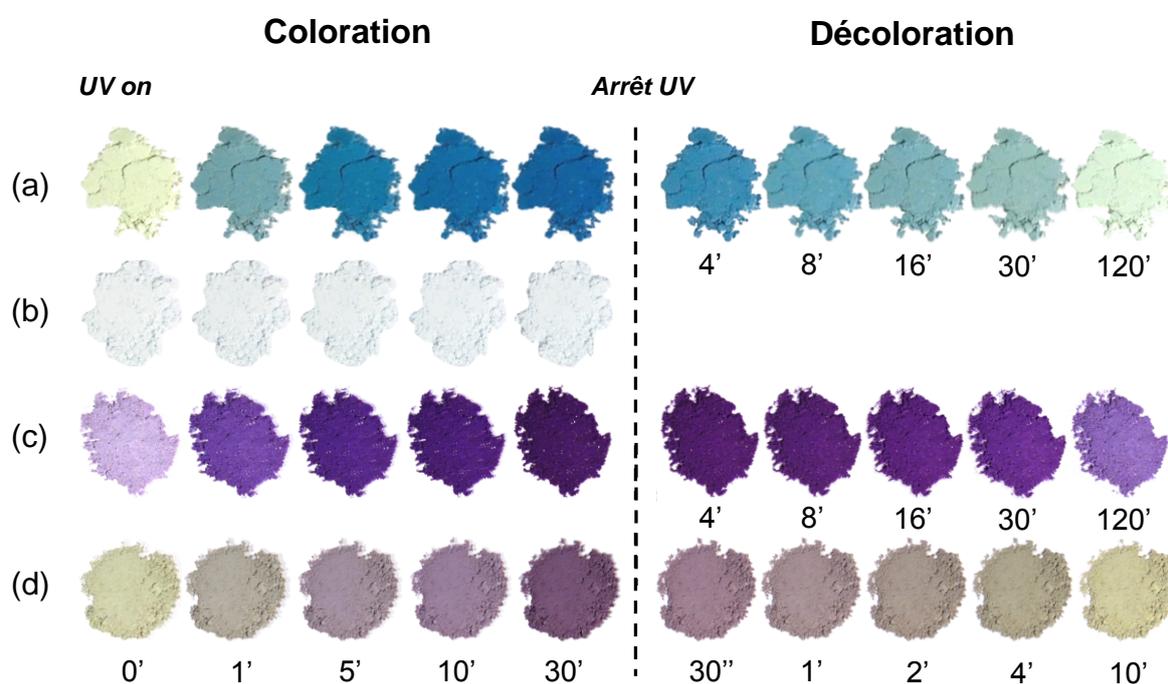


Figure 94. Photographies des échantillons pour différents temps de photo-coloration et de décoloration (en minutes) pour (a) $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, (b) SNtris, (c) $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$, (d) $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$

Les évolutions des absorptions photo-générées $\text{Abs}(t)$ en fonction du temps d'irradiation UV de tous les matériaux ont été étudiées et sont représentées dans la Figure 95.

Les spectres d'absorption de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ et SNtris montrent clairement la croissance d'une large bande d'absorption localisé à $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ caractéristique du changement de couleur. Le spectre d'absorption de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ révèle la croissance de trois bandes d'absorption positionnées à $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$, 570 nm (la plus intense) et 620 nm , confirmant la présence des deux molécules organiques SN et SP dans ce matériau hybride covalent. En raison de la superposition des deux bandes 570 nm et 620 nm , l'absorption dans la gamme $\lambda = 450\text{-}700 \text{ nm}$ est plus large que celle de $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, expliquant la différence de couleur des deux matériaux hybrides Mo-POM. Sous une exposition aux UV similaire, le matériau $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ développe une large absorption à $\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$ qui est comparable à celle des assemblages ioniques Mo-POM/SP⁺. La bande à $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ n'est toutefois pas perceptible, ce qui confirme que la photo-réponse est principalement dominée par l'absorption de la forme MC des contre-cations SP⁺.

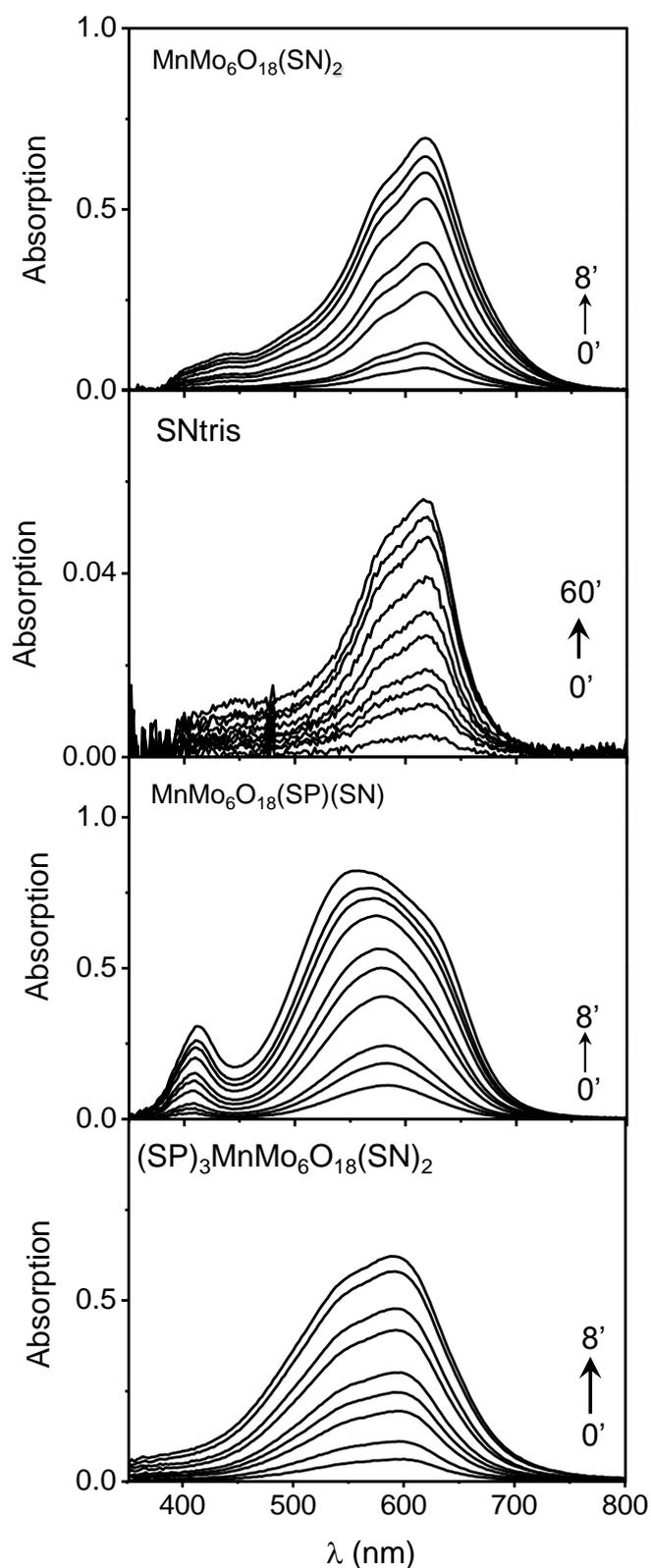


Figure 95. Evolutions des absorptions photo-générées en fonction du temps d'irradiation UV à 365 nm (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 1 min 30 s, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 et 30 min) pour $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$, SNtris, $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ et $(\text{SP})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$

Les cinétiques de photo-coloration à température ambiante de tous les matériaux sont quantifiées à partir des spectres $Abs^{\lambda_{max}}(t)$. Les paramètres des cinétiques de photo-coloration sont recensés dans le Tableau 10, k^c_1 et k^c_2 étant les constantes de vitesse de coloration, avec k^c_1 décrivant la contribution majeure de l'évolution temporelle de l'absorption. Les cinétiques de photo-coloration des matériaux contenant une molécule SN sont comparées dans la Figure 96. Les matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ ont des vitesses de photo-coloration similaires (Figure 96a). Cela peut être expliqué par les arrangements structuraux comparables des deux matériaux et les environnements semblables des molécules SN. En outre, les colorations des matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ sont bien plus rapides et plus intenses que celle de SNtris, comme observé dans les photographies. L'ouverture de cycle photo-induite de la molécule SN est donc plus efficace dans les deux matériaux hybrides que dans la molécule organique car la forme MC photo-générée est mieux stabilisée dans les réseaux hybrides polaires. Parallèlement, la cinétique du $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$ est comparée à celle du $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$. L'absorption finale de la photo-coloration est moins intense pour $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$. Toutefois, les vitesses de photo-commutation de la molécule SP ($\lambda_{max} = 570$ nm) sont semblables, $k^c_1 = 15,1$ ms⁻¹ et 16,6 ms⁻¹ pour $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$ et $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$, respectivement. Concernant l'assemblage mixte covalent et ionique, $(SP)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$, la cinétique de photo-coloration des contre-cations SP⁺ dans ce matériau est plus beaucoup plus lente que celle de l'assemblage covalent $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$, présentant même les constantes cinétiques les plus faibles de la série ($k^c_1 = 7,3$ ms⁻¹ et $k^c_2 = 1,4$ ms⁻¹).

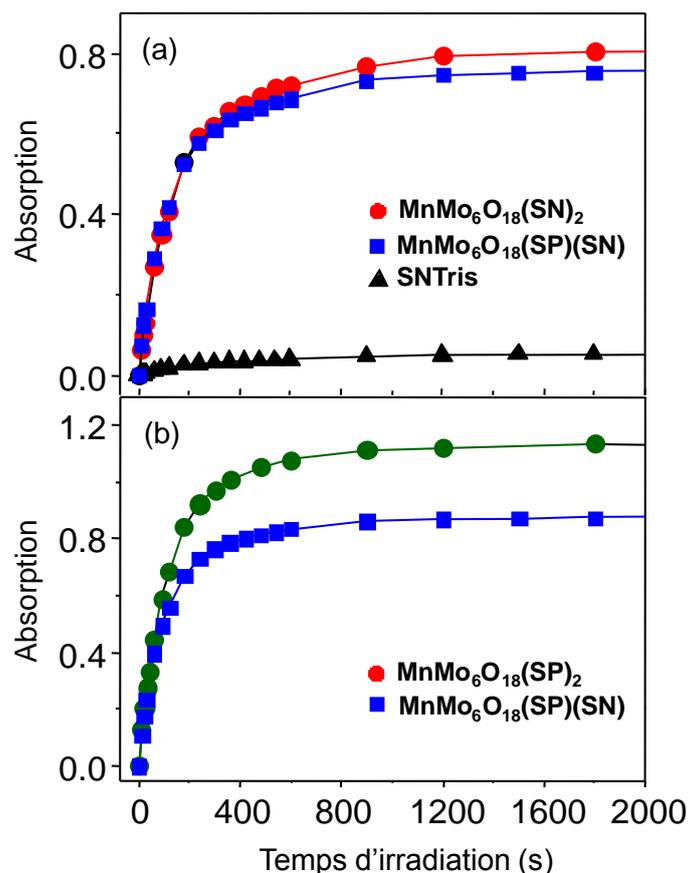


Figure 96. Comparaisons des évolutions temporelles des absorptions lors du processus de photo-coloration des matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ (●) et $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})(\text{SP})]$ (■), SNTris (▲) avec celle du matériau $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ (●)

	Mo-POM(SP) ₂	Mo-POM(SP)(SN)	Mo-POM(SN) ₂	(SP) ₃ [Mo-POM(SN) ₂]	SNTris	
λ^{\max} (nm)	570	570	620	620	584	620
A ₁	-0,590	-0,496	-0,459	-0,544	-0,433	-0,038
A ₂	-0,536	-0,377	-0,300	-0,276	-0,415	-0,018
k ₁ ^c (ms ⁻¹)	15,1 ± 1,9	16,6 ± 1,4	13,0 ± 0,9	11,1 ± 0,7	7,3 ± 0,0	1,6 ± 0,2
k ₂ ^c (ms ⁻¹)	4,3 ± 0,7	4,1 ± 0,5	2,5 ± 0,4	2,0 ± 0,5	1,4 ± 0,5	10,4 ± 2,2
R ²	0,9993	0,9994	0,9993	0,9992	0,9981	0,9965

Tableau 10. Tableau recensant les paramètres des cinétiques de photo-coloration des assemblages Mo-POM—SP. λ^{\max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, A₁ et A₂ les constantes des courbes de modélisation, k₁^c et k₂^c les constantes cinétiques et R² le coefficient de régression des courbes de modélisation

Les cinétiques de décoloration, lumière jaune et thermique, des matériaux sont déduites des évolutions $\text{Abs}^{\lambda^{\max}}(t)$. La dégradation temporelle des bandes d'absorption photo-générées est suivie et modélisée à l'aide d'une loi de vitesse bi-exponentielle (Equation 11), avec k₁^f et k₂^f les constantes de vitesse de décoloration, k₁^f décrivant la contribution majeure de l'évolution temporelle de l'absorption. Les paramètres de cinétiques de décoloration sont recensés dans le Tableau 11. Les matériaux $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ et

(TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SP)₂] présentent des cinétiques bien différentes. Contrairement au matériau (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SP)₂], le composé (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SN)₂] développe une décoloration thermique très rapide, la perte d'absorption étant importante au bout de 5 h de décoloration (perte de 74 %). Lorsque l'échantillon photo-coloré est exposé à une lumière jaune, la décoloration est améliorée, la perte en absorption étant de 89 % au bout de 5 h d'irradiation lumineuse.

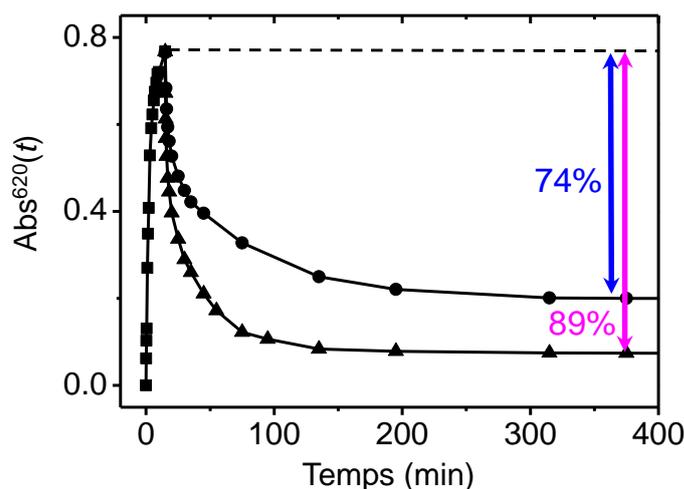


Figure 97. Evolution temporelle de l'absorption du matériau (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SN)₂]

(a)	Décoloration Lumière Jaune				
	MnMo ₆ O ₁₈ (SP) ₂	MnMo ₆ O ₁₈ (SP)(SN)	MnMo ₆ O ₁₈ (SN) ₂	(SP) ₃ MnMo ₆ O ₁₈ (SN) ₂	
λ_{\max} (nm)	570	570	620	620	584
A_0	1,058	0,860	0,730	0,767	0,736
A_1	0,525	0,609	0,455	0,405	0,455
A_2	0,533	0,056	0,108	0,275	0,270
$k_1^f \times 10^3$ (s ⁻¹)	0,15 ± 0,01	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,7 ± 0,1	17,5 ± 1,5
$k_2^f \times 10^3$ (s ⁻¹)	0,15 ± 0,01	26,1 ± 6,6	25,9 ± 4,6	36,8 ± 3,5	0,9 ± 0,1
R^2	0,9996	0,9986	0,9971	0,9970	0,9965
(b)	Décoloration Thermique				
	MnMo ₆ O ₁₈ (SP) ₂	MnMo ₆ O ₁₈ (SP)(SN)	MnMo ₆ O ₁₈ (SN) ₂	(SP) ₃ MnMo ₆ O ₁₈ (SN) ₂	
λ_{\max} (nm)	570	570	620	620	620
A_0	1,059	0,863	0,732	0,764	0,735
A_1	0,069	0,128	0,161	0,326	0,094
A_2	0,017	0,044	0,069	0,234	0,05
$k_1^{dt} \times 10^3$ (s ⁻¹)	0,08 ± 0,01	0,18 ± 0,0	0,27 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,3
$k_2^{dt} \times 10^3$ (s ⁻¹)	5,9 ± 0,84	31,5 ± 3,3	32,4 ± 4,0	10,5 ± 1,2	34,8 ± 4,4
R^2	0,9968	0,9976	0,99633	0,9962	0,9952

Tableau 11. Tableau recensant les paramètres cinétiques des décolorations, sous lumière jaune (a) et thermique (b), des assemblages Mo-POM/SP. λ_{\max} étant la longueur d'onde de la bande d'absorption photo-générée, A_0 , A_1 et A_2 les constantes des courbes de modélisation, k_1^{dl} et k_2^{dl} les constantes cinétiques de la décoloration sous lumière jaune, k_1^{dt} et k_2^{dt} les constantes cinétiques de la décoloration thermique et R^2 le coefficient de régression des courbes de modélisation

Une autre étude concernant la photo-réactivité de polyoxotungstates, notés W-POMs dans la suite de ce chapitre, associés à un benzospiropyrane, a été menée en collaboration avec l'ILV et l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM).

2) Etude de la photo-réactivité d'assemblages W-POMs—SP :

Lors de cette étude, les molécules organiques photochromes neutres utilisées sont le spiropyrane et le benzospiropyrane, noté BSP (voir Figure 98), qui peuvent être fonctionnalisés sur un polyoxotungstate (W-POMs) de type Keggin. Dans le cas du benzospiropyrane, l'irradiation UV provoque la rupture de la liaison Cspiro—O, la forme mérocyanine colorée résultante présente une absorption dans le domaine du visible, en raison d'une conjugaison électronique étendue à travers le réarrangement par mésomérie.

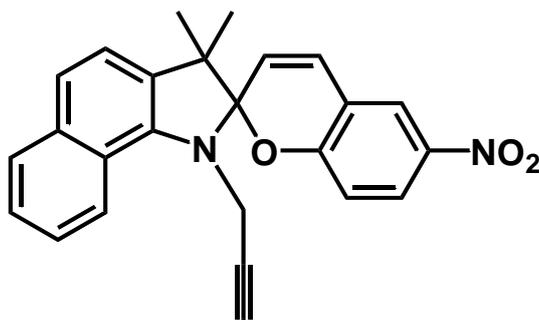


Figure 98. Représentation de la molécule organique de benzospiropyrane

La fonctionnalisation covalente des W-POMs par les molécules de spiropyrane et de benzospiropyrane se produit à l'aide du couplage de Sonogashira²³ et permet la formation de trois systèmes, $(TBA)_4[KS_i(SP)_2]$, $(TBA)_4[KS_n(SP)]$ et $(TBA)_4[KS_n(BSP)]$ (voir Figure 99Figure 87), qui diffèrent par la nature du W-POM (stannotungstate, silicotungstate) et par la nature de la molécule SP (spiropyrane, benzospiropyrane).

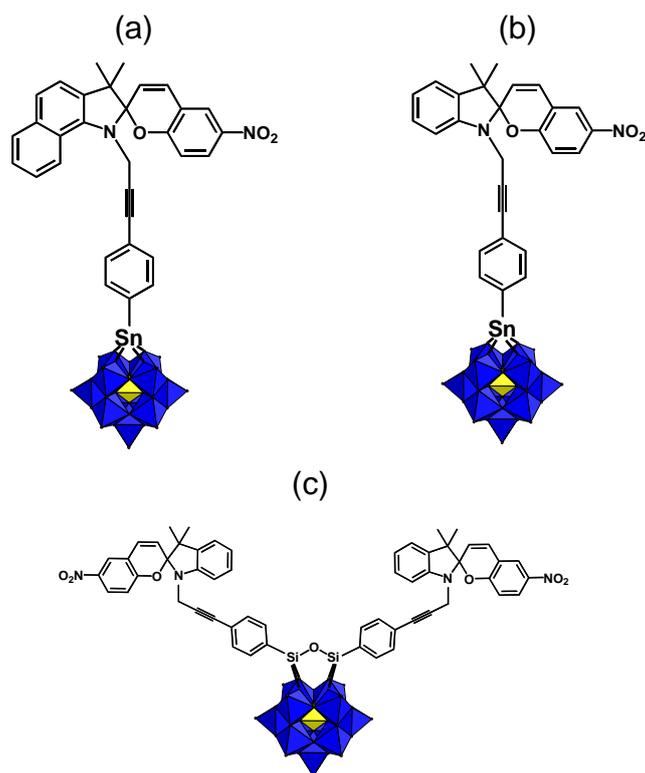


Figure 99. Représentation des matériaux (a) $(TBA)_4[KSn(BSP)]$, (b) $(TBA)_4[KSn(SP)]$ et (c) $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$ en polyèdres de coordination, les polyèdres bleus représentent les octaèdres de tungstène et le polyèdre jaune l'octaèdre de silicium

Les matériaux ayant été préparés à Versailles, nous ne discuterons pas ici les conditions de synthèses, ni les caractérisations structurales, nous discuterons uniquement les propriétés optiques de ces matériaux.

Les propriétés optiques de ces matériaux hybrides ont été étudiées en condition ambiante par spectroscopie de réflexion diffuse à l'état solide et sont comparées. Les transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ des matériaux sont donnés dans la Figure 100. A l'aide de cette figure, nous pouvons observer clairement les seuils d'absorption pour chaque matériau et déterminer leurs gaps optiques. Nous présentons ici l'étude des propriétés photochromiques de ces trois composés. Les trois composés $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$, $(TBA)_4[KSn(SP)]$ et $(TBA)_4[KSn(BSP)]$ ont des gaps optiques de 2,99 eV (414 nm), 2,93 eV (423 nm) et 3,02 eV (410 nm), respectivement. Par comparaison, le composé $(TBA)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$, un matériau de référence contenant la même unité W-POM de type Keggin, présente un gap optique de 3,62 eV (342 nm). Cela montre que le seuil d'absorption dans les trois composés hybride est dicté par la molécule de spiropyrane, comme observé pour les matériaux $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)_2]$.

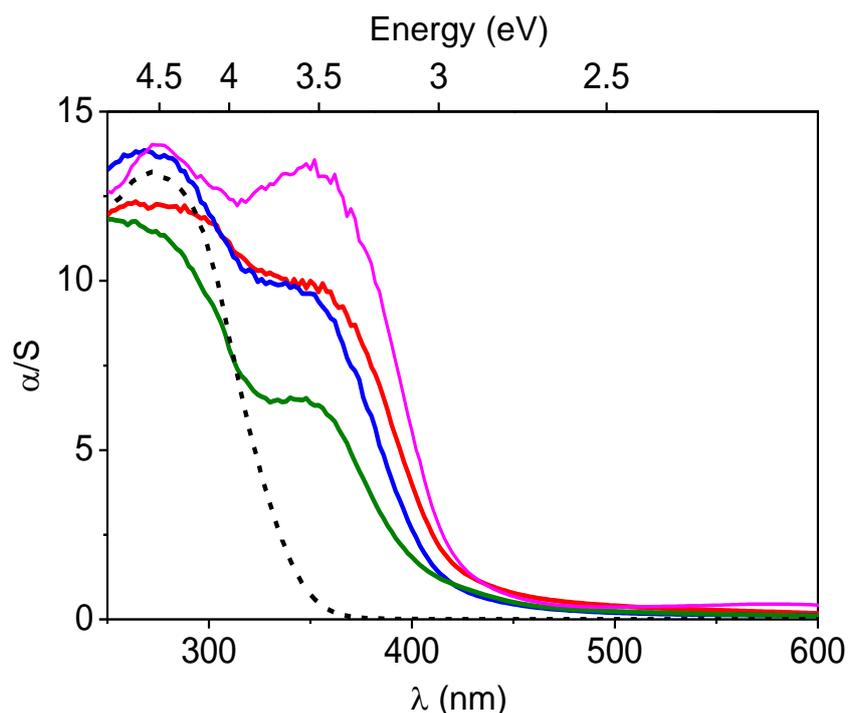


Figure 100. Transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ de $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{SP})]$ (rouge), $(\text{TBA})_4[\text{KSi}(\text{SP})_2]$ (bleu), $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{BSP})]$ (vert), l'entité Mo-POM de référence $(\text{TBA})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (pointillé noir), $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ (rose)

Des photographies des matériaux excités sous UV à 365 nm sont données dans la Figure 101. Sous irradiation UV, le matériau $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{SP})]$ développe un photochromisme efficace à l'état solide et à température ambiante, avec un contraste de coloration qui passe progressivement du beige au violet foncé. Ce matériau présente une photo-réponse visible à l'œil après seulement 3 s d'irradiation UV et la photo-coloration n'évolue plus au bout de 20 min, révélant ainsi une photo-réponse très rapide. En comparaison, le composé $(\text{TBA})_4[\text{KSi}(\text{SP})_2]$ présente un processus de photochromisme identique mais modéré, avec un contraste de coloration perceptible mais le changement de couleur est cependant moins prononcé. Sous une exposition aux UV similaire, aucun changement de couleur significatif n'est observé pour le composé $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{BSP})]$, la poudre restant beige. Il semblerait que le matériau ne développe pas d'activité photochromique à l'état solide. C'est la raison pour laquelle, la cinétique de coloration et de décoloration de ce matériau n'est pas étudiée par la suite.

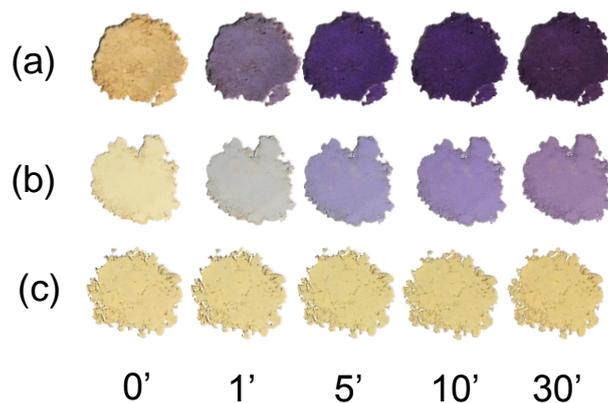


Figure 101. Photographies des échantillons pour différents temps de photo-coloration (en minutes) pour (a) $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})]$, (b) $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})_2]$ et (c) $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{BSP})]$

Les évolutions des absorptions photo-générées $\text{Abs}(t)$ en fonction du temps d'irradiation UV de ces trois matériaux ont été étudiées et sont représentées dans la Figure 102. Pour le matériau $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})]$, sous irradiation UV, une large bande d'absorption apparaît dans le domaine du visible à λ_{max} autour de 584 nm. De plus, une autre bande d'absorption de faible intensité pousse aussi à proximité du gap optique. Le changement de couleur observé est donc associé à la croissance des deux bandes d'absorption caractéristiques de la forme MC, la bande la plus intense étant située à $\lambda_{\text{max}} = 584$ nm. Sous une exposition aux rayons UV similaire, le composé $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})_2]$ présente un maximum d'absorption du MC photo-généré situé également à $\lambda_{\text{max}} = 584$ nm. Les composés $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})]$ et $(\text{TBA})_4[\text{KSr}(\text{SP})_2]$ illustrent clairement que le greffage de molécules SP, initialement non photochromes à l'état solide, sur des entités inorganiques W-POM est une nouvelle stratégie intéressante pour réussir à obtenir des matériaux cristallins avec de fortes photo-réponses.

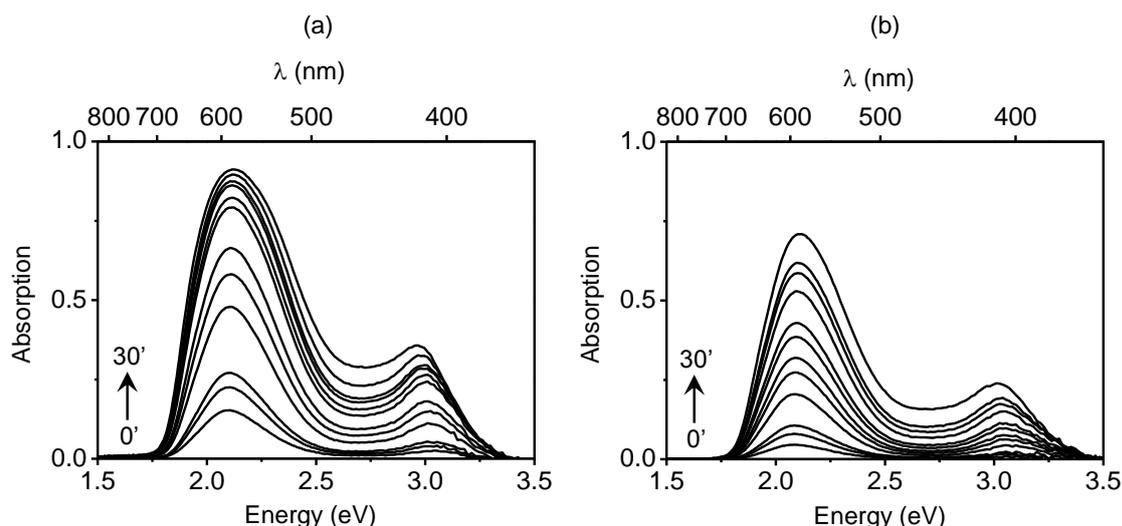


Figure 102. Evolution de l'absorption photo-générée en fonction du temps d'irradiation UV à 365 nm (0, 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 1 min 30 s, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 et 30 min) pour $(TBA)_4[KSn(SP)]$ et $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$

Les cinétiques de photo-coloration des échantillons $(TBA)_4[KSn(SP)]$ et $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$ à température ambiante ont été quantifiées à partir des spectres de l'évolution de l'absorption $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ en fonction du temps d'irradiation. Les spectres expérimentaux sont modélisés par une fonction mathématique. Les paramètres cinétiques sont recensés dans le Tableau 12. La Figure 103 montre la courbe $Abs^{\lambda_{max}}(t)$ des deux matériaux, à $\lambda_{max} = 584$ nm, en fonction du temps d'irradiation UV. Nous observons que $(TBA)_4[KSn(SP)]$ montre un changement de couleur tellement rapide et intense que la courbe $Abs^{584}(t)$ doit être modélisée à l'aide d'une loi de vitesse mono-exponentielle, k_c étant la constante de vitesse (Equation 10). Dans le cas de $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$, la vitesse de coloration expérimentale s'écarte de la cinétique du premier ordre, mais peut être modélisée de manière adéquate en utilisant une loi de vitesse bi-exponentielle (Equation 9), k_{c1} décrit la contribution majeure de l'évolution temporelle de $Abs^{\lambda_{max}}(t)$. Cela pourrait être expliqué en considérant que deux molécules SP sont greffées sur l'unité W-POM, $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$, alors qu'une seule l'est dans le cas du $(TBA)_4[KSn(SP)]$, l'absorption globale dans le visible étant dépendante du nombre de molécules SP. Ou alors, les deux formes ouvertes MC sont localisées dans différents environnements structuraux. Comme observé à partir des photographies, la réponse de photo-coloration de $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$ est plus lente et moins intense, malgré les deux unités SP, que pour $(TBA)_4[KSn(SP)]$, indiquant que la photo-commutation $SP \rightarrow MC$ pourrait être moins efficace dans $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$ que dans $(TBA)_4[KSn(SP)]$.

Les vitesses de décoloration, sous lumière jaune et thermique, ont été extraites des spectres $Abs^{\lambda_{max}}(t)$, lors de la décroissance temporelle de la bande d'absorption située à $\lambda_{max} = 584$ nm. Les décolorations sont modélisées avec une loi de vitesse bi-exponentielle (Equation 11). Pendant le processus de décoloration thermique, l'absorption des deux matériaux présente une perte d'environ 20% de l'intensité, ce qui montre que dans l'obscurité, une grande partie de la forme MC photo-générée reste stabilisé dans le réseau hybride polaire. Ces valeurs sont tout à fait comparables avec celles d'autres matériaux hybrides à base de molécules spiropyrane mais ils sont beaucoup plus rapides que ceux des molécules de spiropyrane développant du photochromisme à l'état solide à température ambiante.

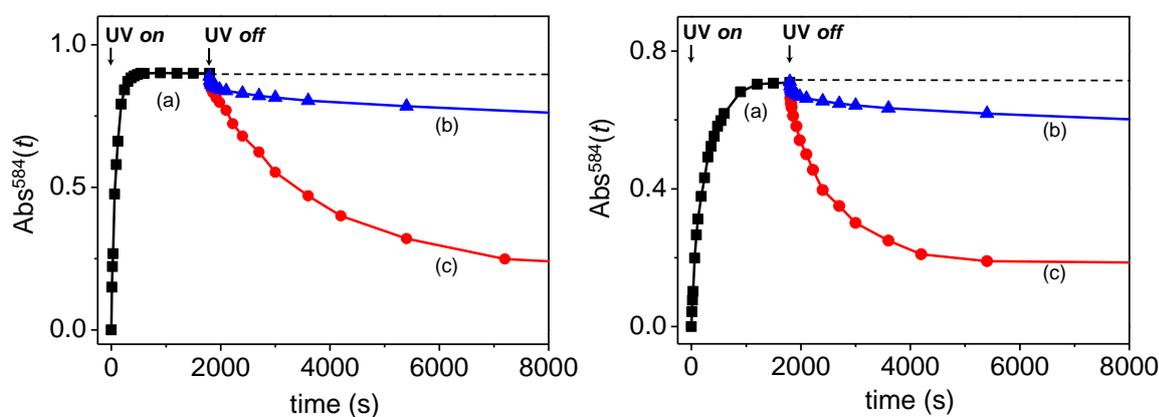


Figure 103. Evolutions temporelles de l'absorption lors des processus de photo-coloration (■) et de décoloration, lumière jaune (●) et thermique (▲), pour $(TBA)_4[KSn(SP)]$ et $(TBA)_4[KSi(SP)_2]$, les points expérimentaux sont modélisés à l'aide des fits adaptés

	TBA.K _{Sn} [SPR]	TBA.K _{Si} [SPR]
(a)	Coloration	
A ₁	-0.897	-0.550
A ₂		-0.165
k ^c ₁ (s ⁻¹)	0.012	0.003
k ^c ₂ (s ⁻¹)		0.017
R ²	0.9982	0.9995
(b)	Décoloration Lumière Jaune	
A ₀	0.210	0.182
A ₁	0.642	0.431
A ₂	0.027	0.089
k ^{dl} ₁ (s ⁻¹)	5.056 .10 ⁻⁴	7.434 .10 ⁻⁴
k ^{dl} ₂ (s ⁻¹)	0.076	0.035
R ²	0.9995	0.9991
(c)	Décoloration thermique	
A ₀	0.699	0.573
A ₁	0.143	0.096
A ₂	0.047	0.042
k ^{dt} ₁ (s ⁻¹)	1.426 .10 ⁻⁴	2.282 .10 ⁻⁴
k ^{dt} ₂ (s ⁻¹)	0.024	0.029
R ²	0.9920	0.9939

Tableau 12. Tableau recensant les paramètres cinétiques de la coloration (a) et des décolorations, sous lumière jaune (b) et thermique (c), des assemblages covalents W-POM—SP. A₀, A₁ et A₂ sont les constantes des courbes de modélisation, k^c₁ et k^c₂ les constantes cinétiques de coloration, k^{dl}₁ et k^{dl}₂ les constantes cinétiques de décoloration sous lumière jaune, k^{dt}₁ et k^{dt}₂ les constantes cinétiques de la décoloration thermique et R² le coefficient de régression des courbes de modélisation

IV] Conclusion :

Dans la première partie de ce chapitre, sept nouveaux assemblages Mo-POMs/SP⁺ ont été synthétisés en variant la nature et la topologie des entités inorganiques Mo-POMs, le ratio des précurseurs SP⁺/Mo-POM, ainsi que la nature des molécules de solvant cristallisées. Notamment, les matériaux **SP₄Mo₈·CH₃CN**, **SP₄Mo₈·DMF** et **SP₄Mo₈·DMSO** sont les uniques systèmes hybrides présentant des interfaces organiques-inorganiques similaires et ne différant que par la nature des molécules de solvant cristallisées. Tous les assemblages Mo-POMs/SP⁺ développent un photochromisme à l'état solide à température ambiante. Cette étude a permis d'identifier les critères spécifiques pour adapter les propriétés optiques de ces systèmes hybrides et d'améliorer considérablement leurs performances photochromiques par rapport au composé rapporté **SP₃PMo₁₂**. Notamment, cette étude a mis en évidence que la nature de l'unité Mo-POM et le design de la charpente hybride influencent fortement à la fois la couleur initiale des assemblages et l'efficacité de la photo-isomérisation SP → MC. Les assemblages Mo-POMs/SP⁺ avec de forts contrastes de coloration associent le cation SP⁺

avec un Mo-POM présentant une énergie de TCLM élevée, comme les entités inorganiques β - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ et $[\text{MMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]^{3-}$, afin de déplacer de façon significative la transition de transfert de charge intermoléculaire (TC) vers le domaine UV, et donc de limiter drastiquement son effet sur la couleur initiale des échantillons. De plus, de tels assemblages empêchent également le chevauchement entre le TCLM et l'absorption du cation SP^+ qui a un effet nocif sur la vitesse de photo-isomérisation du cation SP^+ , comme observé dans les composés SP_2Mo_6 et $\text{SP}_3\text{PMo}_{12}$. Les matériaux $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ et SP_3Mo_8 ont été identifiés comme les systèmes photoactifs les plus efficaces et robustes de cette série. Visiblement, ces matériaux présentent un remarquable contraste de coloration, des vitesses de coloration et de décoloration rapides et comparables. De plus, ces matériaux sont également des systèmes quasi-bistable à la température ambiante, ce qui en fait un bon interrupteur moléculaire. La mise en forme de ces matériaux hybrides dans des dispositifs photoniques pour du stockage optique de l'information 3D est en cours.

Dans la seconde partie, nous rapportons le greffage covalent de molécules organiques photoactives, spiropyrane et/ou spironaphthoxazine sur le polyanion $[\text{MMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}\}_2]^{3-}$. Cinq composés ont été isolés et leurs propriétés optiques ont été comparées. Les composés contenant des molécules spiropyrane et spironaphthoxazine développent des propriétés photochromiques remarquables à l'état solide et présentent toutefois des propriétés optiques bien distinctes. La nature du dérivé spiro greffé influence fortement les photo-réponses des systèmes hybrides, la couleur photo-générée et les vitesses de changement de couleur sont ainsi modulables. Par ailleurs, il est possible de greffer deux dérivés spiro sur le même anion Mo-POM, le matériau $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2]$ réversible, ainsi que le matériau $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2]$ bistable à température ambiante peuvent ainsi être obtenus.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous reportons les propriétés optiques de composés associant des polyoxotungstates de type Keggin aux molécules spiropyrane par greffage covalent. La stratégie de greffage repose sur le couplage de Sonogashira qui permet de moduler la nature de l'entité inorganique ainsi que les molécules organiques. Trois matériaux hybrides ont été isolés, leurs propriétés optiques à l'état solide ont été étudiées et il a été montré que les composés $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{SP})]$ et $(\text{TBA})_4[\text{KSi}(\text{SP})_2]$ sont de bons matériaux photochromes.

Ces deux stratégies de greffage de dérivés spiro neutres sur des polyoxométallates est extrêmement prometteuse car elle permet de développer des matériaux photochromes à l'état solide à température ambiante à partir de dérivés spiro initialement non photochromes à l'état solide.

Références bibliographiques

- ¹ Kawata, S.; Tanaka, T.; Hashimoto, Y. ; Kawata, Y. *Proc. SPIE* **1994**, 2042, 314-325.
Ohta, A.; Miyamoto, M.; Kawata, Y.; Nakabayashi, M. *IEEE Transactions on Magnetics* **2007**, 43, 832-835.
- ² Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, 245, 843-845.
- ³ Göppert, M. *Naturwissenschaften* **1929**, 17, 932.
Göppert-Mayer M. *Ann. Phys.* **1931**, 9, 273-294.
- ⁴ Denk, W.; Strickler, J. H.; Webb, W. W. *Science* **1990**, 248, 73-76.
U.S. Patent Appl. 1989, US436045U.US436045.
- ⁵ Strickler, J.; Webb, W. *Optics Letters* **1991**, 16, 1780-1782.
Kawata, Y.; Ueki, H.; Hashimoto, Y.; Kawara, S. *Applied Optics* **1995**, 34, 4105-4109.
- ⁶ Kawata, S.; Kawata, Y. *Chem Rev.* **2000**, 100, 1777-1788.
- ⁷ Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. *Science* **1989**, 24, 843.
- ⁸ Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: New York, 1983.
Long, D.-L.; Burkholder, E.; Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105.
Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009.
Kortz, U.; Müller, A.; Salgeren, J. V.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2315.
Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 77.
- ⁹ Mialane, P.; Zhang, G. J.; Mbomekallé, I. M.; Yu, P.; Compain, J.-D.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5572-5576.
- ¹⁰ Abbas, H.; Streb, C.; Pickering, A. L.; Neil, A. R.; Long D.-L.; Cronin, L. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 635-642.
Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *J. Solid. State Chem.* **2006**, 179, 3615-3627.
- ¹¹ Hagrman, D.; Hagrman, P. J.; Zubieta, J. *Angew. Chem., Int.* **1999**, 38, 3165.
- ¹² Klemperer, W. G. *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 74-85.
- ¹³ G. M. Sheldrick, SHELX-TL version 5.03, Software Package for the Crystal Structure Determination, Siemens Analytical X-ray Instrument Division , Madison, WI USA, 1994.
- ¹⁴ Sheldrick, G. M., SADABS, program for scaling and correction of area detector data, University of Göttingen, Germany, 1997.

- ¹⁵ R. Blessing, *Acta Crystallogr.* 1995, A51, 33.
- ¹⁶ Le Maguerès, P.; Hubig, S. M.; Lindeman, S. V.; Vey, P.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10073.
- ¹⁷ Naumov, P.; Yu, P.; Sakurai, K. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5810-5814.
- ¹⁸ Godsi, O.; Peskin, U.; Kapon, M.; Natan, E.; Eichen, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 20, 2132-2133.
- ¹⁹ Benard, S.; Yu, P. *Chem. Commun.* **2000**, 65.
- ²⁰ Bénard, S.; Yu, P. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 48.
Godsi, O.; Peskin, U.; Kapon, M.; Natan, E.; Eichen, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 2132.
Voloshin, N. A.; Bezuglyi, S. O.; Metelitsa, A. V.; Solov'eva, E. V.; Shepelenko K. E.; Minkin, V. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, 48, 525.
Aldoshin, S. M.; Nikonova, L. A.; Smirnov, V. A.; Shilov, G. V.; Nagaeva, N. K. *J. Mol. Struct.* **2005**, 750, 158.
Tkachev, V. V.; Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Lukyanov, B. S.; Minkin, V. I.; Utenyshev, A. N.; Khalanskiy, K. N.; Alekseenko, Y. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2007**, 43, 576.
- ²¹ Hasenknopf, B.; Delmont, R.; Herson, P.; Gouzerh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1081-1087.
- ²² Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjo, L.; Keita, B.; Marrot J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 12103.
- ²³ Parrot, A.; Izzet, G.; Chamoreau, L.-M.; Proust, A.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Hakouk, K.; El Bekkachi, H.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. *Inorg. Chem.* DOI:10.1021/ic401380a.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 12103–12105

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

Photo- and electrochromic properties of covalently connected symmetrical and unsymmetrical spiropyran–polyoxometalate dyads†

Olivier Oms,^{*a} Khadija Hakouk,^b Rémi Dessapt,^{*b} Philippe Deniard,^b Stéphane Jobic,^b Anne Dolbecq,^a Thomas Palacin,^a Louis Nadjo,^c Bineta Keita,^{*c} Jérôme Marrot^a and Pierre Mialane^{*a}

Received 25th July 2012, Accepted 30th October 2012

DOI: 10.1039/c2cc35376h

Polyoxometalates covalently linked to one or two spiropyran entities have been isolated. These organic–inorganic hybrids exhibit multi-electrochromic and photochromic properties.

Photochromic organic–inorganic compounds attract considerable attention owing to their potential applications in smart windows, cosmetics, multicolor smart painting, UV sensors, optical switches, and 3D high-density optical data storage.¹ Among the elaborated materials, a whole family of ionic compounds combining polyoxometalates (POMs), which constitute a rich class of discrete anionic metal–oxygen clusters,² and organic cations has been synthesized and studied. Especially, it has been shown that the assemblies of organoammonium cations and POMs can afford efficient solid state photochromic materials with high coloration contrasts.³ More recently, ionic materials combining POMs and photoactive organic cations have been successfully obtained. Compounds associating [PM₁₂O₄₀]^{3−} (M = Mo, W) Keggin ions and spiropyran⁴ (SP) cations have been characterized and their photochromic and electrochromic properties evidenced.⁵ Both the organic and inorganic moieties contribute to the color change in these hybrid materials, but the slowness of the photoresponse of the POM component must be underlined. A hybrid compound incorporating a POM unit characterized by a faster photoresponse has been obtained later.⁶ In this ionic material, the same SP counter-cation is associated with an intrinsically photochromic bisphosphonato polyoxomolybdate, the POM quickly switching from white to reddish-brown under UV irradiation. In order to elaborate a related multichromic single molecule system, we aimed at designing a hybrid material in which the POM and organic components are

linked through covalent bonds. Among the various routes which can possibly lead to such compounds,⁷ the functionalization of Anderson-type POMs by adequate organic fragments seemed promising. Indeed, this methodology has allowed the formation of numerous POMs covalently functionalized by various organic groups.⁸ Herein, we report the synthesis of the spiropyran derivative **SPtris** (Fig. 1a) and of two hybrid compounds (TBA)₃[MnMo₆O₁₈{(OCH₂)₃CNH₂}{(OCH₂)₃CNHC₂₁H₁₉N₂O₄}] (**1**) and (TBA)₃[MnMo₆O₁₈{(OCH₂)₃CNHC₂₁H₁₉N₂O₄}₂] (**2**) which consist of a Mn-Anderson type POM covalently linked to one and two **SPtris** entities, respectively. These compounds constitute unique photochromic and multi-electrochromic materials, combining for the very first time in a single molecule the optical properties of such organic and inorganic components.

Functionalized Mn-Anderson type POMs are usually obtained by reacting (TBA)₄[α-Mo₈O₂₆], Mn(OAc)₃ and tris(hydroxymethyl)methane derivatives in acetonitrile. The **SPtris** ligand was synthesized for this purpose, starting from 1-(β-carboxyethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro(indoline-2',2[2H-1]benzopyran) (noted SPCO₂H) and tris(hydroxymethyl)-aminomethane (ESI†). Unfortunately, we did not succeed in isolating the targeted materials in this way. We thus decided to graft spiropyran groups by

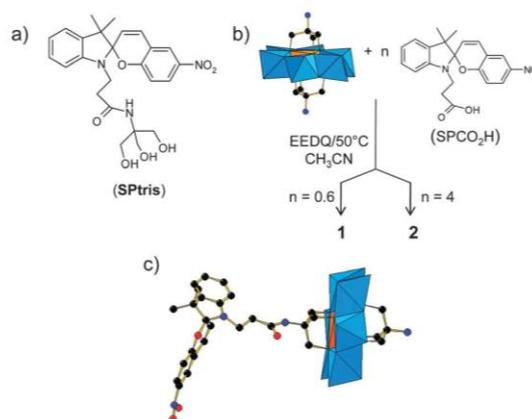


Fig. 1 (a) Representation of **SPtris**; (b) schematic synthetic procedure for the synthesis of **1** and **2**; (c) mixed polyhedral and ball-and-stick representation of the anionic unit in **1**. Blue octahedra, {MoO₆}; orange octahedron, {MnO₆}; red spheres, O; blue spheres, N; black spheres, C.

^a Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France. E-mail: olivoms@chimie.uvsq.fr, mialane@chimie.uvsq.fr

^b Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes, France.

E-mail: remi.dessapt@cnrs-inn.fr

^c Laboratoire de Chimie Physique, UMR CNRS 8000, Equipe d'Electrochimie et Photo electrochimie, Université Paris 11, Bâtiment 350, 91405 Orsay Cedex, France. E-mail: bineta.keita@u-psud.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed syntheses and characterizations of **SPtris**, **1** and **2** (crystal, IR and ¹H and ¹³C NMR data, elemental analysis), complementary optical characterizations. CCDC 893272. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2cc35376h

peptide coupling reactions using SPCO_2H and the amino functionalized Anderson POM cluster $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$.^{8b,j} According to the $\text{SPCO}_2\text{H}/\text{POM}$ ratio, compounds **1** and **2** were isolated (Fig. 1b). Single crystals of **1** were obtained by slow diffusion of diisopropylether into an acetonitrile solution, and X-ray analysis (ESI†) revealed that only one SP entity has been grafted onto the inorganic platform, a free amino group remaining unreacted on the other side of the $\{\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\}$ moiety, leading to the unsymmetrical complex represented in Fig. 1c. Such monofunctionalization of Anderson POMs has already been observed.^{8e} As expected, the $\text{C}_{\text{spiro}}\text{-O}$ bond (1.490(9) Å) is longer than usual $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ bonds. The symmetrical compound **2** can be obtained in the presence of a two fold excess of SPCO_2H . While it has not been possible to obtain single crystals of **2**, a combination of techniques has allowed us to unambiguously characterize this complex (ESI†). As for **1**, the FT-IR spectra of **2** show the presence of a characteristic $\text{C}=\text{O}$ stretching band at 1672 cm^{-1} , confirming the $-(\text{O})\text{C}-\text{NH}-$ linkage, the $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching band of the SPCO_2H starting material being observed at 1702 cm^{-1} . Also, ^1H NMR spectra indicate a TBA/spiropyran ratio of 3 : 1 for **1** and 3 : 2 for **2**. In addition, an unsymmetrical broad signal for the twelve $(\text{Mn}\{(\text{OCH}_2)_3\text{-C}\}_2)$ protons close to the Mn^{III} centre is found for **1** ($\delta = 63.7$ ppm) whereas this signal is symmetrical for the disubstituted compound **2**. Finally, full elemental analyses confirm the compositions of **1** and **2**.

The solid state photochromic properties of the two title compounds have been investigated under ambient conditions by Diffuse Reflectance Spectroscopy of microcrystalline powders. **1** and **2** have an identical optical gap at 423 nm (2.93 eV). By comparison, **SPtris** exhibits exactly the same optical gap value, while that for the $(\text{TBA})_3[\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}_2]$ non-photochromic precursor arises at a lower wavelength (400 nm) (ESI†). This shows that the SP moiety dictates the absorption threshold in **1** and **2**. Under UV excitation (365 nm, 12 W), the pinkish-white powders of **1** (Fig. 2a) and **2** (ESI†) gradually shift to deep purple with a remarkable coloration contrast and a fast coloration speed (the photochromic effects are detectable by human eyes only after 5 s, and the color does not evolve anymore after 30 minutes). The evolution of the Kubelka–Munk transformed reflectivity spectra of **1** (Fig. 2b) and **2** (ESI†) with UV-irradiation time shows that their color change is associated with the growth of two broad absorptions in the visible range, the first one at λ_{max} around 410 nm, near the optical gap of the materials, and the second much intense one in the range of 450–650 nm ($\lambda_{\text{max}} = 570$ nm) which undergoes a slight hypsochromic effect upon increasing the irradiation time, signifying that it is composed of multi-absorption bands. This is quite evidenced by following the evolution of the photo-generated absorption values $\text{Abs}(t)$ as a function of irradiation time t (ESI†). Under similar UV exposure, **SPtris** develops a deep purple-red coloration (ESI†). Their photogenerated absorptions in the visible range are broader and the blue-shift effect is more pronounced. It is worth noting that **SPtris** is one of the rare neutral spiropyran molecules which have highly efficient solid state photochromism at room temperature (by comparison, the parent SPCO_2H is non-photochromic under similar UV irradiation conditions). The photocoloration kinetics of **1**, **2** and **SPtris** powders at room temperature have been quantified from the $\text{Abs}(t)$ vs. t plots

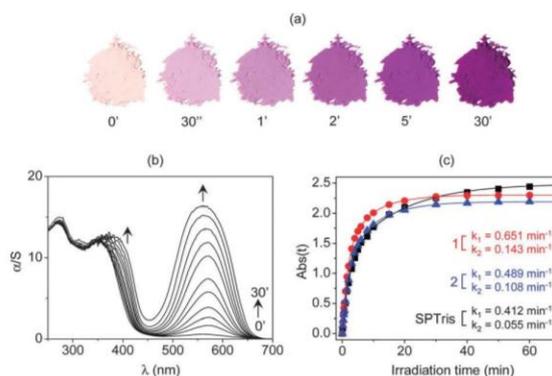


Fig. 2 (a) Photographs of **1** powder at different 365 nm-UV irradiation times under ambient conditions. (b) Kubelka–Munk transformed reflectivity of **1** after 0, 0.333, 0.666, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 10, and 30 min of irradiation at 365 nm. (c) $\text{Abs}(t)$ vs. t plots for **1** (●), **2** (▲), and **SPtris** (■). The lines show the fits of the plots according to rate law $\text{Abs}(t) = A_0 + A_1(\exp(-k_1t) + \exp(-k_2t))$ (inset: coloration rate constant values of **1**, **2** and **SPtris**).

which can be well fitted by the double-exponential rate law $\text{Abs}(t) = A_0 + A_1(\exp(-k_1t) + \exp(-k_2t))$ (Fig. 2c), with k_1 and k_2 as the coloration rate constants. Details of the parameters related to the coloration kinetics are given in ESI†. **1** and **2** show quasi similar fast coloration speeds in the solid state ($k_1 = 0.651$ and $k_2 = 0.143\text{ min}^{-1}$ for **1**; $k_1 = 0.489$ and $k_2 = 0.108\text{ min}^{-1}$ for **2**), and their photoresponses are slightly faster than that of pure organic **SPtris** ($k_1 = 0.412$ and $k_2 = 0.055\text{ min}^{-1}$). Very interestingly, the deep purple color of **1** and **2** once irradiated for 30 min does not fade significantly in the dark but returns to the original pinkish-white in several minutes upon exposing the samples under yellow light, revealing that **1** and **2** are quite bistable photoactive systems.

Electrochemistry coupled with UV-vis NIR spectroscopy of **1**, **2** and their subunits was performed in DMF in the presence of LiClO_4 (see the ESI† for details). In short, the Mn, SP and Mo centers present distinct and well-defined cyclic voltammetric (CV) patterns. These properties provide the opportunity for the observation of finely tuned electrochemically induced multiple colored states in the same molecule both by oxidation (Mn and indoline group) and reduction (Mn and nitro group). For example, Mn and SP centers are electro-oxidisable in this sequence when the potential is scanned towards positive values. Fig. S10.1b (ESI†) shows the evolution of the spectrum of **SPtris** during its electro-oxidation performed at +1.1 V vs. SCE. Two main domains can be distinguished in this spectrum: (i) from 1200 nm to 700 nm, three absorption peaks located, respectively, at 995, 876 and 775 nm feature the formation of merocyanine (oxidised MC) radical cation dimers;⁹ (ii) between 700 and 400 nm the three main peaks are attributed to the MC form at 529 nm and to aggregates at 478 and 446 nm.⁹ Fig. 3a compares the spectra of the oxidised forms of **SPtris**, **1** and **2**. Strikingly, the amount of MC dimers and aggregates is largely reduced for **2** and insignificant for **1**. Correlatively, the formation of the MC peak at 522 nm is remarkably more efficient for **1**. These observations indicate the beneficial influence of the POM on the SP isomerisation process. Such behavior can be attributed to steric hindrance induced by the POM as a rigid substituent on the SP in analogy with systems

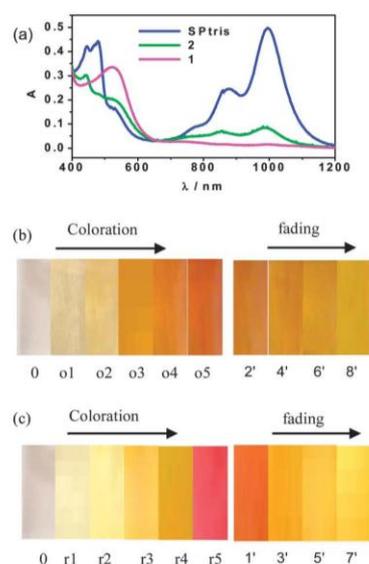


Fig. 3 (a) Spectra of electro-oxidised species of **SPtris** (blue), **1** (pink) and **2** (green). Observed color nuances: (b) during partial electro-oxidation of **1**; (c) during partial electroreduction of **1**.

based on SP substituted by organometallic moieties,^{10a} or embedded in polymers.⁹ The presence of two SPs in **2** might weaken the POM effect. Different spectra were also observed upon electroreduction (see the ESI† for details). Compound **1** is selected to illustrate the color changes associated with its stepwise oxidation or reduction. In each step, the color intensity deepens during the electrolysis. Fig. 3b shows the colors observed during the oxidation of **1** at +1.1 V vs. SCE. Colors o1 and o2 correspond to the build-up of Mn^{IV} color while o3 to o5 feature those of the mixture of Mn^{IV} and oxidized MC. The same results are obtained by sequentially oxidizing Mn and SP centers. The color o5 shows fast thermal bleaching and turns close to Mn^{IV} color in ca. 8 min while Mn^{III} could only be restored by electroreduction of Mn^{IV}. Perfect stability of the Mn^{IV}/Mn^{III} was observed (ESI,† Fig. S10.2a). The electroreduction of **1** up to the SP moiety also provides several colors (Fig. 3c) among which r1 and r2 represent the Mn^{II} color and r3 to r5 the superposition of Mn^{II} and reduced MC colors. The color fading back to nearly r2 is observed in 7 min. The mixture of r5 and reduced Mo centres leads to a deeper r5 red color (not shown) which fades very slowly. The color sets could be repeatedly observed. Identification of the relevant species is a future challenge. To our knowledge, electrochromic POM-based multiresponsive systems have not focused on tunable coloration in a single molecule, but rather on composite assemblies.^{10b}

In conclusion, we have reported here the first dyads associating covalently a polyanion and organic molecule(s), both being optically active. These electrochromic systems can adopt reversibly up to six different colored states, which correspond to different combinations of the redox states of the manganese, molybdenum and organic molecule(s) constituting the dyad. Besides, it is evidenced that the POM renders the organic fragment electrochromically reversible by preventing the formation of aggregates. In addition, it is

shown that these compounds develop remarkable solid state photochromic properties. Finally, compound **1** is further functionalizable, opening the way to the covalent anchoring of this material on the surface and the elaboration of even more complex systems by grafting an additional functional group on the polyoxometalate platform. These two topics are currently under study in our group.

This work was supported by the ANR-11-BS07-011-01 BLOPOM.

Notes and references

- (a) H. Dürr and H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, 2003; (b) R. Pardo, M. Zayat and D. Levy, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 672; (c) M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang and G.-C. Guo, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 361.
- (a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; (b) D. L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 1736; (c) A. Proust, R. Thouvenot and P. Gouzerh, *Chem. Commun.*, 2008, 1837.
- (a) T. Yamase, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 307; (b) T. He and J. Yao, *Prog. Mater. Sci.*, 2006, **51**, 810; (c) V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain and S. Jobic, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2824; (d) R. Dessapt, M. Collet, V. Coué, M. Bujoli-Doeuff, S. Jobic, C. Lee and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 574; (e) A. Wutkowski, B. R. Srinivasan, A. R. Naik, C. Schütt, C. Näther and W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 2254; (f) R. Dessapt, M. Gabard, M. Bujoli-Doeuff, P. Deniard and S. Jobic, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8790; (g) H. El Moll, A. Dolbecq, I. Martyr Mbomekalle, J. Marrot, P. Deniard, R. Dessapt and P. Mialane, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2291.
- (a) G. Berkovic, V. Krongrauz and V. Weiss, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1741; (b) V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 2751; (c) S. Bénard and P. Yu, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 48.
- P. Mialane, G. J. Zhang, I. M. Mbomekalle, P. Yu, J.-D. Compain, A. Dolbecq, J. Marrot, F. Sécheresse, B. Keita and L. Nadjo, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 5572.
- J.-D. Compain, P. Deniard, R. Dessapt, A. Dolbecq, O. Oms, F. Sécheresse, J. Marrot and P. Mialane, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7733.
- A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer and P. Mialane, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6009.
- (a) B. Hasenknopf, R. Delmont, P. Herson and P. Gouzerh, *Inorg. Chem.*, 2002, 1081; (b) P. R. Marcoux, B. Hasenknopf, J. Vaissermann and P. Gouzerh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 2406; (c) C. Allain, S. Favette, L.-M. Chamoreau, J. Vaissermann, L. Ruhlmann and B. Hasenknopf, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3433; (d) Y.-F. Song, D.-L. Long, S. E. Kelly and L. Cronin, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9137; (e) Y.-F. Song, N. McMillan, D.-L. Long, S. Kane, J. Malm, M. O. Riehl, C. P. Pradeep, N. Gadegaard and L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1340; (f) D. Schaming, C. Allain, R. Farha, M. Goldmann, S. Lobstein, A. Girardeau, B. Hasenknopf and L. Ruhlmann, *Langmuir*, 2010, **26**, 5101; (g) M. H. Rosnes, C. Musumeci, C. P. Pradeep, J. S. Mathieson, D.-L. Long, Y.-F. Song, B. Pignataro, R. Cogdell and L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15490; (h) M.-P. Santoni, A. K. Pal, G. S. Hanan, A. Proust and B. Hasenknopf, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 6737; (i) Y. Yan, H. Wang, B. Li, G. Hou, Z. Yin, L. Wu and V. W. W. Yam, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 9233; (j) B. Liu, J. Yang, M. Yang, Y. Wang, N. Xia, Z. Zhang, P. Zheng, W. Wang, I. Lieberwirth and C. Kübel, *Soft Matter*, 2011, **7**, 2317; (k) P. Wu, P. Yin, J. Zhang, J. Hao, Z. Xiao and Y. Xei, *Chem.–Eur. J.*, 2011, **17**, 12002; (l) J. Thiel, D. Yang, M. H. Rosnes, X. Liu, C. Yvon, S. E. Kelly, Y.-F. Song, D.-L. Long and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 8871.
- K. Wagner, R. Byrne, M. Zanon, S. Gambhir, L. Dennany, R. Breukers, M. Higgins, P. Wagner, D. Diamond, G. G. Wallace and D. L. Officer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5453.
- (a) R. T. F. Jukes, B. Bozic, F. Hartl, P. Belsler and L. De Cola, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 8326; (b) G. Gao, L. Xu, W. Wang, W. An, Y. Qiu, Z. Wang and E. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 8948.

Photochromic Properties of Polyoxotungstates with Grafted Spiropyran Molecules

Arnaud Parrot,^{†,‡} Guillaume Izzet,^{*,†} Lise-Marie Chamoreau,[†] Anna Proust,[†] Olivier Oms,[‡] Anne Dolbecq,[‡] Khadija Hakouk,[§] Houda El Bekkachi,[§] Philippe Deniard,[§] Rémi Dessapt,^{*,§} and Pierre Mialane^{*,‡}

[†]Institut Parisien de Chimie Moléculaire, IPCM, UMR CNRS 7201, Université Pierre et Marie Curie, UPMC Univ Paris 06, 4 Place Jussieu, Case 42, F-75005 Paris, France

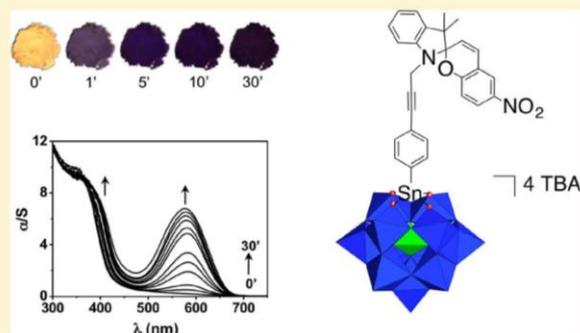
[‡]Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 Avenue des Etats-Unis, F-78035 Versailles cedex, France

[§]Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: The first systems associating in a single molecule polyoxotungstates (POTs) and photochromic organic groups have been elaborated. Using the $(\text{TBA})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}]$ precursor, two hybrid organic-inorganic species where a spiropyran derivative (SP) has been covalently grafted onto a $\{\text{PW}_{11}\text{Sn}\}$ fragment via a Sonogashira coupling have been successfully obtained. Alternatively, a complex containing a silicotungstate $\{\text{PW}_{11}\text{Si}_2\}$ unit connected to two spiropyran entities has been characterized. The purity of these species has been assessed using several techniques, including ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy, mass spectrometry, and electrochemical measurements. The optical properties of the hybrid materials have been investigated both in solution and in the solid state.

These studies reveal that the grafting of SPs onto POTs does not significantly alter the photochromic behavior of the organic chromophore in solution. In contrast, these novel hybrid SP-POT materials display highly effective solid-state photochromism from neutral SP molecules initially nonphotochromic in the crystalline state. The photoresponses of the SP-POT systems in the solid state strongly depend on the nature and the number of grafted SP groups.



1. INTRODUCTION

Photochromic molecules display reversible transformations induced in one or both directions by electromagnetic radiations between two states having different absorption spectra.¹ Among the numerous organic compounds that possess such behavior, the class of spiropyran (SP) molecules has probably been the most widely studied these last 50 years, because of their high optical performances and their synthetic accessibility.² In their closed form (CS), the colorless SP molecules contain a $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{O}$ bond that can be cleaved under near-UV irradiation, leading to a zwitterionic merocyanin (MC) isomer. This latter, compared to the CS form, strongly absorbs in the visible region. The CS form can then be regenerated under thermal activation or via a photochemical pathway. For a huge majority of SP molecules, even low power UV irradiations can induce noticeable $\text{CS} \rightarrow \text{MC}$ isomerization in solution. In strong contrast, very few spiropyrans exhibit such transformation in the solid state and in ambient conditions.³ Nonetheless, the elaboration of relevant solid-state photochromic materials is essential to develop effective photochromic devices in view of potential technological and marketable applications, which

include smart windows, multicolor smart painting, UV sensors, cosmetics, optical switches, and 3D high-density optical data storage.⁴ Fortunately, it has been shown that the elaboration of hybrid organic-inorganic materials based on photochromic organic molecules may overcome this problem.⁵ In particular, sol-gel methods have been developed that enable formation of spiropyran-based solid-state photochromic materials.⁶ It has also been shown that the inclusion of an SP in metal organic frameworks can strongly stabilize the MC form and can even lead to an antidromic reversible photochromic behavior.⁷ Also, besides these examples where SP molecules are physically embedded into the cavities of a (meso)porous soft material or a crystalline coordination network, the covalent connection of SP chromophores to matrixes has also been made. We can especially note that SPs have been grafted on polymers.⁸ In addition, SP molecules have been connected to coordination complexes, as exemplified by the characterization of an SP-porphyrin compound.⁹ Nonetheless, the optical properties of

Received: June 5, 2013

Published: September 19, 2013

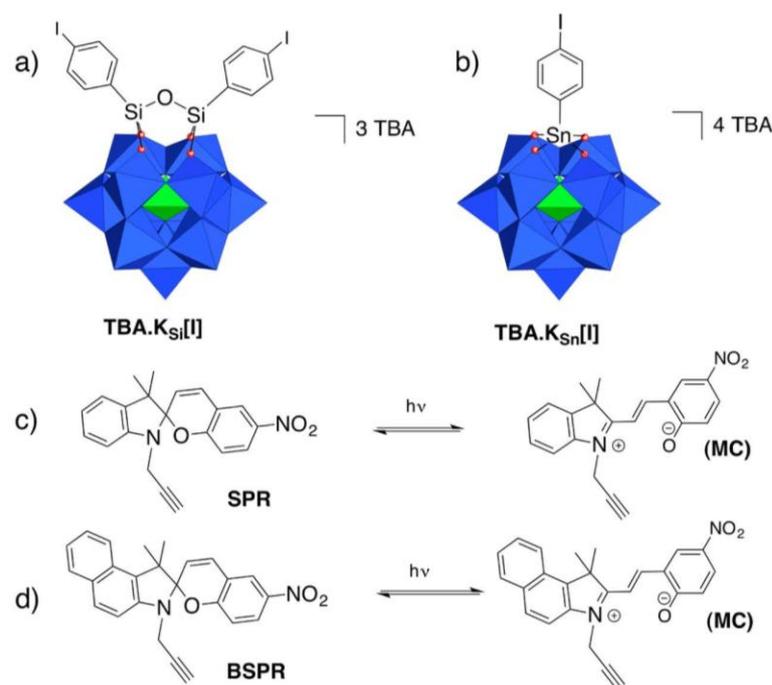


Figure 1. Representation of (a, b) the two POT precursors and of (c, d) the two spiropyran molecules used in this study and the SP \rightarrow MC isomerization process.

this species have not been investigated in the solid state. Recently, we have initiated a study devoted to the elaboration of hybrid materials, displaying dual photochromic and electrochromic behaviors built from the association of polyoxometalates (POMs), a class of molecular oxides that exhibits an enormous diversity of structures and properties,¹⁰ with spiropyran molecules. After the characterization of supramolecular materials where cationic SP^+ act as counterions for POM species,¹¹ we have successfully performed the covalent grafting of neutral SP molecules onto the polyoxomolybdate Anderson platform $\{\text{MnMo}_6\text{O}_{18}\}$.¹² If these compounds present solid-state photochromism properties due to a highly effective $\text{CS} \rightarrow \text{MC}$ isomerization, the influence of the POM on the photochromic performances of the hybrid materials was mostly limited to the kinetics of photoresponses since the spiropyran precursor was itself photoactive in the solid state. To clearly evidence a potential beneficial role of the POM fragment on the photochromic properties of connected SP molecules, it is necessary to elaborate covalent SP–POM dyads incorporating spiropyran units initially nonphotoactive in the solid state. Herein, we report the first examples of materials where such SP groups are connected to POM platforms. Because of their versatilities, and the well-established synthetic tools that allow their controlled covalent functionalization,¹³ polyoxotungstates (POTs) have been considered as inorganic supports. Three compounds, differing by the nature of the POT (stannotungstate vs silicotungstate), resulting in different numbers of grafted SPs (one vs two) and different electron acceptor characters, and by the nature of the SP (spiropyran vs benzospiropyran), have been characterized, and their photochromic properties have been fully investigated.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Synthesis and Characterization. Recently, some of us have described new organo-silyl¹⁴ and organo-stannyl¹⁵ POT-based hybrid platforms enabling the covalent attachment of organic ligands using Sonogashira couplings. Among others, two Keggin precursors were obtained. In $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{40}\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}_2]$ ($\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{I}]$, Figure 1a), two $\{\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}$ groups are connected to the monovacant $\{\text{PW}_{11}\}$ POT, whereas, in $(\text{TBA})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}]$ ($\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{I}]$, Figure 1b), one $\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\}$ fragment is inserted into the POT. These two complexes, which then can be covalently bonded to one or two organic fragments, respectively, have been chosen for connecting spiropyran entities. This necessitated the use of SP molecules bearing an alkyne arm. To the best of our knowledge, it is only very recently that the first alkyne/SP compound has been reported (SPR, Figure 1c).¹⁶ Considering that this species is not photochromic in the solid state at room temperature, it has thus been selected for our study. In addition, the related benzospiropyran BSPR represented in Figure 1d has been synthesized in order to determine if small structural variations of the organic fragment can have significant influences on the optical properties of the targeted materials. Although this spiropyran has not been previously reported, the relevant benzoindolenium precursor has already been characterized,¹⁷ allowing readily synthesizing BSPR by reacting it with 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde. However, ^1H NMR spectroscopy revealed that, despite numerous efforts for purifying the crude spiropyran or by modifying the synthetic protocol, BSPR is obtained as a mixture, with ca. 10%, estimated by ^1H NMR, of a secondary product. Single crystals of the mixture (Supporting Information, Table S1) have been obtained, and X-ray diffraction measurements revealed that the impurity is the bromopropenyl spiropyran derivative BrBSPR (see the Supporting Information, Figure S1). Noticeably, the presence

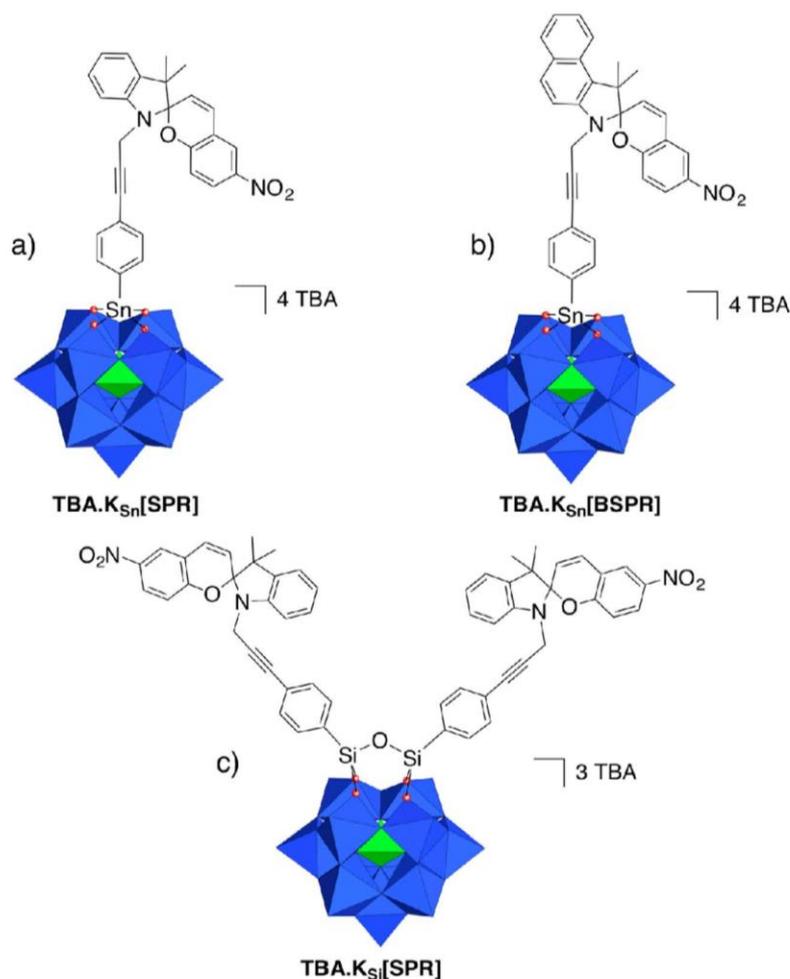


Figure 2. Representation of the three hybrid spiropyran/polyoxotungstates: (a) **TBA.K_{Sn}[SPR]**, (b) **TBA.K_{Sn}[BSPR]**, and (c) **TBA.K_{Si}[SPR]**.

of a small amount of such **BrBSPR** impurities in **BSPR** does not prevent its further use, as the Sonogashira reaction is only effective with alkyne groups.

The coupling between **SPR** and **TBA.K_{Sn}[I]** or **TBA.K_{Si}[I]**, using a slight excess of spiropyran and under classical conditions (room temperature, 8% Pd(PPh₃)₂Cl₂/CuI, DMF, triethylamine), afforded the targeted materials (**TBA**)₄[PW₁₁O₃₉{Sn(C₆H₄(SPR))}] (**TBA.K_{Sn}[SPR]**, Figure 2a) and (**TBA**)₃[PW₁₁O₃₉{Si(C₆H₄(SPR))}]₂ (**TBA.K_{Si}[SPR]**, Figure 2c), respectively. In analogous conditions but using **BSPR**, the compound (**TBA**)₄[PW₁₁O₃₉{Sn(C₆H₄(BSPR))}] (**TBA.K_{Sn}[BSPR]**, Figure 2b) has been also obtained. These three species were purified by successive selective precipitations and the use of ion-exchange and exclusion size chromatography. Attempts to isolate single crystals suitable for X-ray diffraction analysis were unsuccessful. However, the purity of the samples was assessed, via ¹H and ³¹P NMR spectroscopy (Supporting Information, Figures S2–S4), elemental analysis, and electrospray ionization mass spectrometry experiments. For all of them, X–C₆H₄–C≡C–CH₂– (X = Si, Sn) groups ensure the connection between the Keggin unit and the SP molecule(s). To further confirm the composition of these hybrid species and to evaluate their electronic properties, electrochemical measurements have also been performed.

The cyclovoltammograms (CVs) of **SPR**, **BSPR**, **TBA.K_{Sn}[I]**, **TBA.K_{Si}[I]**, **TBA.K_{Sn}[SPR]**, **TBA.K_{Sn}[BSPR]**, and **TBA.K_{Si}[SPR]** are represented in Figure 3. In the +1.00 to –1.80 V/SCE range, the **SPR** and **BSPR** species exhibit only one reversible monoelectronic reduction wave located at $E_{1/2} = -1.19$ and -1.18 V/SCE, respectively. Considering preceding electrochemical studies devoted to nitrospiropyrans, it can be proposed that this process does not involve the formation of merocyanin and that the extra electron is essentially located on the nitrobenzene moiety, with the formation of a radical anion.¹⁸ Concerning the POT precursors, they display different electron acceptor properties according to the nature of the chemical anchorage (organosilyl vs organotin). Typically, the organosilyl POT derivatives are easier to reduce than the organotin ones, due to the one-charge difference. Indeed, the CVs of **TBA.K_{Sn}[I]** and **TBA.K_{Si}[I]** exhibit two reversible one-electron waves ($E_{1/2} = -1.11$ and -1.64 V/SCE) and three reversible one-electron waves ($E_{1/2} = -0.37$, -1.01 , and -1.66 V/SCE), respectively, corresponding to successive redox processes centered on the polyoxotungstate frameworks. Turning now to **TBA.K_{Sn}[SPR]**, two reversible waves are observed at $E_{1/2} = -1.14$ and -1.61 V/SCE, with respective intensities of 2:1. This is thus in perfect agreement with the structure of **TBA.K_{Sn}[SPR]**, considering that the waves

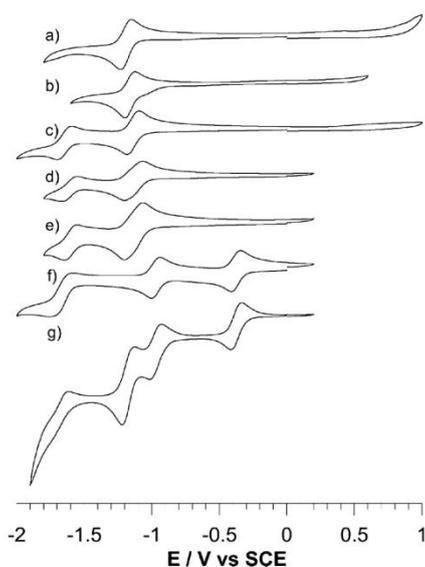


Figure 3. Cyclic voltammograms of 10^{-3} mol·L $^{-1}$ solutions of SPR (a), BSPR (b), TBA.K $_{Sn}$ [I] (c), TBA.K $_{Sn}$ [SPR] (d), TBA.K $_{Sn}$ [BSPR] (e), TBA.K $_{Si}$ [I] (f), and TBA.K $_{Si}$ [SPR] (g) in DMF with 0.1 M TBAPF $_6$ as electrolyte. The scan rate was 100 mV·s $^{-1}$, and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE).

observed at $E_{1/2} = -1.19$ V/SCE for SPR and at $E_{1/2} = -1.11$ V/SCE for TBA.K $_{Sn}$ [I] are merging in TBA.K $_{Sn}$ [SPR]. Exactly the same considerations can be made concerning the TBA.K $_{Sn}$ [BSPR] compound ($E_{1/2} = -1.13$ and -1.61 V/SCE). Finally, four redox processes are observed for TBA.K $_{Si}$ [SPR] ($E_{1/2} = -0.37, -0.98, -1.18,$ and -1.66 V/SCE, with relative intensities 1:2:1:1). Again, the waves centered on the POT fragment superimpose with that of the spiropyran and the POT precursors, and confirm the 2:1 SP/POT ratio in TBA.K $_{Si}$ [SPR]. Overall, these electrochemical measurements are thus confirming the nature of all the reported compounds and indicate that the POT and SP are minimally coupled electronically, as previously observed for organosilyl and organotin POT-based hybrids bonded to neutral organic moieties.¹⁹

2.2. Optical Properties. The photochromic properties of the reported materials have been studied both in solution and in the solid state. As the MC form is unstable in acetonitrile at room temperature for all of these compounds, the photogeneration of the MC form in solution has systematically been performed at -20 °C. Under UV irradiation (365 nm, 6 W), colorless solutions of TBA.K $_{Si}$ [SPR] and TBA.K $_{Sn}$ [SPR] in acetonitrile quickly shift to purple. As shown in Figure 4, the color change of TBA.K $_{Sn}$ [SPR] is consistent with the appearance of the MC form that is characterized by two absorption bands in the visible region, the first one at λ_{max} around 390 nm, and the second very intense one at $\lambda_{max} = 570$ nm. By comparison, this latter arises at $\lambda_{max} = 563$ nm for the irradiated SPR solution (Supporting Information, Figure S5). These results clearly show that the grafting of SPs on POT platforms does not significantly alter the optical signature of the organic moieties in solution except for a very slight bathochromic effect. The kinetics of the MC \rightarrow CS thermal ring closure were determined in the dark by following the absorbance of the MC intense absorption as a function of time after irradiating the acetonitrile solutions under 365 nm

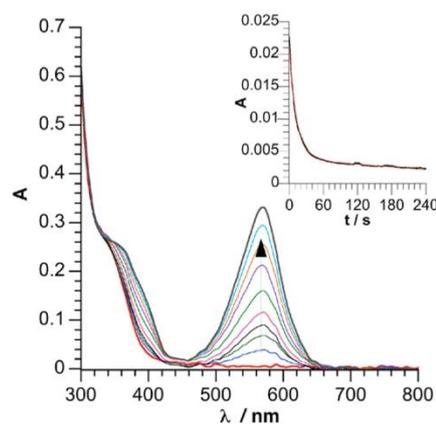


Figure 4. Abs(t) vs t plots for TBA.K $_{Sn}$ [SPR] in acetonitrile ($T = -20$ °C, [TBA.K $_{Sn}$ [SPR]] = 3.10^{-5} mol·L $^{-1}$) after 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, and 90 min of irradiation at 365 nm. Inset: decay of the Abs(t) vs t plot at $\lambda = 570$ nm for TBA.K $_{Sn}$ [SPR] in acetonitrile ($T = 20$ °C, [TBA.K $_{Sn}$ [SPR]] = 3.10^{-5} mol·L $^{-1}$).

UV irradiation for 5 min at 20 °C. For all compounds, it was found that the Abs(t) vs t curves can only be fitted using a double exponential model (see the Supporting Information, Table S3, for the quantification of the kinetics constants), a single exponential model being not suitable (Supporting Information, Figure S6). Such a phenomenon has already been observed for many SPs, a plausible explanation being the existence of different isomers of the MC form in solution.²⁰ It can also be proposed that, in these compounds, the slowest process (related to k_2) is linked to the isomerization process and the quickest one (related to k_1) to the ring closure. Interestingly, it can be noted that, whereas k_1 is only slightly affected when the SP is grafted on the POT platform, the formation of a hybrid material has a significant influence on the k_2 constant.

The solid-state photochromic properties of the three hybrid SP–POT materials have been investigated in ambient conditions by diffuse reflectance spectroscopy of microcrystalline powders. TBA.K $_{Sn}$ [SPR], TBA.K $_{Sn}$ [BSPR], and TBA.K $_{Si}$ [SPR] have an optical gap at 423, 410, and 414 nm, respectively (Supporting Information, Figure S7). By comparison, the optical gap of (TBA) $_4$ H $_3$ [PW $_{11}$ O $_{39}$], a POT reference that does not contain spiropyran moieties—arises at a higher energy (342 nm). This shows that the SP moiety dictates the absorption threshold in the three hybrid compounds, similarly as in the SP–{MnMo $_6$ O $_{18}$ } dyads.¹² Very importantly, whereas SPR is nonphotochromic in the solid state in ambient conditions, the beige powder of TBA.K $_{Sn}$ [SPR] (Figure 5a) gradually shifts to deep purple under low-power UV excitation (365 nm, 6 W). The photochromic effect, which is detectable with the naked eye after only 3 s, does not evolve anymore after 20 min, revealing a very fast photoresponse and a strong coloration contrast. As observed in solution, the color change is associated with the growth of the two absorptions characteristic of the MC form with the more intense one located at $\lambda_{max} = 584$ nm (Figure 5b). Under similar UV exposure, the powder of TBA.K $_{Si}$ [SPR] develops the same purple coloration, the maximum of the intense photogenerated MC absorption band being also located at 584 nm (Supporting Information, Figure S8), however, with a color change less pronounced than that for TBA.K $_{Sn}$ [SPR]. In marked

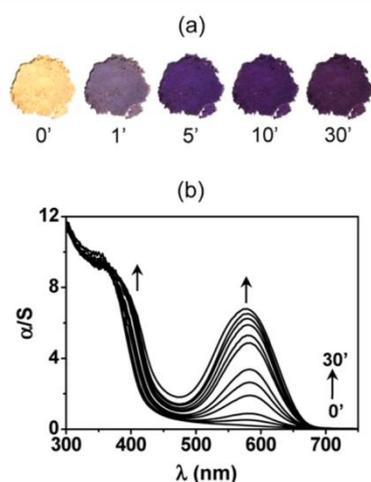


Figure 5. (a) Photographs of powders of $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ after different 365 nm UV irradiation times (in min). (b) Evolution of the photogenerated absorption in $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ after 0, 0.166, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 8, 15, and 30 min of UV irradiation (365 nm).

contrast with $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$, $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{BSPR}]$ does not display any significant solid-state photochromic activity in ambient conditions (Supporting Information, Figure S9), the color change remaining quasi undetectable by human eyes even after irradiating the powdered sample under UV excitation for a period as long as 1 day. This result underlines that small structural variations of the SP moieties can induce dramatic damages in the optical properties of the hybrid SP–POT materials. Nevertheless, $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ and $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ clearly illustrate that the grafting of SP molecules—initially nonphotochromic in the solid state—onto POT fragments is a powerful strategy to reach solid materials with strong photoresponses.

The coloration kinetics of powders of $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ and $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ at room temperature have been quantified from the evolution of the photogenerated MC absorption with the 365 nm UV irradiation time t (Supporting Information, Figure S10), and details of the kinetics parameters are given in the Supporting Information (Table S4). Because of its very weak photoresponse, the coloration kinetics of $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{BSPR}]$ has not been investigated. Figure 6 displays the absorption at $\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$ ($\text{Abs}^{584}(t)$) as a function of the UV irradiation time t

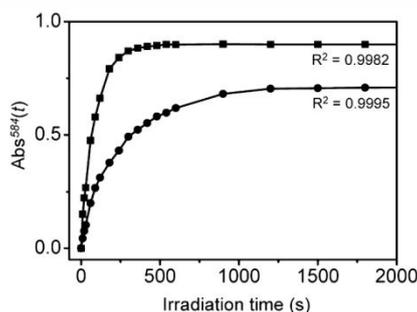


Figure 6. $\text{Abs}^{584}(t)$ vs t plots for $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ (■) and $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ (●). The lines show the fits of the plots according to rate laws $\text{Abs}^{584}(t) = A_1(\exp(-k_1 t) - 1)$ and $\text{Abs}^{584}(t) = -A_1 - A_2 + A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t)$ for $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ and $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$, respectively (R^2 are the regression coefficients for the fits).

for $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ and $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$. It is worth noting that $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ shows a very fast and intense color change effect, and the $\text{Abs}^{584}(t)$ vs t plot can be well-fitted by a single-exponential rate law, with the coloration rate constant $k^c_1 = 0.012 \text{ s}^{-1}$. In the case of $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$, the coloration rate significantly deviates from first-order kinetics but can be adequately fitted using a biexponential rate law with $k^c_1 = 0.003 \text{ s}^{-1}$ and $k^c_2 = 0.018 \text{ s}^{-1}$, k^c_1 describing the major contribution (around 77%) of the temporal evolution of $\text{Abs}^{584}(t)$. This could be tentatively explained considering that (i) two SP molecules are grafted onto the POT unit in $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ (for only one in the case of $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$), both of them contributing to the global absorption in the visible, and (ii) the two MC open forms could be localized in different environments in the framework. As expected from photographs, the photocoloration response of $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ is slower and less intense, despite the two SP units, than for $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$, signifying at first sight that, in ambient conditions, the $\text{CS} \rightarrow \text{MC}$ photoinduced switch could be less effective in $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ than in $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$.

The color fading rates of $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$ and $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ in the solid state were measured in the dark (thermal fading) and under yellow light, at room temperature, by monitoring the temporal decay of the absorption band located at $\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ nm}$ of samples once irradiated under UV excitation for 30 min (Supporting Information, Figures S11 and S12). Decays can be well-fitted using a biexponential rate law (see the Supporting Information, Table S4, for detailed fading kinetic parameters). As already proposed for other spiro-derivatives,²¹ this could be interpreted as the result of two different structural micro-environments around the merocyanin forms photogenerated at the surface of the samples or lying deeper inside the bulk (let us underline that the UV irradiation does not affect all the bulk of the samples but is only limited to a small volume under the surface, which depends on the penetration depth of the UV light in the materials). During the thermal fading process, the absorption of both materials exhibits a loss of only about 20% in intensity, showing that, in the dark, a large part of the UV-photogenerated zwitterionic MC form remains stabilized in the polar hybrid framework. The extracted thermal fading rate constants are $k^f_1 = 1.426 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k^f_2 = 0.024 \text{ s}^{-1}$ for $\text{TBA.K}_{\text{Sn}}[\text{SPR}]$, and $k^f_1 = 2.282 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k^f_2 = 0.029 \text{ s}^{-1}$ for $\text{TBA.K}_{\text{Si}}[\text{SPR}]$ (in each case, k^f_1 describes the major contribution of the temporal evolution of the absorption). For each system, the significant difference in kinetic constant values k^f_1 and k^f_2 and in the amplitudes (A_1 and A_2) extracted from the fits could be explained considering at first sight that the majority of the zwitterionic MC forms are photogenerated near the surface while a smaller amount is generated deeper in the bulk. A specific MC molecule near the surface is mostly surrounded by similar open forms. Thus, the polarity of its local environment increases and the MC molecule is better stabilized. Therefore, the $\text{MC} \rightarrow \text{CS}$ thermal back conversion (related to k^f_1) should be slow. At the opposite, MC forms in the bulk are mainly surrounded by less polar CS isomers, and so, they should be less stabilized in the framework. Hence, the associated thermal $\text{MC} \rightarrow \text{CS}$ isomerization (related to k^f_2) should be strongly faster. These values are quite comparable with those of other hybrid materials based on spiroopyran molecules embedded in silica-gel matrixes,²² and they are much faster than those of the rarest pure spiroopyran molecules developing solid-state photochromism at room temperature.^{34,23} Interestingly, the color fading process at room

temperature is considerably accelerated when the irradiated samples are put under yellow light, that is, with energy corresponding to that of the photogenerated absorption.² The absorption loss is about 75% for both materials, and the color fading rates are more than 3 times faster than in the dark ($k_1^f = 5.056 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k_2^f = 0.076 \text{ s}^{-1}$ for **TBA.K_{sn}[SPR]**, and $k_1^f = 7.434 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $k_2^f = 0.035 \text{ s}^{-1}$ for **TBA.K_{si}[SPR]**).

3. CONCLUSION

We have thus reported here the first examples of compounds based on the covalent association of polyoxotungstates and organic photochromic molecules. The synthetic approach used here—based on Sonogashira couplings—allowed us to easily modulate the nature of the inorganic platform (redox properties and number of grafted organic molecules), and the organic chromophore. The purity of all the synthesized complexes has been unambiguously assessed using multiple physical techniques, and their optical properties have been deeply investigated. In solution, it has been observed that the polyoxotungstate core does not significantly alter the optical signature of the organic moieties but affects the kinetics of the MC → CS thermal ring formation. Furthermore, in the solid state, it is shown that the grafting of a POT on a nonphotochromic organic fragment can lead to highly photochromic molecular hybrid compounds. However, this observation cannot be generalized, and it has been found that very slight topological modifications can strongly influence the solid-state photochromic properties of these new molecular systems. Exploitation of the dual electrochromic and photochromic properties of these hybrids is under current investigation. We are also exploring emerging luminescence properties arising from the covalent combination of such organic and inorganic components. The results of these studies will be reported soon.

4. EXPERIMENTAL SECTION

4.1. Methods and Materials. Solvents, including triethylamine, were dried over suitable reagents and freshly distilled under argon before use. The reagents 1-tosyl-2-propyne,¹⁶ $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,²⁴ $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$,²⁵ 1-iodo-4-(triethoxysilyl)benzene,²⁶ 1-iodo-4-(trichlorotin)benzene,¹⁵ **TBA.K_{sn}[I]**,¹⁵ and **TBA.K_{si}[I]**^{14b} were synthesized according to published procedures. The ¹H (300.13 MHz, 400.13 MHz), and ³¹P (162 MHz) NMR spectra were obtained at room temperature in 5 mm o.d. tubes on a Bruker Avance II 300 or Bruker Avance III 400 spectrometer equipped with a QNP probe head. IR spectra were recorded from KBr pellets using a Biorad FT 165 spectrometer. Elemental analyses were performed at the Institut des Substances Naturelles, Gif sur Yvette, France. Cyclic voltammetry experiments at a carbon electrode were carried out using the EG&G model 273A system. A standard three-electrode cell was used, which consisted of a working vitreous carbon electrode, an auxiliary platinum electrode, and an aqueous saturated calomel electrode (SCE) equipped with a double junction.

4.2. X-ray Crystal Structure Determination of BrBSP. A single crystal of compound **BrBSP** was selected, mounted onto a glass fiber, and transferred under a cold nitrogen gas stream. Intensity data were collected with a Bruker Kappa APEX2 with graphite monochromated Mo K α radiation. Unit cell parameter determination, data collection strategy, and integration were carried out with the APEX 2 suite of programs. Multiscan absorption correction was applied.²⁷ The structure was solved by direct methods with SHELXL software.²⁸ All nonhydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms were placed at calculated positions. The crystallographic data and refinement parameters for **BrBSP** are summarized in Table S1 (Supporting Information). The crystallographic details are available in the Supporting Information in CIF format. CCDC no. 940802. These

data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

4.3. Optical Measurements. Diffuse reflectance spectra were collected at room temperature on a finely ground sample with a Cary 5G spectrometer (Varian) equipped with a 60 mm diameter integrating sphere and computer-controlled using the “Scan” software. Diffuse reflectance was measured from 250 to 1550 nm with a 2 nm step using Halon powder (from Varian) as reference (100% reflectance). The reflectance data were treated by a Kubelka–Munk transformation²⁹ to better locate the absorption thresholds. The samples were irradiated with a Fisher Bioblock labosi UV lamp ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, $P = 6 \text{ W}$). The photocoloration and fading kinetics were quantified by monitoring the temporal evolution of the absorption $\text{Abs}(t)$, which was defined as $\text{Abs}(t) = -\log(R(t)/R(0))$, with $R(t)$ and $R(0)$ the reflectivity at the time t and at $t = 0$, respectively.

4.4. Syntheses of the Compounds. **4.4.1. Synthesis of 1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-propargyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2-(2H)-indole] (SPR).** This compound has been synthesized by a slight modification of the literature procedure.¹⁶ 2,3,3-Trimethyl indolenine (2.000 g, 12.6 mmol) and 2-propyn-1-tosyl (3.957 g, 18.9 mmol) were heated overnight at 70 °C. After cooling down to room temperature, CH_2Cl_2 (10 mL) was added to the purple mixture and the solution was extracted with water (20 mL). The aqueous phase was then washed with CHCl_3 (10 mL) three times and evaporated to dryness, yielding a green oil that was dissolved in 2-butanone (40 mL). Piperidin (0.623 g, 7.3 mmol), followed by 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (1.219 g, 7.3 mmol), were then added. The resulting dark red suspension was heated under reflux (90 °C) for 3 h, cooled down to room temperature, and then stirred for 15 h. The obtained suspension was filtered, and the precipitate was washed with 2-butanone (2 × 3 mL). The filtrate was evaporated and purified through silica gel chromatography (eluent CH_2Cl_2) to yield an orange sticky solid (633 mg; yield: 15%). ¹H NMR, 300 MHz, CDCl_3 : δ 8.04 (dd, $J = 9.8, 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 8.02 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.22 (dd, $J = 7.60, 1.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.13 (dd, $J = 7.2, 1.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.00 (d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 1H), 6.95 (dt, $J = 7.6, 7.25, 0.9 \text{ Hz}$, 1H), 6.83 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.65 (d, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 1H), 5.89 (d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 1H), 4.07 (dd, $J = 18.1, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 3.85 (dd, $J = 18.1, 2.4 \text{ Hz}$, 1H), 2.10 (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.21 (s, 3H).

4.4.2. Synthesis of 1,3-Dihydro-3,3-dimethyl-1-propargyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2-(2H)-(1H)benzindole] (BSPR). 1,1,2-Trimethyl-1H-benzindolenine (2 g, 9.6 mmol) and propargyl bromide (1.7 g, 14.3 mmol) were suspended in acetonitrile (10 mL) and heated at reflux for 24 h. The resulting dark blue solution was then cooled down to room temperature and evaporated. After addition of CH_2Cl_2 (10 mL), the solution was extracted with water (20 mL). The red aqueous solution was then washed with CH_2Cl_2 (10 mL) and CHCl_3 (2 × 10 mL). The evaporation of the aqueous phase yielded a red oil to which was added 2-butanone (7 mL), piperidin (144 mg, 1.69 mmol), and 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (283 mg, 1.69 mmol). The resulting dark red suspension was heated under reflux (90 °C) for 3 h, cooled down to room temperature, and then stirred for 15 h. The suspension was filtered, and the solid was washed with cold 2-butanone (2 × 3 mL). The filtrate was evaporated and purified through silica gel chromatography (eluent CH_2Cl_2) to yield 141 mg of a powder of **BSPR** with ca. 10% of 1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-(3-bromoprop-2-enyl)-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2-(2H)-(1H)-benzindole] (**BrBSPR**) as an impurity. ¹H NMR, 300 MHz, CDCl_3 : δ 8.05–7.80 (m, 5H), 7.45 (td, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 7.03 (d, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 1H), 6.71 (d, $J = 10.2 \text{ Hz}$, 1H), 5.96 (d, $J = 10.40 \text{ Hz}$, 1H), 4.16 (dd, 1H, $J = 18.2, 2.6 \text{ Hz}$, 1H), 3.95 (dd, $J = 18.22, 2.50 \text{ Hz}$, 1H), 2.11 (t, $J = 2.50 \text{ Hz}$, 1H), 1.66 (s, 3H), 1.39 (s, 3H).

4.4.3. Synthesis of TBA.K_{sn}[SPR]. In a dried Schlenk flask, **SPR** (34.6 mg, 0.1 mmol), $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}][\text{SnPhI}]$ (200 mg, 0.05 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$ (2.3 mg, 0.004 mmol), and CuI (0.8 mg, 0.004 mmol) were dissolved in 4 mL of dry DMF under an argon atmosphere. Freshly distilled triethylamine (0.14 mL, 1 mmol) was then added, and the mixture was stirred for 24 h. The resulting dark red solution was precipitated with diethyl ether (150 mL), and the orange precipitate was filtered, redissolved in acetonitrile (10 mL), and stirred with 5 mL

of Amberlite IR-120 in the TBA⁺ form. The resulting orange solution was then precipitated and dried with diethyl ether, yielding an orange powder (180 mg, Yield: 86%). ¹H NMR, 400 MHz, CD₃CN: δ 8.12 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 8.01 (dd, J = 9.0, 2.8 Hz, 1H), 7.61 (d + dd, J = 8.2 Hz, J_{SnH} = 96.0 Hz, 2H), 7.32 (d + dd, J = 8.2 Hz, J_{SnH} = 33.0 Hz, 2H), 7.23 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.18 (ddd, J = 7.7, 1.3, 0.6 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 10.4, 0.7 Hz, 1H), 6.92 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 6.87 (dt, J = 7.7, 0.7 Hz, 1H), 6.74 (dd, J = 9.0, 0.7 Hz, 1H), 6.00 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.36 (d, J = 18.4 Hz, 1H), 4.17 (d, J = 18.4 Hz, 1H), 3.15 (m, 32H), 1.64 (m, 32H), 1.38 (sextuplet, J = 7.3 Hz, 32H), 1.31 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 48H). ³¹P NMR, 162 MHz, CD₃CN: δ -10.99 (s + d, J_{SnP} = 23.5 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2962 (m), 2933 (m), 2873 (m), 2360 (w), 2340 (w), 1652 (w), 1519 (w), 1482 (m), 1459 (m), 1380 (w), 1337 (w), 1276 (w), 1070 (m), 963 (s), 886 (s), 811 (s), 706 (w), 667 (w), 593 (w), 514 (w), 381 (m), 336 (w), 302 (w), 265 (m). MS (ESI): most intense peaks, {Aggregates}^{x+} m/z {[K_{Sn}[SP]]⁺}⁴⁺ 804.8 (100), calcd 804.8; {[H[K_{Sn}[SP]]³⁺}³⁺ 1072.4 (75), calcd 1072.1; {TBA-H[K_{Sn}[SP]]²⁺}²⁺ 1730.4 (25), calcd 1730.3. Anal. Calcd for PW₁₁SnO₄₂C₂₇H₂₁N₂C₆₄H₁₄₄N₄(H₂O)₂: C, 25.88; H, 4.03; N, 1.99. Found: C, 25.65; H, 3.95; N, 2.05.

4.4.4. Synthesis of TBA.K₅[BSPR]. This compound was obtained following the same experimental protocol than that described for TBA.K₅[SPR], using the raw BSPR compound (36.9 mg, 0.1 mmol) instead of the SPR one, as an orange powder (174 mg, Yield: 82%). ¹H NMR, 400 MHz, CD₃CN: δ 8.14 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 8.06 - 7.97 (m, 2H), 7.92-7.83 (m, 2H), 7.60 (d + dd, J = 8.2 Hz, J_{SnH} = 96.0 Hz, 2H), 7.46 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.3 Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 3H), 7.29 (ddd, J = 8.3, 6.8, 1.1 Hz, 1H), 7.21 (dd, J = 10.4, 0.7 Hz, 1H), 6.72 (dd, J = 9.1, 0.6 Hz, 1H), 6.08 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.48 (d, J = 18.6 Hz, 1H), 4.26 (d, J = 18.6 Hz, 1H), 3.15 (m, 32H), 1.65 (s, 3H), 1.64 (m, 32H), 1.38 (sextuplet, J = 7.3 Hz, 32H), 1.36 (s, 3H), 0.97 (t, J = 7.3 Hz, 48H). ³¹P NMR, 162 MHz, CD₃CN: δ = -10.99 (s + d, J_{SnP} = 24.3 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2962 (m), 2934 (m), 2873 (m), 2360 (w), 2340(w), 1623 (w), 1519 (w), 1482 (m), 1380 (w), 1336 (m), 1279 (w), 1069 (s), 963 (s), 886 (s), 813 (s), 705 (w), 667 (w), 593 (w), 514 (w), 381 (m), 334 (w), 265 (m). MS (ESI): most intense peaks, {Aggregates}^{x+} m/z (%): {[H[K_{Sn}[BSP]]³⁺}³⁺ 1089.4 (100), calcd 1089.4; {TBA-H[K_{Sn}[BSP]]²⁺}²⁺ 1754.3 (40), calcd 1754.3. Anal. Calcd for C₉₅H₁₆₇N₆O₄₂P₅SnW₁₁: C, 26.93; H, 3.97; N, 1.98. Found: C, 27.41; H, 3.96; N, 2.08.

4.4.5. Synthesis of TBA.K₅[SPR]. In a dried Schlenk flask, SPR (70.6 mg, 0.204 mmol), TBA₃[PW₁₁O₄₀[SiPhI]₂] (200 mg, 0.05 mmol), Pd(PPh₃)₂(Cl)₂ (2.9 mg, 0.004 mmol), and CuI (0.8 mg, 0.004 mmol) were dissolved under argon in 4 mL of dry DMF. Freshly distilled triethylamine (0.15 mL, 1 mmol) was then added, and the reaction was stirred for 24 h. Diethyl ether (150 mL) was added to the dark green solution, and the precipitate was filtered. The dark green solid was then redissolved in acetonitrile (50 mL), and the resulting solution was stirred for 30 min and then evaporated to dryness. After redissolution in CH₂Cl₂, TBABr was added in excess. The product was purified via an LH20 column in CH₂Cl₂. The filtrate was then precipitated with diethyl ether, yielding an orange powder after filtration (130 mg, Yield: 62%). ¹H NMR, 400 MHz, CD₃CN: δ 8.11 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 8.02-7.94 (m, 1H), 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.32 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.22 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 2H), 7.17 (ddd, J = 7.7, 1.3, 0.6 Hz, 2H), 7.13 (dd, J = 10.4, 0.5 Hz, 2H), 6.91 (td, J = 7.7, 1.3 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 6.72 (dd, J = 9.0, 0.7 Hz, 2H), 6.00 (d, J = 10.4 Hz, 2H), 4.36 (d, J = 18.5 Hz, 2H), 4.16 (d, J = 18.5 Hz, 2H), 3.12 (m, 24H), 1.63 (m, 24H), 1.37 (sextuplet, J = 7.4 Hz, 24H), 1.30 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 32 H). ³¹P NMR, 162 MHz, CD₃CN: δ -12.13 (s). IR (KBr, cm⁻¹): ν 2963 (m), 2933 (m), 2874 (m), 2360 (w), 2340 (w), 1609 (w), 1519 (w), 1482 (m), 1458 (w), 1380 (w), 1337 (m), 1275 (w), 1160 (w), 1110 (m), 1090 (w), 1067 (m), 1039 (m), 965 (s), 872 (s), 824 (s), 769 (m), 748 (m), 716 (w), 668 (w), 589 (m), 521 (m), 394 (m), 353 (w), 278 (m). MS (ESI): Most intense peaks, {Aggregates}^{x+} m/z (%): {[K₅[SP]]³⁺}³⁺ 1197.5 (100), calcd 1197.5; {TBA[K₅[SP]]²⁺}²⁺ 1917.3 (20), calcd 1916.4. Anal. Calcd for PW₁₁Si₂O₄₆C₅₄H₂₂N₄C₄₈H₁₀₈N₃: C, 28.36; H, 3.50; N, 2.27. Found: C, 28.48; H, 3.50; N, 2.10.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

Tables containing crystallographic data, half-wave potentials, kinetic parameters, and coloration and fading kinetic parameters and figures showing structural representations, ¹H and ³¹P NMR spectra, Abs(t) vs t plots, double and single exponential fits, Kubelka-Munk transformed reflectivity vs wavelength and energy plots, photographs of powders, evolution of the photogenerated absorption, and temporal evolution of the absorbance at 584 nm. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: guillaume.izzet@upmc.fr.
*E-mail: remi.dessapt@cnrs-immn.fr.
*E-mail: pierre.mialane@uvsq.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the CNRS, the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, and the ANR-11-BS07-011-01 BIOOPOM.

■ REFERENCES

- (1) Hirshberg, Y.; Fisher, E. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1723.
- (2) Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010.
- (3) (a) Bénard, S.; Yu, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 48. (b) Godsi, O.; Peskin, U.; Kapon, M.; Natan, E.; Eichen, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 2132.
- (4) (a) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741. (b) Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds. *Photochromism: Molecules and Systems*; Elsevier: Amsterdam, 2003. (c) Feringa, B. L., Ed. *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (5) (a) Wang, M.-S.; Xu, G.; Zhang, Z.-J.; Guo, G.-C. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 361. (b) Pardo, R.; Zayat, M.; Levy, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 672.
- (6) (a) Giordani, S.; Raymo, F. M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3559. (b) Raymo, F. M.; Giordani, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4651.
- (7) Zhang, F.; Zou, X.; Feng, W.; Zhao, X.; Jing, X.; Sun, F.; Ren, H.; Zhu, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25019.
- (8) (a) Park, I. S.; Jung, Y.-S.; Lee, K.-J.; Kim, J.-M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2859. (b) Wagner, K.; Byrne, R.; Zanonì, M.; Gambhir, S.; Dennany, L.; Breukers, R.; Higgins, M.; Wagner, P.; Diamond, D.; Wallace, G. G.; Officer, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5453.
- (9) Bahr, J. L.; Kodis, G.; de la Garza, L.; Lin, S.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7124.
- (10) (a) Long, D.-L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736. (b) Bassil, B. S.; Kortz, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2222. (c) Lu, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572. (d) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009. (e) Dolbecq, A.; Mialane, P.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjò, L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8299.
- (11) (a) Mialane, P.; Zhang, G. J.; Mbomekallé, I. M.; Yu, P.; Compain, J.-D.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjò, L. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 5572. (b) Compain, J.-D.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Dolbecq, A.; Oms, O.; Sécheresse, F.; Marrot, J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7733.
- (12) Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjò, L.; Keita, B.; Marrot, J.; Mialane, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 12103.
- (13) (a) Gouzerh, P.; Proust, A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77. (b) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. *Chem. Commun.* **2008**, 1837.

- (c) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605.
- (14) (a) Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. *Chem. Commun.* **2009**, 6062. (b) Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L. M.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3107.
- (15) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. *Organometallics* **2011**, *31*, 35.
- (16) Bertoldo, M.; Nazzi, S.; Zampano, G.; Ciardelli, F. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 401.
- (17) Zhan, W.-H.; Barnhill, H. N.; Sivakumar, K.; Tian, H.; Wang, Q. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1691.
- (18) (a) Zhi, J. F.; Baba, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, *92*, 91. (b) Campredon, M.; Giusti, G.; Guglielmetti, R.; Samat, A.; Gronchi, G.; Alberti, A.; Benaglia, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 2089.
- (19) (a) Matt, B.; Coudret, C.; Viala, C.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Izzet, G.; Proust, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7761. (b) 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*, 1737.
- (20) (a) Pimienta, V.; Lavabre, D.; Levy, G.; Samat, A.; Guglielmetti, R.; Micheau, J. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4485. (b) Wetzler, D. E.; Aramendía, P. F.; Japas, M. L.; Fernández-Prini, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4955. (c) Bahr, J. L.; Kodis, G.; de la Garza, L.; Lin, S.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7124. (d) Grofcsika, A.; Baranyaia, P.; Bitterc, L.; Grün, A.; Köszegic, E.; Kubinyia, M.; Pála, K.; Vidóczya, T. *J. Mol. Struct.* **2002**, *614*, 69.
- (21) Benard, S.; Yu, P. *Chem. Commun.* **2000**, 65.
- (22) (a) Schaudel, B.; Guermeur, C.; Sanchez, C.; Nakatani, K.; Delaire, J. A. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 61. (b) Léaustic, A.; Dupont, A.; Yu, P.; Clément, R. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1297.
- (23) Aldoshin, S. M.; Nikonova, L. A.; Smirnov, V. A.; Shilov, G. V.; Nagaeva, N. K. *J. Mol. Struct.* **2005**, *750*, 158.
- (24) Souchay, P. *Polyanions et Polycations*; Gauthier-Villars: Paris, 1963.
- (25) Dangles, O.; Guibe, F.; Balavoine, G.; Lavielle, S.; Marquet, A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4984.
- (26) Maegawa, Y.; Nagano, T.; Yabuno, T.; Nakagawa, H.; Shimada, T. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11467.
- (27) (a) Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg, L. M.; Schreurs, J. A. M. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 220. (b) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33.
- (28) (a) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435. (b) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786. (c) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- (29) Kubelka, P.; Munk, F. *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593.

Chapitre IV :

Nouvelle méthode de photo-déposition pour développer des photocatalyseurs plasmoniques

Dans ce dernier chapitre, une nouvelle méthode de photo-déposition alternative « tout solide » a été développée pour former in-situ l'hétérostructure $\text{Ag@Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à partir d'un précurseur de molybdate d'argent, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par chimie douce à pression atmosphérique à partir d'un polyoxométallate hybride organique-inorganique et ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique (ATG/DSC), spectroscopie FT-Raman, et microscopies électroniques MEB et MET. L'hétérostructure photo-générée $\text{Ag@Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été confirmée par EELS et spectroscopies XPS et Auger. L'activité photocatalytique des deux matériaux a été étudiée à travers la dégradation de Rhodamine B en solution aqueuse. Le composé $\text{Ag@Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'avère être un photocatalyseur plasmonique très performant sous lumière visible. Ce travail ont a donné lieu à une publication dans *Inorganic Chemistry*, l'article est donné à la fin de ce chapitre.

I] La photocatalyse :

1) Principe et généralités :

La photocatalyse hétérogène est un phénomène au cours duquel un matériau, nommé photocatalyseur, initie une réaction chimique, sous l'action d'un rayonnement lumineux, sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction. Usuellement, les photocatalyseurs employés sont des semi-conducteurs (SC) présentant une large bande interdite (ou gap).

L'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure ou égale à celle du gap, entraîne, par conséquent, le passage d'un électron (noté e^-) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), générant une lacune électronique chargée positivement dans la BV, le trou photo-généré est noté h^+ (voir Figure 104). Cette absorption d'énergie conduit à la formation d'une paire électron-trou (notée e^-/h^+) dans le semi-conducteur. La paire ainsi photo-générée peut donner au solide des propriétés oxydoréductrices.

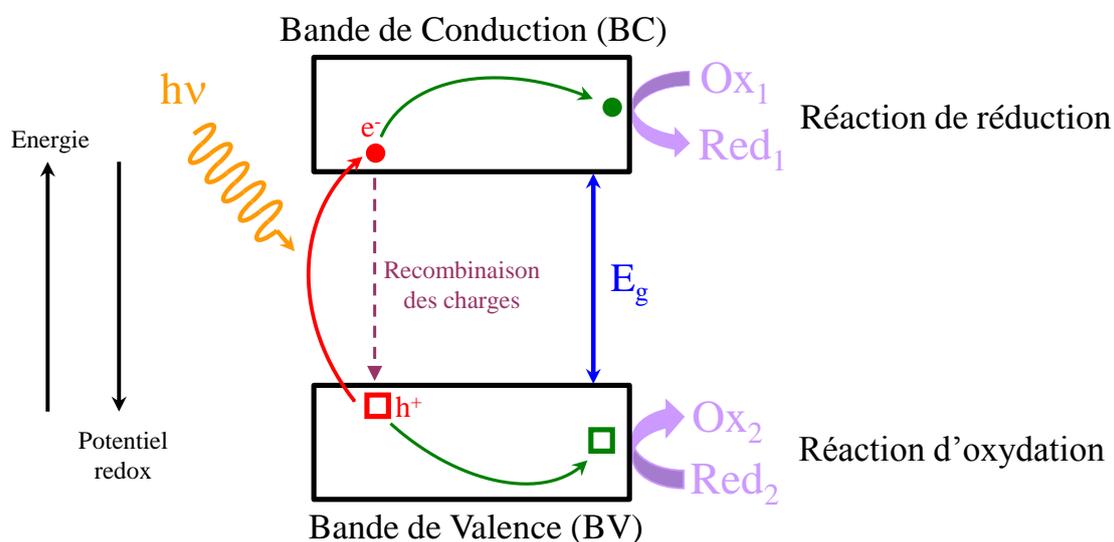


Figure 104. Schéma représentant le principe de la photocatalyse

Après la photo-génération de la paire e^-/h^+ , les charges migrent alors séparément vers la surface du matériau et entrent en contact avec les espèces présentes dans le milieu¹ qui viennent s'adsorber à la surface du photocatalyseur (voir Figure 105). Les porteurs de charge induisent séparément des réactions d'oxydoréductions avec les substances chimiques afin de

les dégrader. Les réactions d'oxydation se produisent à proximité de la bande de valence uniquement si l'énergie de la BV est $E_{BV} \leq E_{Ox}$ car le potentiel redox de l'espèce à oxyder doit être inférieur à celui de BV, en accord avec la règle du gamma. Par conséquent, les réactions de réduction ont lieu à proximité de la bande de conduction seulement si l'énergie de la BC est $E_{BC} \geq E_{Red}$, car le potentiel redox de l'espèce à réduire est supérieur à celui de BC. L'électron présent dans la BC joue le rôle de réducteur et induit les réactions de réduction à la surface du photocatalyseur. Les réactions d'oxydoréduction surviennent alors à l'interface entre un photocatalyseur et les espèces, acceptrices et donneuses d'électron à dégrader présentes dans le milieu, selon des conditions expérimentales données (température, pH, concentration en réactifs, solvant).

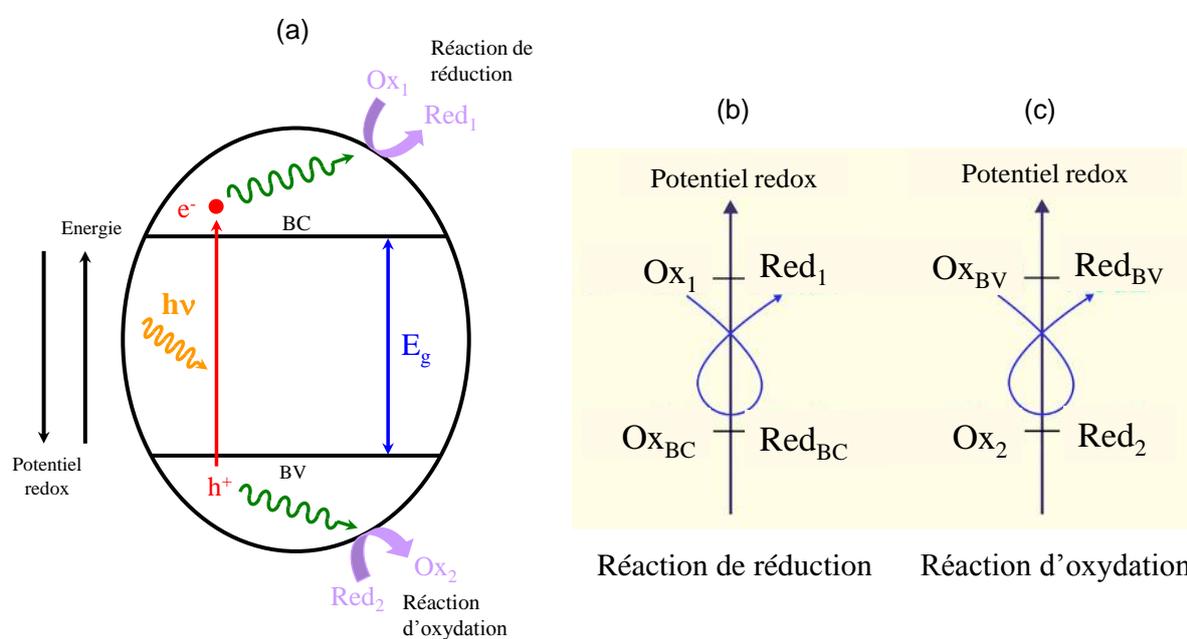


Figure 105. (a) Représentation schématique du principe de la photocatalyse à la surface d'une particule de photocatalyseur. Potentiels redox et règle du gamma pour une réaction de (b) de réduction et (c) pour une réaction d'oxydation

Cependant, la recombinaison de la paire e^- - h^+ peut avoir lieu, soit par des processus de relaxation radiative, soit par des processus de relaxation non-radiative, voir Figure 106. Cette recombinaison de charge représente une réaction parasite non souhaitée lors d'une réaction photocatalytique. Par ailleurs, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons présentant des potentiels appropriés, la recombinaison e^- - h^+ a évidemment lieu.

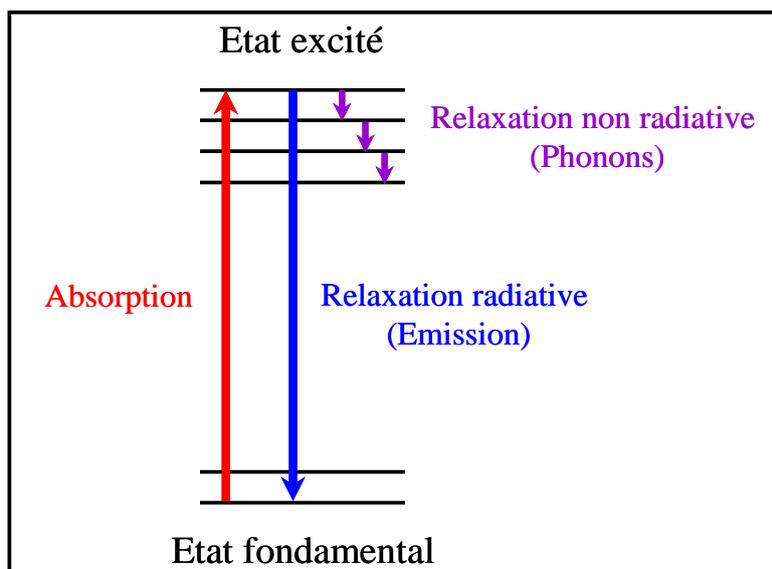


Figure 106. Phénomènes possibles de recombinaison de charges

D'un point de vue catalytique, le mécanisme global de la photocatalyse est constitué de cinq étapes caractéristiques. Lors de la première étape, les espèces à dégrader présentes dans le milieu migrent vers la surface du photocatalyseur. Ensuite, comme schématisé dans la Figure 107, ces espèces s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (étape n°2), puis, la réaction d'oxydoréduction se produit à l'interface (étape n°3). La réaction photocatalytique a véritablement lieu lors de cette troisième étape. Une fois la réaction photocatalytique terminée, la désorption des produits s'enclenche (étape n°4) et les produits s'éloignent du matériau photocatalytique (étape n°5).

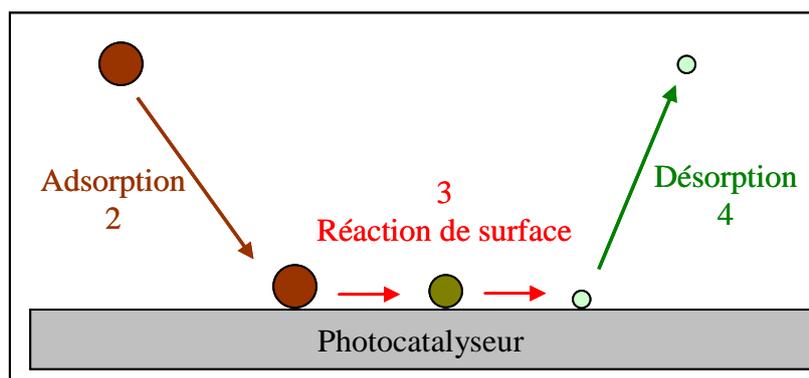


Figure 107. Les trois étapes décisives de la photocatalyse hétérogène

Donc, en utilisant l'énergie lumineuse, les photocatalyseurs engendrent, par oxydoréduction photo-induite, la décomposition de substances présentes dans différents milieux (air, eau, surfaces). La photocatalyse est souvent utilisée pour décomposer des composés organiques en phase liquide ou gazeuse, ce qui ouvre de nombreuses opportunités

d'applications. Notamment, la photocatalyse est déjà appliquée dans le traitement de l'eau et de l'air, la désodorisation, les applications autonettoyantes ou encore la stérilisation antibactérienne². Depuis 2003, l'industriel Saint-Gobain a développé un verre autonettoyant (SGG BIOCLEAN ®) qui est conçu pour faciliter l'entretien des vitrages et utilise la photocatalyse pour décomposer les poussières, combinée à l'hydrophilie du matériau photocatalytique pour éliminer les résidus décomposés. Voici un autre exemple d'application : en Belgique, une portion de tunnel d'autoroute a été recouverte avec un matériau photocatalytique pour la dépollution de l'air dans le tunnel, en 2011.

L'efficacité photocatalytique dépend de plusieurs paramètres : stabilité et migration vers la surface des porteurs de charges, positionnement des potentiels redox du photocatalyseur par rapport à ceux des espèces à oxyder ou réduire, vitesses d'adsorption et de désorption des espèces à dégrader. Nous nous intéressons maintenant aux critères conduisant à un bon photocatalyseur.

2) Facteurs influençant les performances photocatalytiques :

La dégradation photocatalytique dépend de la nature du matériau photocatalytique. En effet, sous une irradiation lumineuse, des porteurs de charge sont photo-générés dans le photocatalyseur, qui, à travers des réactions d'oxydoréduction, décomposent les espèces à la surface du matériau. L'efficacité de la photo-dégradation dépend donc de l'énergie de la bande interdite du photocatalyseur, E_g . Hormis la valeur énergétique du gap, le choix du semi-conducteur pour la photocatalyse est aussi dicté par le potentiel redox des bandes BV et BC (E_{BC} et E_{BV}) qui doit être adapté, vis-à-vis du potentiel redox des espèces à oxyder ou réduire. Ce dernier critère est limitant car s'il n'est pas satisfait, les réactions photocatalytiques ne peuvent avoir lieu. De plus, la réaction photocatalytique requiert une durée de vie importante des porteurs de charge au sein du semi-conducteur. Si le temps de vie de la paire e^-/h^+ est élevé, la recombinaison de la paire est retardée et la migration des charges vers la surface a plus de chance de prendre forme. Dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques, il faut donc tirer profit de la durée de vie de l'état photo-excité et temporiser la recombinaison des porteurs de charge. D'autres caractéristiques du photocatalyseur sont à prendre en compte, notamment les caractéristiques structurales et morphologiques. Effectivement, une réduction de la taille des particules entraîne une augmentation de la surface spécifique, et par

conséquent une augmentation de la concentration en espèces physisorbées, induisant une amélioration de la performance photocatalytique. Dans ce contexte, des semi-conducteurs à l'échelle nanométrique doivent être développés car ceux-ci présentent des grandes surfaces spécifiques, rendant ainsi le rapport surface/volume plus intéressant et augmentant de ce fait le nombre de réactions à la surface du photocatalyseur. Par ailleurs, les phénomènes d'adsorption et de désorption des espèces à oxyder ou à réduire à la surface du semi-conducteur sont des étapes nécessaires dans le processus photocatalytique. La réaction photocatalytique dépend donc du nombre d'espèces à dégrader et des vitesses d'adsorption et de désorption des molécules à la surface du semi-conducteur. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéresserons pas à ces deux derniers phénomènes. En outre, la réaction photocatalytique dépend des conditions expérimentales telles que la puissance du rayonnement lumineux, la température, la nature du solvant, le pH et la concentration en réactifs en suspension dans le milieu. Malgré le fait que l'efficacité photocatalytique dépende de nombreux critères, seuls les paramètres dictés par le semi-conducteur nous intéressent.

3) Activité photocatalytique du dioxyde de titane :

Le photocatalyseur le plus couramment utilisé et étudié est l'oxyde de titane TiO_2 . En effet, TiO_2 est privilégié tant pour ses performances que son coût et sa non-toxicité. Ordinairement, le dioxyde de titane est un semi-conducteur connu comme étant un pigment blanc largement utilisé dans l'industrie de la peinture et des revêtements (coatings) car il disperse et réfléchit fortement la lumière, ce qui lui confère une blancheur et une grande opacité. A l'état naturel, TiO_2 existe sous trois formes cristallines allotropiques : le rutile, l'anatase et la brookite. Chaque phase présente des propriétés physico-chimiques différentes, la phase rutile étant la plus stable thermodynamiquement. Comme pour tout photocatalyseur, la cristallinité et la surface spécifique de TiO_2 sont des facteurs qui affectent son activité photocatalytique. Toutefois, les structures anatase ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) et rutile ($E_g = 3.05 \text{ eV}$)³ sont les seules à présenter des propriétés photocatalytiques. En outre, le matériau photocatalytique commercial le plus efficace actuellement est le TiO_2 P25 ® qui est composé à 80 % de la forme anatase et 20 % de la forme rutile. Cependant, l'activation du TiO_2 n'est possible que pour des photons de fortes énergies supérieures ou égales au gap ($h\nu > E_g$), ceux-ci correspondant aux UV. De nombreux travaux sont destinés à l'amélioration des performances du TiO_2 , en augmentant son efficacité et en déplaçant son domaine d'absorption des UV vers

le domaine du visible. Les principaux axes de recherche concernent le dopage du TiO_2 avec d'autres éléments ou des mélanges combinant le TiO_2 avec des métaux de transition.

Il a été montré, par Asahi et al., que le dopage du TiO_2 par de l'azote améliore fortement les performances photocatalytiques du matériau dans le domaine visible⁴. Dans un matériau TiO_2 dopé N, le rétrécissement du gap de TiO_2 résulte de la présence d'orbitales N $2p$ au sommet de la bande de valence. Parallèlement, l'insertion de cations métalliques dans du dioxyde de titane a fait l'objet de nombreuses études. Ce dopage facilite la séparation spatiale e^-/h^+ , diminue le gap E_g par création de niveaux d'énergie dans le gap et modifie les propriétés de surface du photocatalyseur. Pour le dioxyde de titane dopé avec certains métaux de transition, un large déplacement du gap vers le visible a été observé selon la tendance⁵ $V > Cr > Mn > Fe > Ni$. Cependant, le TiO_2 dopé N présente pour le moment une meilleure stabilité et un moindre coût que les mélanges TiO_2 /métaux. Le TiO_2 dopé N est donc le matériau privilégié.

4) Les photocatalyseurs plasmoniques :

Comme dit auparavant, les matériaux photocatalytiques les plus performants possèdent de trop grandes largeurs de bande interdite, et peuvent seulement absorber le rayonnement lumineux de l'UV. Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement électromagnétique d'une énergie supérieure à celle de la lumière visible (100-400 nm), mais qui ne représente que 1 % de l'irradiation solaire reçue sur Terre (environ 53 % pour le visible et environ 45 % pour l'infra-rouge), voir Figure 108. L'utilisation d'une lumière UV requiert des sources lumineuses UV artificielles qui consomment de l'électricité, les rendant moins attrayantes lorsque le coût énergétique devient une préoccupation non négligeable. La nécessité d'utiliser la lumière du soleil a donc suscité un intérêt croissant de la recherche en photocatalyse. C'est pourquoi la photocatalyse plasmonique⁶ est devenue une technologie prometteuse pour l'amélioration de l'efficacité photocatalytique sous une irradiation lumineuse dans le visible⁷.

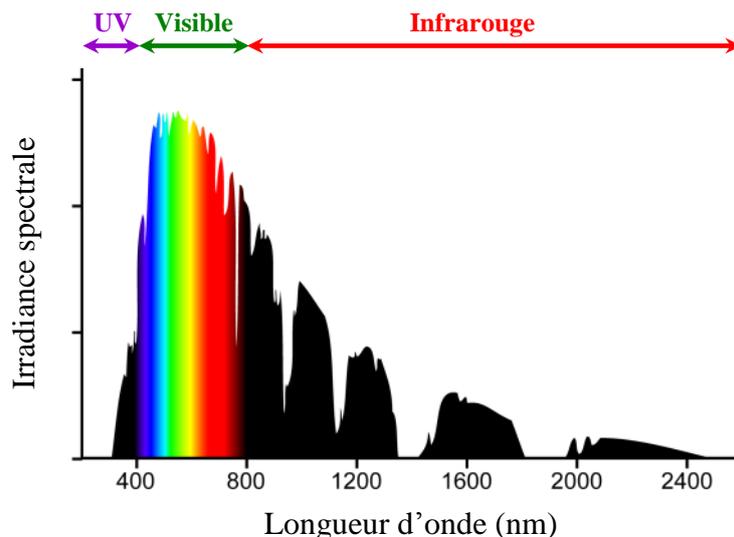


Figure 108. Spectre du rayonnement solaire terrestre

La photocatalyse plasmonique utilise des nanoparticules (NP) de métaux nobles contenues dans des semi-conducteurs et dispose d'une caractéristique optique unique très importante : la résonance plasmonique localisée de surface (LSPR). La résonance de plasmons localisée de surface (localized surface plasmon resonance, LSPR, en anglais) est un phénomène physique. Le LSPR est une conséquence de l'oscillation collective des électrons libres de chaque métal (ou «plasma») stimulée par la lumière incidente⁸. Ces ondes de plasma, oscillants en phase avec la variation de la lumière incidente, sont appelés plasmons de surface. Lorsque la fréquence de l'irradiation lumineuse incidente correspond à la fréquence naturelle des électrons, la résonance est alors établie, d'où le terme de résonance plasmonique de surface. Généralement, les nanoparticules métalliques impliquées sont des nanoparticules d'or (Au^0) ou d'argent (Ag^0), de taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Une nanoparticule métallique donne lieu à une absorption dont le positionnement en énergie va dépendre de sa nature, de sa taille, de sa concentration et de l'environnement du milieu⁹. La longueur d'onde de résonance des nanoparticules métalliques peut donc être adaptée pour coïncider au domaine du visible ou du proche UV en fonction de ces paramètres. En outre, la fréquence de résonance des plasmons de surface dépend de l'indice de réfraction du milieu.

Le LSPR apporte plusieurs avantages importants pour la photocatalyse, notamment une absorption de la lumière incidente. Les nanoparticules de métaux nobles présentent une forte absorption dans la région visible en raison du LSPR, d'où l'amélioration drastique de la photoréactivité des photocatalyseurs (nanocomposites métal noble/semi-conducteur) sous

irradiation UV et lumière visible. En outre, le LSPR peut donc considérablement améliorer l'absorption de la lumière visible par les photo-catalyseurs à gaps moyens¹⁰, ainsi que l'absorption des UV par les matériaux à très grand gap. Le LSPR est donc un certain avantage pour la photocatalyse car il contribue à la forte absorption de la lumière visible et ainsi facilite l'excitation des porteurs de charge. L'autre avantage important à ne pas négliger est la formation de la barrière de Schottky^{1,11}. La jonction de Schottky résulte du contact du métal noble avec le semi-conducteur et induirait une séparation plus efficace des électrons et des trous photo-générés, évitant ainsi toute recombinaison de charges. À ce jour, le rôle exact des nanoparticules métalliques pendant la réaction photocatalytique reste à élucider car les performances photocatalytiques des nanocomposites NP/SC pourrait être attribuée à la présence du LSPR, ou alors à la formation de la jonction de Schottky. Toutefois, les photocatalyseurs plasmoniques ont montré d'excellentes performances.

De nombreuses études ont été menées sur les hétérostructures Ag@AgX¹² ou encore Ag@TiO₂¹³ (nanoparticules métalliques de Ag déposées sur AgX ou TiO₂, respectivement). Ces hétérostructures sont stables et d'excellents photocatalyseurs plasmoniques conduisant la lumière visible pour la décomposition de colorants en solution. Les nanocomposites Ag@TiO₂ montrent une activité photocatalytique élevée, lors de la décomposition de la rhodamine B sous lumière UV ; l'efficacité photocatalytique étant bien supérieure à celle du TiO₂ P25 pur. Les nanocomposites Ag@TiO₂ ont été largement étudiés dans le but d'étendre les performances exceptionnelles de TiO₂ vers la gamme du visible. La stratégie de synthèse de ces hétérostructures Ag@TiO₂ la plus fréquemment utilisée est la photo-déposition nécessitant une interface solide-liquide. Cette méthode consiste à disperser le semi-conducteur dans une solution contenant des cations argent (souvent AgNO₃), puis à exposer le mélange à une irradiation UV. Les nanoparticules de Ag⁰ sont déposées à la surface de TiO₂ après photo-réduction des cations Ag⁺¹⁴. L'inconvénient de cette approche est la nécessité d'une interface solide-liquide qui induit un mauvais contrôle de la distribution de taille des nanoparticules à la surface du semi-conducteur. Le but de notre étude est de s'affranchir de l'interface solide-liquide lors de la fabrication de photocatalyseurs plasmoniques Ag@SC.

Par conséquent, il est souhaitable de mettre au point une méthode alternative "tout solide", pour obtenir des photocatalyseurs plasmoniques à base d'argent et d'un semi-conducteur d'oxyde métallique. Cette méthode alternative consiste à travailler à l'état

purement solide. Un métallate d'argent¹⁵ a été rapporté dans la littérature, comme un précurseur efficace pour élaborer des photocatalyseurs plasmoniques de type $\text{Ag}@M_xO_y$.

Les polyoxomolybdates (Mo-POMs), largement étudiés dans l'équipe MIOPS¹⁶, pourraient facilement être utilisés en tant que précurseurs pour la photocatalyse plasmonique en raison de la photo-réduction du Mo^{6+} en Mo^{5+} qui conduit à la génération d'une paire électron-trou au sein du polyoxomolybdate. Dans ces matériaux, la durée de vie de l'état excité est telle que la migration des charges vers la surface peut se faire, nous laissant espérer appliquer ces matériaux à la photocatalyse. Quelques molybdates d'argent sont recensés dans la littérature¹⁷ comme étant photocatalytiques tel que Ag_2MoO_4 . En majorité, tous les molybdates d'argent reportés sont obtenus en condition hydrothermale à partir de précurseur de molybdène solubles, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, avec AgNO_3 . Ces molybdates d'argent sont des nanofils de plus de 100 nm de diamètre présentant de petites surfaces spécifiques. De plus, les performances photocatalytiques de ces matériaux n'étant pas efficaces, il devient intéressant de développer une nouvelle voie de synthèse de molybdates d'argent nanostructurés afin d'augmenter leurs surfaces spécifiques et ainsi améliorer leurs performances photocatalytiques. Dans ce contexte, nous avons réussi à élaborer un molybdate d'argent hydraté, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸ nanostructuré.

II] Synthèse :

1) Synthèse de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Pour ce faire, une toute nouvelle voie de synthèse par chimie douce en deux étapes a été développée, voir Figure 109. Cette synthèse permet d'obtenir le composé $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pur et nanostructuré sous forme de nanofils présentant un diamètre moyen compris dans la gamme 20-50 nm. La première étape consiste à fabriquer un matériau hybride organique-inorganique lamellaire de formule $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ en condition hydrothermale. Ce matériau, déjà répertorié¹⁹, contient le Mo-POM $^{2/\infty}[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ bien connu dans le groupe MIOPS²⁰, toutefois les conditions de synthèses ont été optimisées lors de ces travaux. Le précurseur hybride est obtenu par acidification à pH 1 avec HCl 4M d'une solution contenant du $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec un excès de cations méthylammonium

(CH_3NH_3^+). Le mélange a ensuite été placé dans un autoclave en Téflon et maintenu sous condition hydrothermale légère à 120°C pendant 6 h. La suspension a été filtrée pour isoler un solide blanc de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ (rendement en Mo de 95 %). Lors de la deuxième étape, le matériau hybride $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ réagit en condition très douce, avec une quantité stœchiométrique de nitrate d'argent dans une solution de HNO_3 0,1 M à 80°C pendant 3 h et sous pression atmosphérique. Le matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ précipite sous la forme d'une poudre jaune pâle d'aspect fibreux (rendement en Mo de 92 %). L'équation-bilan de formation des nanofils $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est la suivante :

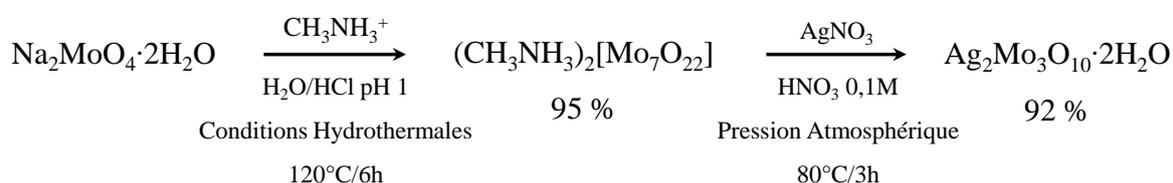
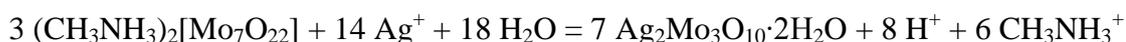
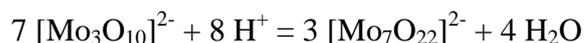


Figure 109. Bilan réactionnel de la synthèse en deux étapes de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cette seconde étape implique la conversion en solution de l'unité lamellaire $^{2/\infty}[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ vers une unité moins acide $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. L'équation acido-basique formelle du couple $[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}/[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ est donnée ci-dessous. Cette transformation de phase conduit à une diminution du pH de la solution qui est alors observée lors de la synthèse ($\text{pH}_{\text{final}} = 0,6$). La dégradation du matériau $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ libère des cations Mo^{6+} dans le milieu aqueux très lentement car ce Mo-POM est très insoluble du fait de sa forte acidité. Cette libération lente de cations Mo^{6+} va permettre de développer des nanofils fins. L'unité trimolybdate précipite ensuite très rapidement avec les cations Ag^+ en privilégiant la croissance de nanofils très fins de molybdate d'argent.



Afin de pouvoir interpréter facilement les propriétés optiques de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avant et après irradiation UV, il faut un matériau de référence qui contienne la même entité inorganique $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ avec lequel le comparer. Notre choix s'est porté sur le matériau hybride organique-inorganique $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, le cation $\text{H}_2\text{DABCO}^{2+}$ (voir

Figure 112) de formule $N_2C_6H_{14}^{2+}$ correspond à la forme cationique biprotonnée de l'amine 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO).

2) Synthèse du matériau référence $(H_2DABCO)[Mo_3O_{10}] \cdot H_2O$:

Ce matériau a été élaboré dans le groupe MIOPS lors d'études antérieures portant sur le photochromisme des matériaux hybrides Mo-POMs/COAs²¹. La méthode de synthèse pour obtenir $(H_2DABCO)[Mo_3O_{10}] \cdot H_2O$ est la suivante. Une solution de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ et de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) en quantité stœchiométrique est acidifiée à pH 4 avec HCl 4M. Le mélange est ensuite placé dans un autoclave en Téflon et maintenu sous condition hydrothermale à 130°C pendant 3 jours. La suspension a été filtrée pour isoler un solide blanc floconneux de $(H_2DABCO)[Mo_3O_{10}] \cdot H_2O$ (rendement en Mo de 86 %). L'équation de formation de $(H_2DABCO)[Mo_3O_{10}] \cdot H_2O$ est la suivante :



III] Caractérisations structurale, vibrationnelle et thermique :

1) Etude cristallographique :

a) Description structurale de $Ag_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$:

La structure de $Ag_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$ a été résolue sur poudre par un affinement de Rietveld²² à partir du modèle structural de Wlodarczyk-Gajda et al²³ (voir Figure 110). Le modèle proposé dans la littérature est erroné. Cependant, l'affinement à l'aide du programme JANA 2006²⁴, a permis d'obtenir des coefficients de fiabilité très satisfaisants. Le fond continu a été modélisé avec un polynôme de Legendre. La contribution du pic de Bragg, due à l'instrument, a été prise en compte en utilisant la méthode des paramètres fondamentaux²⁵. Grâce à une description complète des optiques du diffractomètre et de la distribution d'énergie du tube à rayons X, la résolution de l'instrument est entièrement calculée. Par conséquent, les contributions du composé (taille des cristallites et microdéformation du réseau cristallin) peuvent être obtenues directement à partir de la déconvolution en tant que paramètres

affinables. En bon accord avec la forme de nanofils du matériau, une taille de cristal anisotrope a été estimée à 50.0 (3) nm et à 30.0 (5) nm, le long et perpendiculairement à l'axe de d'empilement des cristallites, respectivement. Malgré une préparation rigoureuse de l'échantillon, une légère orientation préférentielle n'a pas pu être évitée et a été affinée à l'aide de la fonction March-Dollase²⁶ ($p_0 = 0,905$ (2)). Au final, les facteurs de fiabilité du groupe d'espace Pnma ($a = 13,2182$ (3) Å, $b = 7.5968$ (2) Å, $c = 9.7610$ (2) Å) sont $R_{wp} = 7,52$ %, $R_p = 5,75$ %, $Gof = 1,93$ % et $RB = 2,66$ %. La densité électronique résiduelle finale, obtenue à partir du calcul de la différence de Fourier, est $-0,91 \text{ e}^-/\text{Å}^3 < \rho < +0,87 \text{ e}^-/\text{Å}^3$. Il est à noter que les positions finales de certains atomes d'oxygène s'écartent de 0,5 Å du modèle structural de Wlodarczyk-Gajda et al. La Figure 110 montre la qualité de l'affinement. Certains résidus apparaissent sur la courbe de différence, mais ces divergences ne sont pas liées à des problèmes de détermination de la structure, car ils subsistent également dans la procédure d'affinement de Le Bail. Ils sont probablement la signature d'une anisotropie de granulométrie plus complexe puisqu'aucune contribution de microdéformations n'est observée sur la forme du profil de pic. Toutes les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau en annexe. Les atomes d'hydrogène, des molécules d'eau, n'ont pas été pris en compte lors de la procédure d'affinement. Néanmoins, les calculs de bande de valence²⁷ montrent que les hydrogènes sont liés à O8 (pour former la molécule H₂O_2) et O9 (pour former la molécule H₂O_1) qui présentent des sommes de valence de 0,18 et 0,35, respectivement, dans le modèle sans hydrogène.

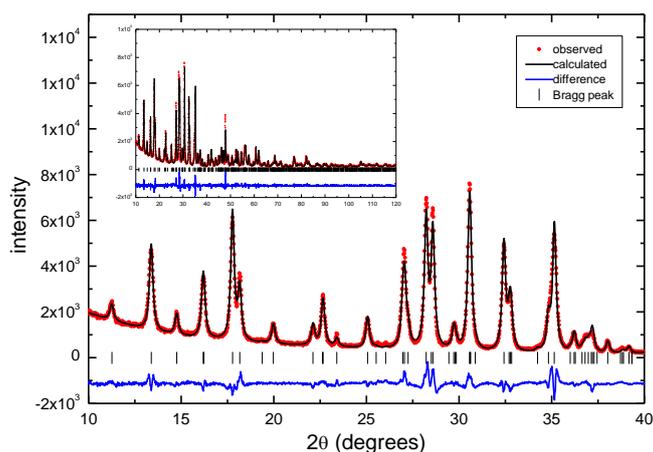


Figure 110. Diagramme des RX du $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mesuré, calculé et courbe différence après affinement de Rietveld

La structure de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est représentée dans la Figure 111. Ce composé est construit sur une unité trimère $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ (Figure 111a) qui est composée de trois octaèdres

[MoO₆] déformés et condensés par les arêtes. Les trimères {Mo₃O₁₃} s'assemblent par partage d'arêtes, infiniment le long de l'axe b, pour former une chaîne en zigzag $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ (Figure 111b). Les chaînes $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ sont associées dans le réseau à deux cations Ag⁺ cristallographiquement indépendants, Ag_1 et Ag_2, qui présentent également des environnements octaédriques déformés (Figure 111c) et à deux molécules d'eau cristallographiquement indépendantes, H₂O_1 et H₂O_2 (Figure 110d). Ag_1 est connecté à deux chaînes $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ et deux molécules d'eau H₂O_1, tandis que Ag_2 est connecté à trois chaînes $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ et une seule molécule d'eau H₂O_2. Par ailleurs, les molécules H₂O_1 et H₂O_2 sont reliés à la chaîne $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ via une et deux liaisons hydrogènes, respectivement (Figure 111d).

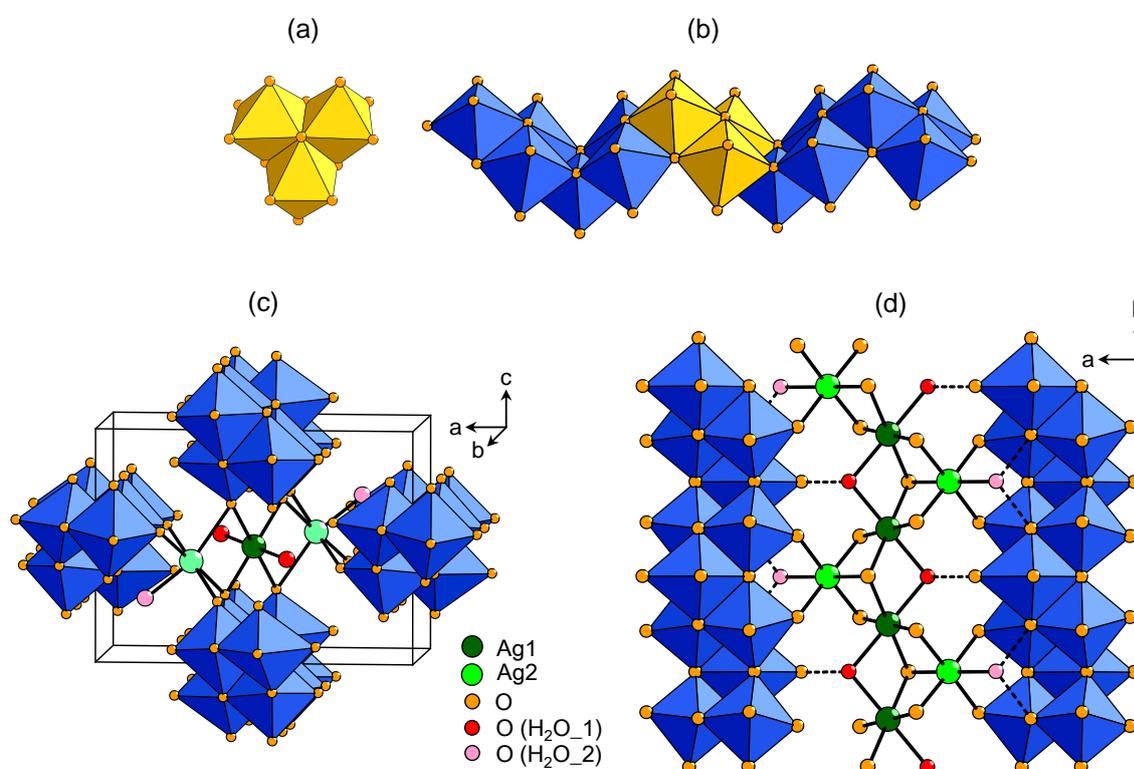


Figure 111. Représentation (a) du trimère {Mo₃O₁₃} en jaune et (b) de la brique inorganique $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ dans Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O. (c) Représentation des environnements octaédriques déformés des deux cations Ag⁺ cristallographiquement indépendants dans Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O. (d) Représentation du réseau de liaisons hydrogène entre les deux molécules d'eau cristallisées et l'unité $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ dans Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O.

b) Description structurale de (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]·H₂O :

Le composé (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]·H₂O est constitué de chaînes $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ assemblées entre elles grâce à des liaisons hydrogène avec des cations (H₂DABCO)²⁺ et des molécules d'eau. L'entité inorganique $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ est la même que celle du

$\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chaque cation $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$ forme une liaison hydrogène avec la chaîne $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, ainsi qu'une liaison hydrogène avec une molécule d'eau (voir Figure 112) et donne lieu à une pseudo-chaîne de type $^{1/\infty}[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$. Ces chaînes $^{1/\infty}[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ s'assemblent pour former un édifice tridimensionnel grâce à l'interaction de chaque molécule d'eau avec deux autres chaînes $^{1/\infty}[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot\text{Mo}_3\text{O}_{10}]$ à travers des liaisons hydrogène.

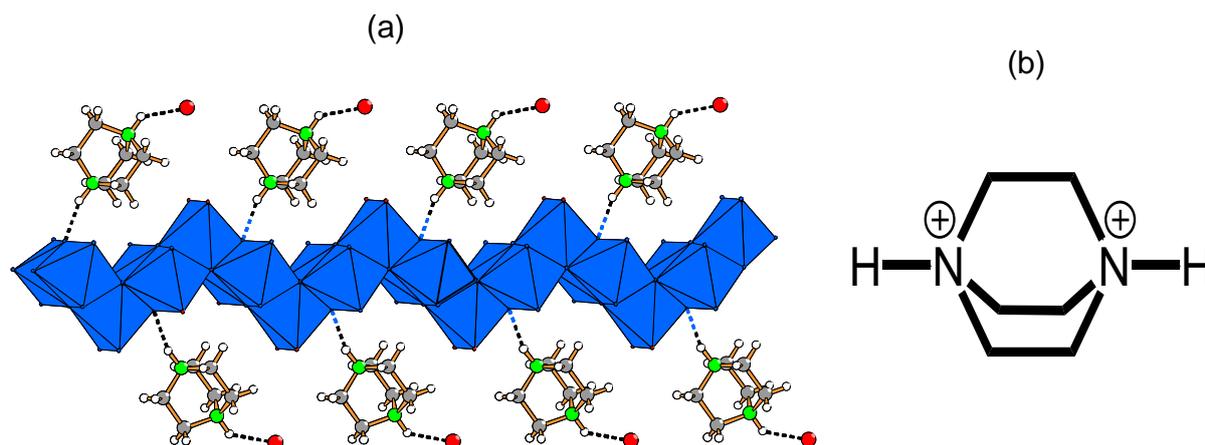


Figure 112. (a) Représentation en polyèdres de coordination du composé $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Les chaînes $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ sont représentées en octaèdres bleus, l'atome rouge correspond à l'oxygène de la molécule d'eau. (b) Représentation schématique du cation $(\text{H}_2\text{DABCO})^{2+}$

Une autre technique complémentaire de caractérisation sur poudre est utilisée, la spectroscopie FT-Raman.

2) Caractérisation par spectroscopie FT-Raman des matériaux $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$:

La spectroscopie Raman à Transformée de Fourier (FT-Raman) est une technique de spectroscopie vibrationnelle complémentaire de l'infrarouge et permet d'identifier de la même manière la nature de la brique inorganique dans la plage de données comprise entre 1000 et 0 cm^{-1} , grâce aux modes de vibration des liaisons $\text{Mo}-\text{O}$, $\text{Mo}=\text{O}$ et $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. Les spectres FT-Raman des composés $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont comparés dans la Figure 113. A première vue, nous observons que l'allure des deux spectres est très similaire, nous laissant réaffirmer sans équivoque que la composante minérale est la chaîne $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$.

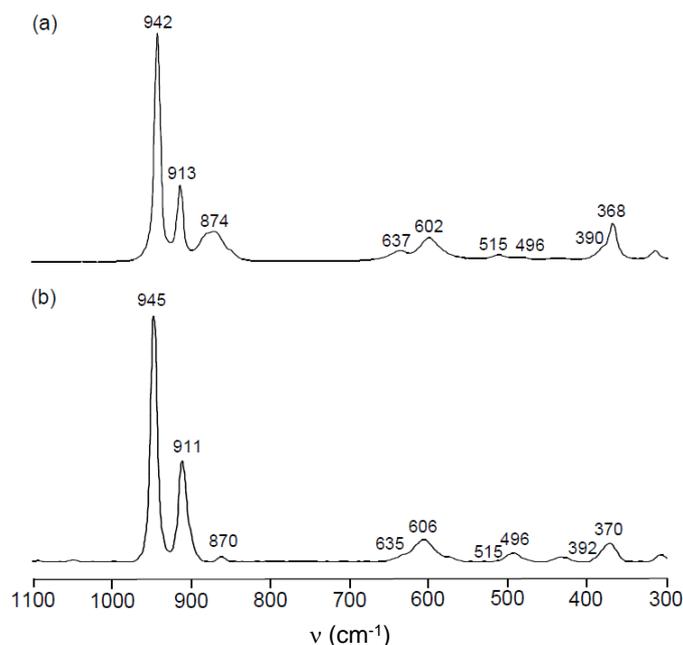


Figure 113. Spectres FT-Raman de (a) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et (b) $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$

D'après l'étude cristallographique, le matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède deux molécules d'eau cristallographiquement indépendante. La présence des deux molécules d'eau de cristallisation doit être confirmée, pour cela une analyse thermique ATG/DSC a été réalisée.

3) Etude du comportement thermique de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par ATG/DSC :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de chauffage, pendant que l'analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) évalue la quantité de chaleur dégagée ou consommée par l'échantillon pendant les changements de phase. Les courbes ATG et DSC de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont montrées dans la Figure 114 et affichent deux pertes de masses distinctes dans les gammes de 25 à 110°C et 110-265°C, de 2,80 % et 2,53 %, respectivement. L'analyse DSC nous permet d'affirmer qu'à ces pertes de masse correspondent des effets endothermiques (courbe rouge dans la Figure 114). La perte de masse théorique d'une molécule d'eau étant de 2,6 %, les pertes de masses observées sont donc attribuées au départ des deux molécules d'eau. En outre, les pertes de masse se produisant dans les domaines de température très différentes, il est bien clair qu'une molécule d'eau est plus fortement liée au réseau que l'autre. Cette observation est en accord avec la présence des deux molécules d'eau cristallographiquement indépendantes.

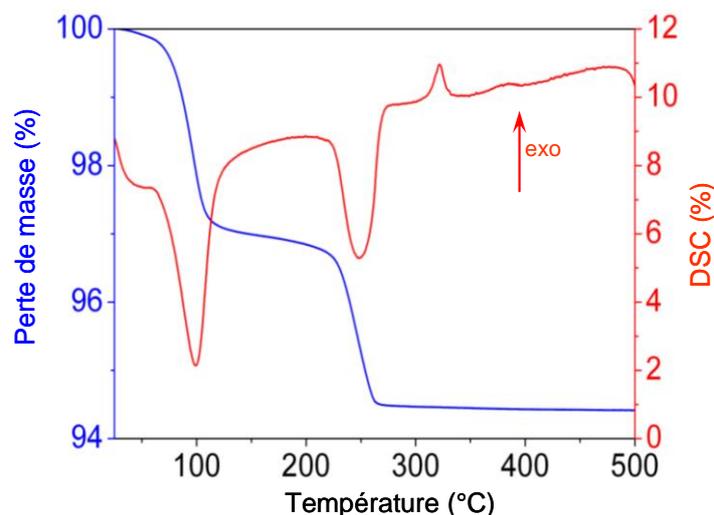


Figure 114. Courbes ATG (bleu) et DSC (rouge) de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Argon, $T_{\text{max}} = 800^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Le matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant obtenu dans le but de développer des molybdates d'argent nanostructuré, il est nécessaire de vérifier la morphologie de ce matériau par microscopie électronique à balayage.

4) Caractérisation de la morphologie de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Le cliché MEB (Figure 115a), montre des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uniformes de plusieurs centaines micromètres de long. De plus, la micrographie MET (Figure 115b) confirme la présence de nanofils uniformes et révèle leur diamètre moyen qui est compris entre 20 et 50 nm. Le diamètre moyen de ces nanofils est considérablement plus petit que ceux des nanofils de molybdates d'argent répertoriés dans la littérature et obtenus à partir de synthèses hydrothermales^{13,28}.

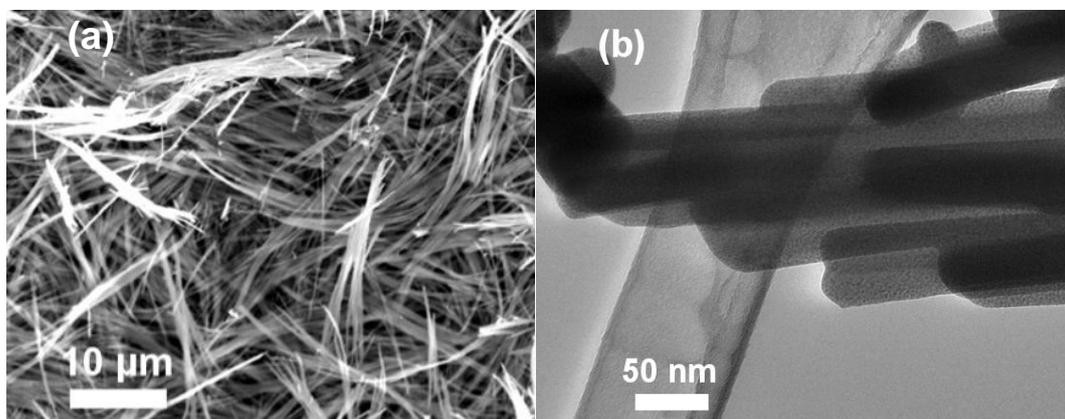


Figure 115. Micrographies MEB (a) et MET (b) des nanofils $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cette nanostructuration du matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ conduit à une surface spécifique ($S_{\text{spé}}$) de $22,0 \text{ m}^2/\text{g}$. En comparant cette $S_{\text{spé}}$ à celles des molybdates d'argent photocatalytiques déjà répertoriés^{29,30}, voir Tableau 13, la $S_{\text{spé}}$ de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est plus grande, les $S_{\text{spé}}$ des nanofils répertoriés dans la littérature étant remarquablement plus faible. Cette voie de synthèse à basse température et pression atmosphérique est donc capable de générer des nanofils minces de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec une surface spécifique intéressante. Par conséquent, l'amélioration de la $S_{\text{spé}}$ ouvre la voie à l'utilisation de molybdates insolubles pour générer des molybdates d'argent nanostructuré.

Noms	$S_{\text{spé}}$ (m^2/g)	Référence bibliographique
$\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,0	18
$\text{Ag}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	15,8	29
$\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	1,3	31
$\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$	4,36	30

Tableau 13. Tableau recensant les surfaces spécifiques de quelques molybdates d'argent de la littérature

Comme mentionné auparavant, la performance photocatalytique d'un matériau dépend de nombreux paramètres, dont entre autres, le gap optique. Ainsi les propriétés optiques du matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont étudiées.

IV] Propriétés optiques de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

1) Détermination du gap optique de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'état fondamental :

Les transformées de Kubelka-Munk des réflectivités des matériaux $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont représentées dans la Figure 116. Le seuil d'absorption de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se situe à $3,0 \text{ eV}$. Cette valeur est étonnamment basse, car tous les matériaux hybrides qui associent cette chaîne $^{1/\infty}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ avec un cation organoammonium présentent un gap supérieur ou égal à $3,6 \text{ eV}$. Contrairement au composé $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dans la structure de bande de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (voir Figure 117) les orbitales Ag $4d$ de l'argent sont positionnées au sommet de la BV. L'hybridation des orbitales O $2p$ et Ag $4d^{31}$ contribue donc à la réduction du gap. Dans le cas du matériau $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, le seuil d'absorption se situe à $3,7 \text{ eV}$, en accord avec sa couleur blanche à l'état initial. Le seuil d'absorption du matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est en accord avec

la couleur jaune pâle du matériau, du fait d'une légère trainée dans le visible entre 2,75 et 3 eV.

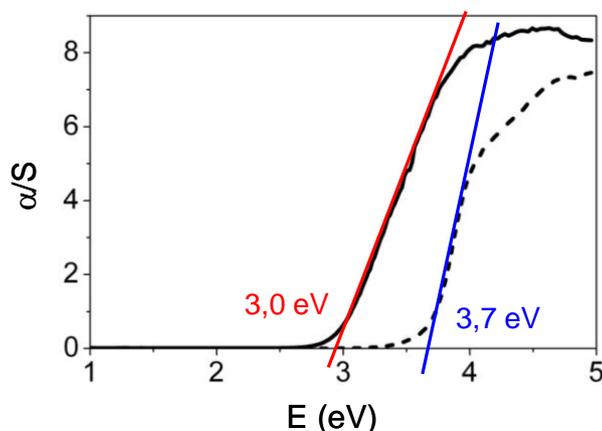


Figure 116. Transformées de Kubelka-Munk des spectres de réflexion diffuse à $t = 0$ de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (trait plein) et $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (trait pointillé)

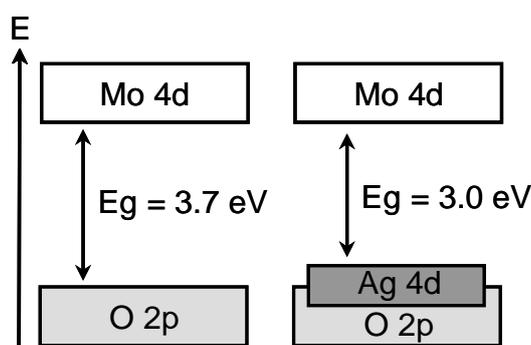


Figure 117. Représentation schématique des structures de bandes de $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (gauche) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (droite).

2) Propriétés optiques de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous irradiation UV :

Sous excitation UV (254 nm), la couleur de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, passe lentement du jaune pâle au gris foncé, en fonction du temps d'irradiation. Le matériau $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, blanc à l'état fondamental, réagit à la même excitation lumineuse pour devenir orange pâle (voir Figure 118). Afin de déterminer les phénomènes mis en jeu sous irradiation UV, l'évolution de l'absorption photo-générée, en fonction du temps d'irradiation UV, des deux matériaux a été étudié et est représentée dans la Figure 119.



Figure 118. Photographies des poudres, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) et $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) à différents temps d'irradiation UV 254 nm (6W).

Concernant le matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le changement de couleur est associé à la croissance de trois larges bandes d'absorption situées autour de 2,60 eV (477 nm), 2,00 eV (620 nm) et 1,15 eV (1078 nm). Dans le système $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, le changement de couleur est associé à la croissance d'une large bande d'absorption dans le visible située autour de 2,60 eV qui est caractéristique de la présence de cations Mo^{5+} photo-générés dans la brique $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. L'irradiation UV provoque donc la photo-réduction de cations Mo^{6+} ($4d^0$) en cations Mo^{5+} ($4d^1$) dans les deux matériaux. De plus, dans le système $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, deux autres larges bandes d'absorption de plus faible énergie (1,15 eV et 2,00 eV) apparaissent sous irradiation UV. Toutefois, ces bandes à basses énergies ne peuvent pas être corrélées à la photo-réduction du Mo^{5+} , nous nous interrogeons donc sur leur origine. Ces bandes ont-elles un lien avec le cation Ag^+ ? Les cations Ag^+ sont-ils aussi photo-réduits ? Nous émettons l'hypothèse que des nanoparticules d'argent métallique sont photo-générées et migrent à la surface des nanofils, les bandes d'absorption apparentes pourraient être attribuées à de la résonance de plasmon localisée de surface (LSPR) des nanoparticules d'argent. La photo-réduction des cations Mo^{6+} en Mo^{5+} et la photo-génération de nanoparticules d'argent seraient alors deux phénomènes concomitants sous irradiation UV. De prime abord, cette attribution s'avère être en bon accord avec la littérature¹³, révélant que la longueur d'onde d'un LSPR du Ag^0 est souvent répertorié à environ 410 nm (3,02 eV)³² et peut être décalé vers le rouge en fonction de changements dans la morphologie des nanoparticules ou le milieu environnant. Notons que les nanoparticules d'argent pourraient également contribuer au pic d'absorption à 2,60 eV. Il semblerait donc que l'irradiation UV génère une hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cette hypothèse doit cependant être vérifiée.

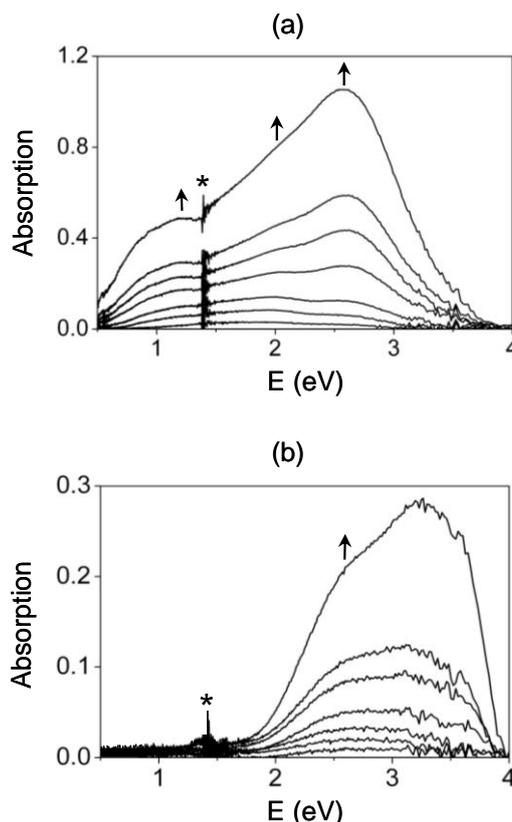


Figure 119. Evolution de l'absorption photo-générée en fonction du temps d'irradiation UV à 254 nm (0, 1, 5, 10, 20, 30, 40 et 80 min) pour (a) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et (b) $(\text{H}_2\text{DABCO})[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$.

V] Méthode de photo-déposition « tout solide » pour la génération d'hétérostructures Ag@SC :

1) Caractérisation de l'hétérostructure Ag@ $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

L'hypothèse selon laquelle des nanoparticules d'argent métallique sont générées à la surface des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous irradiation UV a été vérifiée par des méthodes d'analyses complémentaires telles que la microscopie MET, l'EELS (mesures de perte d'énergie/Electron Energy Loss Spectroscopy) et les spectroscopies XPS et Auger.

La Figure 120 montre une micrographie MET de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enregistrée à la température de l'azote liquide après 4 h d'irradiation UV à 254 nm ($P = 6\text{W}$). Après irradiation, des nanoparticules d'allure sphérique et possédant un diamètre moyen d'environ 10 nm apparaissent et recouvrent aléatoirement la surface des nanofils. Pour déterminer la composition chimique des nanoparticules, des mesures de perte d'énergie (EELS) ont été

effectuées sur un nanofils puis plus sélectivement sur une nanoparticule, en se limitant à des domaines avoisinants.

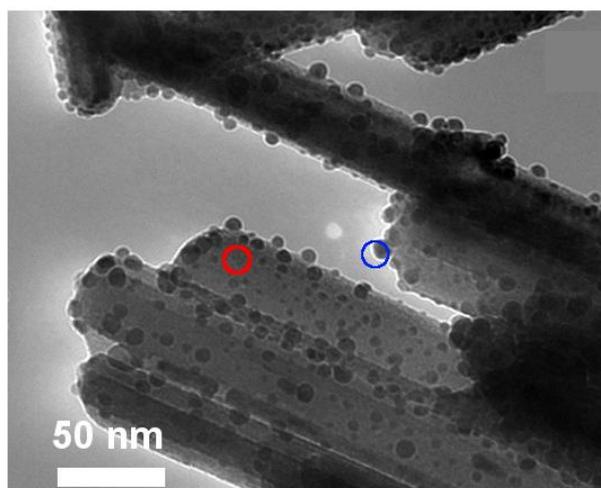


Figure 120. Micrographie MET de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après irradiation UV (254 nm, 4h, P = 6W), les régions sondées en rouge et en bleu pour le nanofils et la nanoparticule, respectivement.

Les spectres EELS des nanofils et des nanoparticules de surface sont représentés dans la Figure 121. Dans la figure, la courbe rouge correspond à la signature du nanofils, et la courbe bleue correspond à la signature de la nanoparticule, ces deux signatures étant comparées à un spectre de seuil d'absorption d'une référence standard d'argent métallique des bases de données des spectres EELS²⁸. Concernant les nanofils (spectre rouge), seuls les deux seuils d'absorption du molybdène Mo-M_{2,3} (400 eV environ) et de l'oxygène O-K (530 eV environ) sont clairement observés. Par ailleurs, dans ce spectre, la signature de l'argent est absente, ce qui confirme une zone de déplétion de l'argent dans les nanofils à proximité des nanoparticules et qui résulte de la migration de l'argent pour former les nanoparticules. Concernant la nanoparticule (spectre bleu), seul le seuil de l'argent Ag-M_{4,5} (400 eV environ) est observé. En outre, en comparant la signature des nanoparticules avec le spectre de référence du Ag⁰ bulk, on en déduit que les structures fines de perte d'énergie des nanoparticules correspondent parfaitement à ceux du Ag⁰. Toutefois, une précaution particulière est nécessaire pour la comparaison des spectres car ils ont été enregistrés dans des conditions expérimentales différentes. Cependant, l'allure des deux courbes se ressemble fortement, donc seul le seuil d'absorption de l'argent métallique est détecté dans les nanoparticules. Les expériences MET et EELS mettent bien en évidence la photo-génération de nanoparticules d'Ag⁰ à la surface des nanofils sous irradiation UV, qui doit sûrement être corrélée à une diminution de l'élément argent à proximité des nanoparticules.

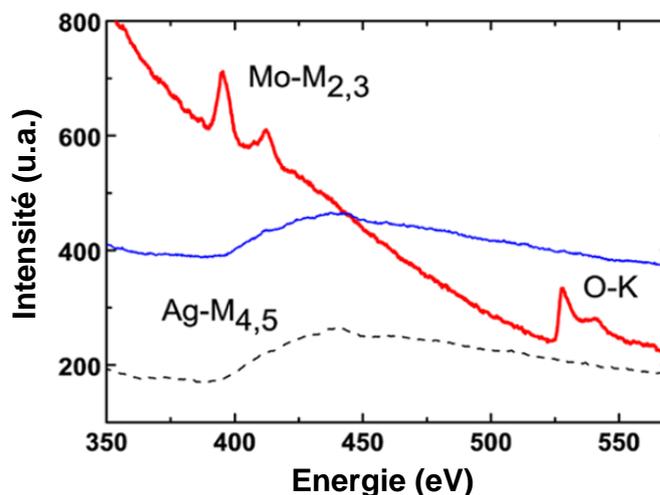


Figure 121. Spectres EELS du nanofil (ligne rouge épaisse), de la nanoparticule (ligne bleue fine) et du Ag bulk (ligne en pointillés, référence³³).

Pour appuyer ces résultats, des analyses XPS et Auger ont été réalisées sur des pastilles de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avant et après 4 h d'irradiation UV à 254 nm. Les spectres XPS Mo $3d$ sont représentés dans la Figure 122 et les spectres XPS Ag $3d$ sont représentés dans la Figure 123.

Les spectres XPS Mo $3d$ sont composés d'un seul doublet correspondant à des pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$. Les énergies de liaison des pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$ des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non irradiés sont situés à 232,5 eV et 235,6 eV, respectivement, en accord avec celles rapportées pour des ions Mo^{6+} dans $\alpha\text{-MoO}_3$, qui contient également des cations Mo^{6+} en environnement octaédrique déformé³⁴. Après irradiation UV, les pics Mo $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$, représentés par la courbe rouge dans la Figure 122b, ne montrent pas de changement significatif, à l'exception d'un très faible élargissement vers des énergies de liaison plus faibles. Ce faible élargissement des pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$ après irradiation peut être bien modélisé à l'aide de deux doublets. Le doublet majoritaire (courbe en noir), aux énergies de liaison de 232,4 eV et 235,6 eV, coïncide pleinement aux pics des cations Mo^{6+} avant l'irradiation. Le second doublet minoritaire (courbe en bleu), aux énergies de liaison de 231,9 eV et 235,0 eV, peut être attribué aux ions Mo^{5+} , en accord avec les valeurs de la littérature³⁵. Notons que pour le fit des pics, seul le rapport d'intensité des pics du doublet a été fixé. Ces résultats montrent clairement qu'une partie des cations Mo^{6+} sont photo-réduits sous irradiation UV et que l'élargissement des pics est attribuable à la réduction partielle des cations Mo^{6+} en Mo^{5+} .

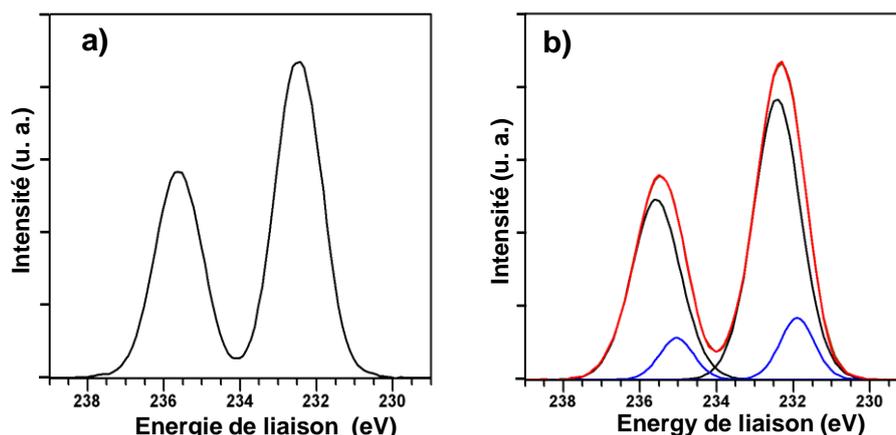


Figure 122. Spectres XPS Mo 3d de (a) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non irradié et (b) irradié sous UV (254 nm, 4 h). Le spectre rouge correspond au spectre expérimental et les spectres bleu et noir correspondent aux deux fits modélisant l'élargissement des pics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$

Les spectres XPS Ag 3d de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avant et après exposition à une irradiation UV (254 nm) sont tracés dans la Figure 123. L'intensité des pics Ag $3d_{5/2}$ augmente considérablement après irradiation UV, indiquant une quantité d'élément argent plus importante à la surface des nanofils. Après irradiation UV, la forme et la position en énergie du pic Ag $3d_{5/2}$ (~367,9 eV) demeurent complètement inchangées. Cette énergie de liaison est en bon accord avec celles déjà rapportées dans la littérature pour le cation Ag^+ . Néanmoins, il est bien connu que l'identification des degrés d'oxydation à partir des spectres XPS Ag 3d n'est pas triviale dans le cas de l'argent. En effet, les écarts d'énergie des pics Ag 3d, entre les différents états chimiques de l'argent, Ag^0 et Ag^+ , dans les oxydes d'argent est de quelques dixièmes d'eV (maximum 0,4 eV). Lorsque les nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont recouverts de nanoparticules de Ag^0 , les états d'oxydation de l'argent sont difficiles à discriminer à partir des seuls spectres XPS³⁶ Ag 3d.

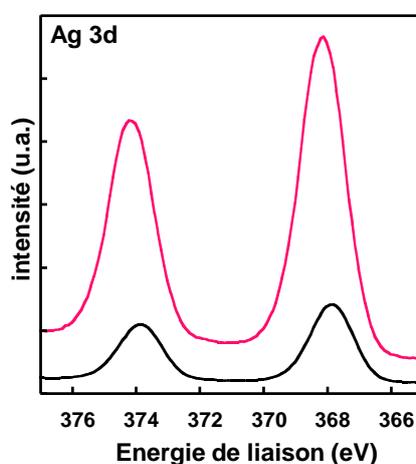


Figure 123. Spectres XPS Ag 3d de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non irradié (en noir) et irradié (en rouge) sous UV (254 nm, 4 h)

Or, un processus XPS est toujours associé à au moins un processus Auger. L'étude des spectres Auger est souvent utile pour identifier les états d'oxydation puisque les pics Auger sont plus sensibles aux environnements chimiques que les pics de photoélectrons. Les spectres Auger Ag de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, avant et après irradiation UV, sont affichés en Figure 124. Avant irradiation, deux pics caractéristiques des cations Ag^+ , $\text{AgM}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$ et $\text{AgM}_4\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$, sont observés, en accord avec ceux du cation Ag^+ dans les oxydes d'argent. Ces deux pics sont situés à environ 350 eV et 356 eV, respectivement. Ces deux valeurs sont comparables à celles rapportées pour Ag_2O ³⁷. Après exposition aux UV, deux pics supplémentaires plus intenses apparaissent à plus hautes énergies cinétiques, 352 eV et 357,5 eV, et sont attribués à de l'argent métallique³⁸, en accord avec la littérature. La présence de nanoparticules de Ag^0 est validée par spectroscopie Auger qui permet, par conséquent d'accréditer notre hypothèse de photo-génération d'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

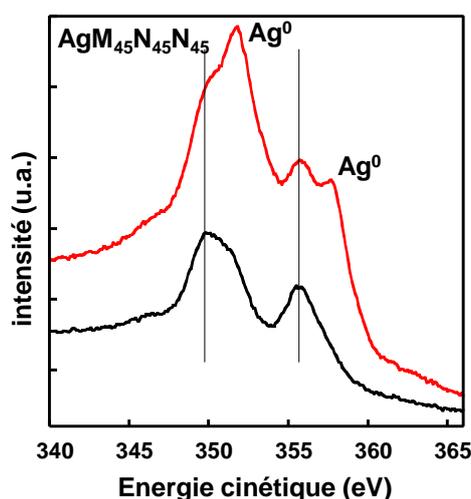


Figure 124. Spectres d'électrons Auger MNN de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non irradié (en noir) et irradié (en rouge) sous UV (254 nm, 4 h).

Cette dernière observation est confirmée par l'évolution de la bande de valence de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant et après irradiation UV (voir Figure 125). Avant irradiation UV, la bande de valence est constituée d'une unique bande large dans la gamme d'énergie entre 2 et 10 eV avec un maximum situé à environ 5 eV. Après irradiation, la bande de valence présente une augmentation notable en intensité sans changement de la forme et de la position du pic. En outre, des états métalliques sont clairement détectés à basse énergie, au niveau de Fermi E_F . Cette caractéristique métallique de faible intensité est proche de celle observée à E_F pour l'argent métallique bulk³⁹. Ainsi, les spectres de bande de valence corroborent le fait que les cations Ag^+ sont photo-réduits dans le matériau et que les espèces Ag^0 résultantes s'agrègent

pour former des nanoparticules sous irradiation UV. Ces dernières croissent et migrent à la surface des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour créer une hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, comme observé par microscopie MET et analyse EELS. Donc, les bandes d'absorption photo-générées dans le visible (1,15 eV et 2,00 eV) sont attribuées à des bandes plasmoniques due à la présence de nanoparticules d'argent à la surface du matériau.

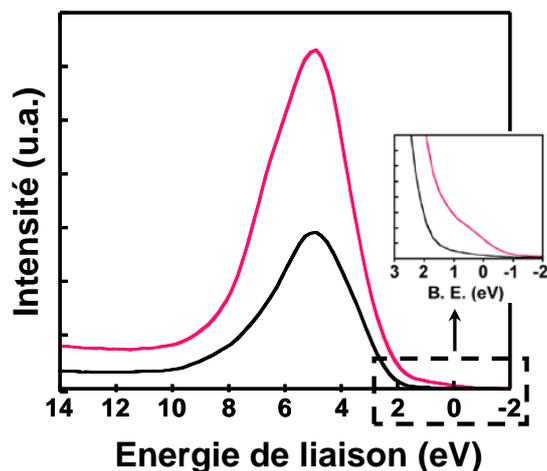


Figure 125. Structures de bande de valence de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ non irradié (en noir) et irradié (en rouge) sous UV (254 nm, 4 h).

Nous sommes dorénavant persuadés d'avoir photo-généré in situ une hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'état solide. Les bandes d'absorption supplémentaires observées par spectroscopie UV sont donc bien corrélées à la photo-réduction de l'argent. Dans la suite du chapitre, nous présenterons le mécanisme de formation de l'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2) Proposition d'un mécanisme de formation de l'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Des calculs de structure de bande électronique ont été réalisés par le Pr. Myung-Hwan Whangbo, de l'Université de Caroline du Nord, pour déterminer au mieux les mécanismes qui conduisent à la réduction de Ag^+ sous illumination.

La densité d'état projetée (PDOS) est calculée pour $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en choisissant le niveau d'énergie zéro comme niveau de Fermi. Les bandes $4d$ des atomes de molybdène sont situées au-dessus de E_F et constituent la contribution majeure de la bande de conduction,

comme observé dans les systèmes Mo-POM/COA. Les bandes du bloc $4d$ de Ag₁ et Ag₂ sont au sommet de la bande de valence avec une contribution plus importante des orbitales Ag₁ aux niveaux les plus hauts. Notons que la position des bandes Ag $4d$ correspond assez bien à la position du maximum de la bande de valence obtenu en XPS. De plus, les bandes Ag $4d$ localisées autour de E_F sont principalement constitués de combinaisons antiliants entre Ag $4d$ et O $2p$. Ces niveaux antiliants se déplacent vers des énergies plus élevées en augmentant la force des interactions orbitalaires entre les atomes Ag et O. Ainsi, les atomes Ag₁ interagissent plus fortement avec les atomes d'oxygènes environnants que ne le font les atomes Ag₂. En dessous de $-7,5$ eV, le pic O $2p$ de H₂O₁ (contenant O9) est situé à une énergie légèrement plus faible que celui du H₂O₂ (contenant O8), ce qui implique que H₂O₁ est plus fortement attaché à Ag₁ que ne l'est H₂O₂ à Ag₂. Ainsi, dans Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O, lorsque la température augmente, la perte de H₂O₂ pourrait être plus facile que celle de H₂O₁. Pour confirmer ce raisonnement, les énergies relatives à la structure optimisée de Ag₂Mo₃O₁₀·H₂O, obtenue en enlevant soit H₂O₁ ou H₂O₂, respectivement, est évaluée. Les calculs de structure montrent que Ag₂Mo₃O₁₀·H₂O obtenu en enlevant H₂O₂ est plus stable que celui obtenu en enlevant H₂O₁, de $5,1$ kcal.mol⁻¹ par unité de formule. Les pertes de masse alors observées en ATG, à 110 °C et 265 °C, sont associées au départ des molécules d'eau H₂O₂ et H₂O₁, respectivement.

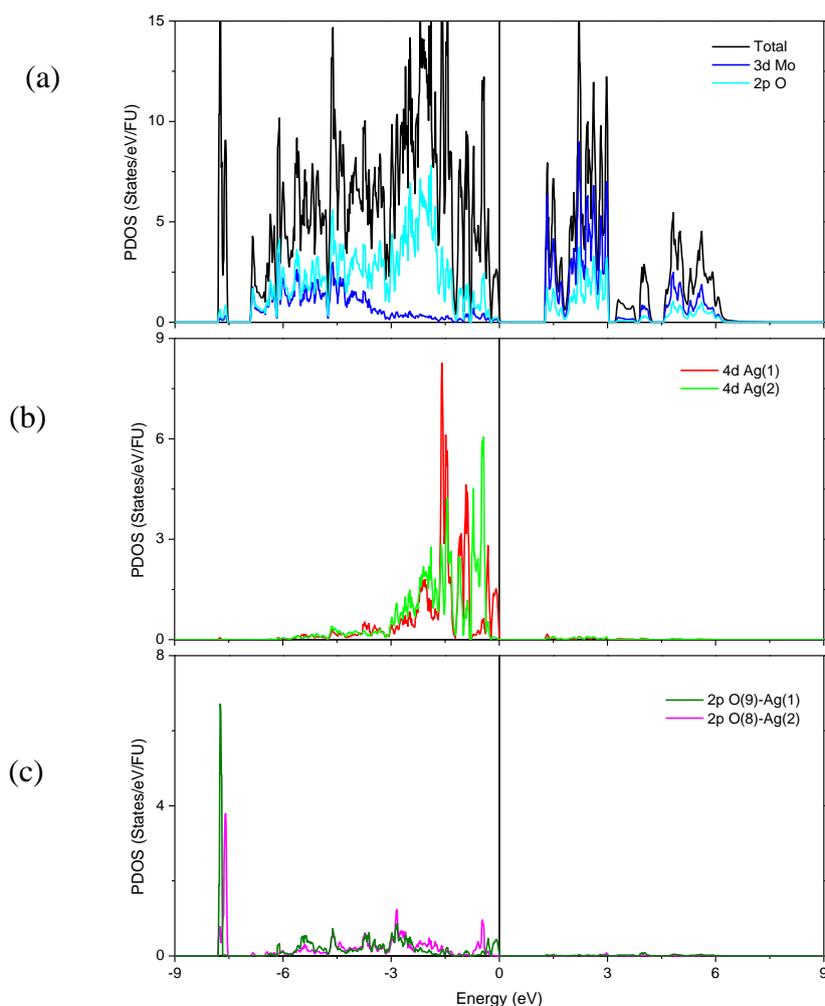


Figure 126. Graphiques représentant la projection de la densité d'état obtenue pour la structure optimisée de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à partir des calculs DFT

La formation du nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ implique les photo-réductions concomitantes des cations Mo^{6+} et Ag^+ en cations Mo^{5+} et nanoparticules de Ag^0 , respectivement, lorsque les nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont exposés à une excitation UV (ou un rayonnement d'une énergie proche à son gap optique). Par analogie avec le mécanisme de coloration de systèmes photochromiques Mo-POM/CAO¹⁴, la photo-réduction d'ions Mo^{6+} en Mo^{5+} nécessite la présence de protons labiles, qui se déplacent des cations organoammonium vers les unités Mo-POM afin de créer des groupes hydroxyles dans le voisinage des cations Mo^{6+} réductibles. Ces groupements OH agissent comme des verrous pour piéger les électrons excités sur les centres métalliques et ainsi stabiliser les cations Mo^{5+} résultants (voir Chapitre 2). Dans le cas des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la photo-réduction concomitante des cations Mo^{6+} et Ag^+ peut être corrélée à l'oxydation des molécules d'eau de cristallisation. Notons que l'oxydation de traces de molécule d'eau physisorbée est négligée, car sa proportion est insignifiante par rapport à celle des molécules d'eau cristallisées.

En considérant les propriétés structurales et électroniques de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et conformément à toutes les caractérisations ci-dessus décrites, le mécanisme de formation de l'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être décrit comme le suivant :

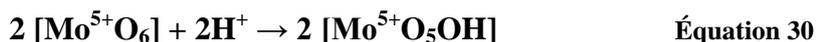
1^{ère} étape : l'irradiation UV (254 nm) des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ transfère un électron du haut de la bande de valence vers la bande de conduction. La séparation de la paire e^- - p^+ conduit à la formation de Mo^{5+} et du cation Ag^{2+} instable et fortement oxydant⁴⁰, au sein du matériau, comme l'indique l'équation suivante :



2nde étape : les molécules d'eau cristallisées, H_2O_1 et H_2O_2 , directement connectées aux cations Ag^{2+} photo-générés sont oxydées, générant des espèces Ag^0 (qui s'agrègent pour former les nanoparticules d'argent métallique) et libérant des protons :



3^{ème} étape : H_2O_1 et H_2O_2 connectant simultanément les unités $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, les protons sont transférés sur les octaèdres $[\text{MoO}_6]$ adjacents pour stabiliser les cations Mo^{5+} photo-réduits :



Ainsi, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être considéré comme jouant le rôle de semi-conducteur photocatalyseur envers ses propres molécules d'eau cristallisées. La croissance des nanoparticules de Ag^0 à la surface des nanofils $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ doit induire une destruction locale du réseau trimolybdate d'argent hydraté et la formation d'une nouvelle phase, qui demeure non détectée à ce jour (que ce soit par des techniques de diffraction de rayons X sur poudre ou de spectroscopie IR et Raman), mais qui devrait appartenir à la série des H_xMoO_3 .

L'évolution des spectres de réflexion diffuse, en proche infrarouge (PIR), de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en fonction du temps d'irradiation UV à 254 nm est donnée en Figure 127. Le spectre proche infrarouge de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'état initial est représenté en noir, celui du nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenu après 4h d'irradiation en rouge.

Initialement, deux larges absorptions sont visibles à 5009 cm^{-1} et 4716 cm^{-1} et sont attribuées aux combinaisons des modes (déformation + élongation) des deux types de molécules d'eau cristallisées dans $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au vu des nombres d'onde, on confirme deux environnements distincts avec des molécules fortement engagées dans un réseau de liaisons H et dont un atome d'oxygène est directement en interaction avec un atome métallique⁴¹. Durant les deux heures d'irradiation UV, l'intensité de l'absorption à 4716 cm^{-1} diminue progressivement tandis que l'intensité de l'absorption à 5009 cm^{-1} augmente simultanément. Cette observation montre que la photo-réduction des cations Ag^+ en Ag^0 libère des molécules d'eau de cristallisation qui deviennent mobiles et passent de leur site cristallographique à un autre. Le réarrangement des molécules d'eau cristallisées résulte de la déstructuration locale du réseau de liaison H provoquée par la génération et la migration des nanoparticules d'argent à la surface des nanofils. Au bout de quatre heures d'irradiation UV, l'absorption à 4716 cm^{-1} disparaît entièrement, nous laissant supposer la possible perte des molécules d'eau. Cependant, la ligne de base des spectres est altérée à cause de la diffusion de la lumière par les nanoparticules d'argent photo-générées empêchant ainsi la quantification du spectre. L'attribution exacte de la disparition de l'absorption à 4716 cm^{-1} n'est donc pas possible. Nous pouvons néanmoins conclure que les molécules d'eau cristallisées participent à la formation de l'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

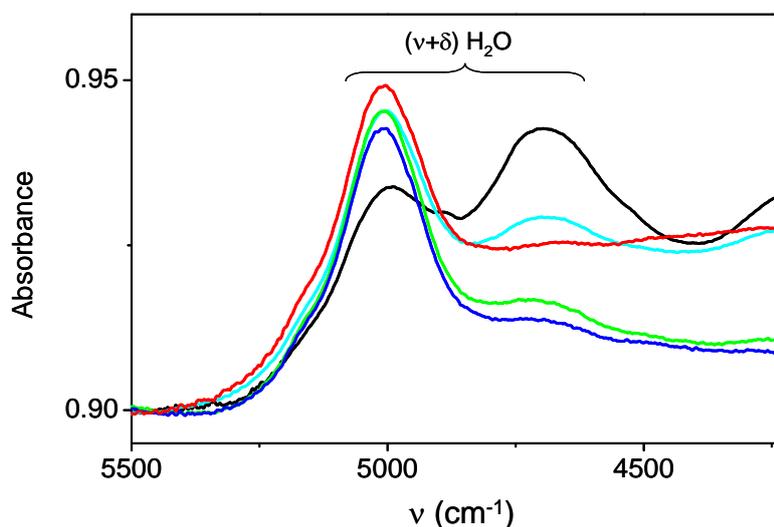


Figure 127. Evolution des spectres de réflexion diffuse en proche infrarouge de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après 0 h (en noir), 30 min (en bleu cyan), 1 h (en vert), 2 h (en bleu foncé) et 4 h (en rouge) d'irradiation UV (254 nm, 6 W).

VI) Activité photocatalytique de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

1) La Rhodamine B :

Le chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium, communément appelé rhodamine B (RhB) est un composé organique de couleur rose-violacé souvent utilisé comme colorant. La rhodamine B fait partie d'une famille de matériaux organiques hétérotricycliques fluorescents. La première synthèse de la rhodamine B a été réalisée en 1905 par Noelting et Dziewonski⁴². Ils ont constaté que les deux principales formes de la rhodamine B sont la lactone incolore (RhBL) et le sel de rhodamine B (et sa forme zwitterionique) de couleur violette (RhB). La RhB est largement soluble dans l'eau et est sensible à son environnement local. La rhodamine B est souvent utilisée comme sonde biologique ou photosensibilisateur. Les propriétés spectroscopiques et photophysiques de ce colorant ont été étudiées dans différents milieux. Par ailleurs, la RhB est un matériau très utilisé en photocatalyse, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés aux études de photo-dégradation de la RhB sous irradiation UV ou visible.

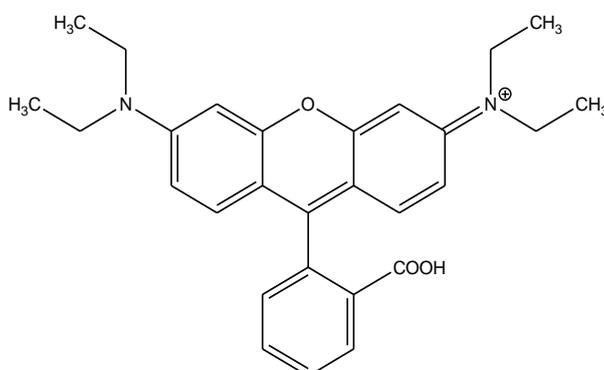


Figure 128. Molécule de rhodamine B (RhB)

NB: Aux Etats Unis, la rhodamine B est suspectée d'être un produit cancérigène pour l'homme. Aucune preuve n'a été démontrée, toutefois, il existe des preuves de cancérogénicité chez l'animal de laboratoire.

2) Photo-dégradation de la rhodamine B par le $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

Afin d'évaluer les performances photocatalytiques des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la photo-dégradation de la rhodamine B est étudiée, en collaboration avec le Pr. Baibiao Huang et le Dr. Zeyan Wang (Shandong University en Chine). Le nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu après irradiation de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous UV à 254 nm (30 W) pendant 6 h. La dégradation photocatalytique de solutions aqueuses contenant du RhB et du photocatalyseur a été réalisée sous irradiation lumineuse visible (lampe Xe à arc 300W, $\lambda > 420$ nm). A titre de comparaison, des poudres de TiO_2 P25 dopé N (ci-après noté N-P25), préparées par nitruration de poudres commerciales de TiO_2 P25 sous atmosphère d'ammoniac NH_3 (TiO_2 P25 à 773 K pendant 10h sous NH_3), ont été utilisées comme référence standard en lumière visible. Pendant une expérience photocatalytique, 50 mg de matériau sont dispersés dans 100 mL d'une solution aqueuse de RhB ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Avant irradiation visible, les suspensions atteignent l'équilibre d'adsorption-désorption après agitation dans l'obscurité pendant 1 h. Ensuite, régulièrement, 3 mL de solution sont collectés chaque heure et centrifugés. Le surnageant est analysé par spectroscopie UV-Vis.

Lors de la photo-dégradation, la rhodamine B est oxydée et l'évolution de ses bandes d'absorption est suivie en fonction du temps d'irradiation dans le visible ($\lambda > 420$ nm). Les spectres d'absorption correspondant à la photo-dégradation de la solution de RhB, en fonction du temps, et en présence des trois photocatalyseurs sont donnés en Figure 129. Pour chaque matériau, la bande d'absorption maximale de la solution aqueuse de RhB est centrée à 553 nm, mais surtout son intensité diminue avec le temps d'irradiation et en présence du photocatalyseur. Cette observation démontre donc la photo-dégradation de la RhB, dans le cas du $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la bande à 553 nm a complètement disparu au bout de 3h d'irradiation sous lumière visible, laissant ainsi supposer que la dégradation de la RhB est complète. Pour le $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'absorption maximale est continuellement décalée vers le bleu en fonction du temps d'irradiation, contrairement au N-P25. Cette observation montre que les molécules de RhB sont dé-éthylées de manière progressive, leurs groupements éthyliques étant retirés un par un, une fois le contact avec les nanofils de trimolybdate d'argent établi durant la réaction photocatalytique⁴³. La nouvelle absorption à 500 nm peut être attribuée à la formation de molécules de RhB complètement dé-

éthylées⁴⁴. La performance améliorée du $\text{Ag@Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, par rapport à celle du composé $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est liée aux photo-générations préalables de nanoparticules Ag^0 et de centre Mo^{5+} , qui induisent une meilleure absorption de la lumière visible. Par ailleurs, l'existence de nanoparticules Ag^0 pourrait également accroître l'efficacité du transfert d'électron et de la séparation de charge photo-induits et conduire à des activités photocatalytiques plus élevés. Ainsi, le nanocomposite $\text{Ag@Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un photocatalyseur plasmonique efficace sous une lumière visible.

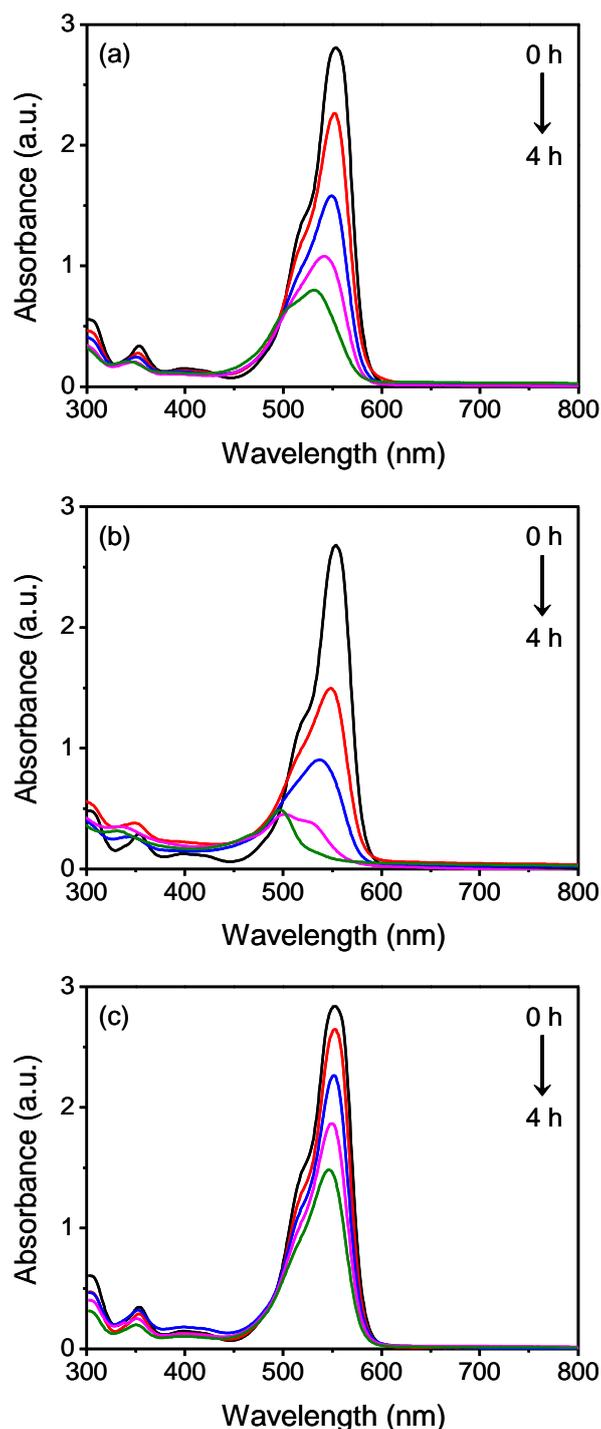


Figure 129. Evolution des spectres d'absorption des solutions aqueuses de RhB en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible ($\lambda > 420$ nm), en présence de (a) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et (c) N-P25 (après 0 h (noir), 1 h (rouge), 2 h (bleu), 3 h (violet) et 4 h (vert)).

En Figure 130 sont tracées les courbes C_t/C_0 en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible pour les trois matériaux (le nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en bleu, les nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en rouge et le N-P25 en noir), avec C_0 et C_t correspondant aux concentrations en RhB avant irradiation et à un temps d'irradiation t , respectivement. Le rapport de concentration C_t/C_0 diminue progressivement avec le temps d'irradiation et en

présence d'un photocatalyseur. En présence de nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et après 4 h d'irradiation sous lumière visible, près de 80 % des molécules de RhB sont décomposées, mais seulement près de 50 % des molécules de RhB le sont en présence de N-P25. Dans les mêmes conditions, en utilisant $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, environ 97 % des molécules de RhB sont décomposées. Les deux matériaux, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, présentent une bonne activité photocatalytique, plus élevée que celle du N-P25, sous irradiation en lumière visible. En outre, la décomposition photocatalytique du RhB sur $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est nettement plus rapide que celle du $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

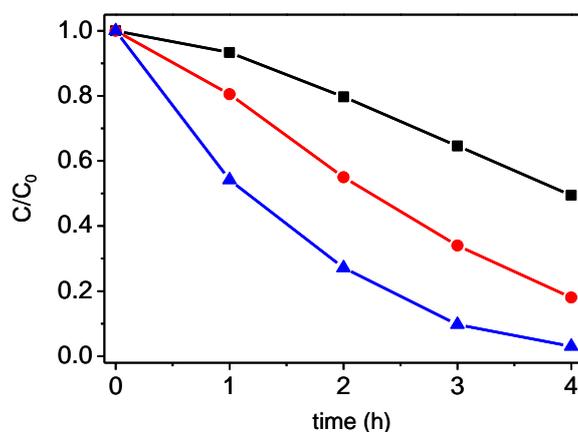


Figure 130. Graphiques C/C_0 en fonction de t , représentant la photo-oxydation du RhB sous la lumière visible ($\lambda > 420$ nm), en présence de N-P25 (en noir), $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en rouge), $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en bleu).

VII] Conclusions :

Nous avons réussi à synthétiser, par une nouvelle voie de synthèse en chimie douce à pression atmosphérique et en solution aqueuse, des nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présentant une surface spécifique élevée par rapport aux matériaux obtenus en condition hydrothermale. Le nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est facilement obtenu *in-situ* en exposant le matériau photosensible $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une irradiation UV. Ces résultats montrent que des métallates (ou polyoxométallates) d'argent hydratés peuvent être des précurseurs efficaces pour une méthode de photo-déposition alternative « tout solide » afin de générer facilement des hétérostructures $\text{Ag}@\text{semiconducteur d'oxyde métallique}$. En outre, nous avons mis en évidence que des cations Mo^{5+} sont photo-générés dans les nanofils de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de manière concomitante à la formation des nanoparticules de Ag^0 .

Grâce aux calculs de structures électroniques et à la spectroscopie PIR, il nous a été permis de conclure que la réduction des ions Ag^+ et Mo^{6+} est associée à l'oxydation d'une des molécules d'eau cristallisées qui relie les cations métalliques dans la charpente. Le mécanisme de formation du nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pourrait impliquer la photogénération de cations Ag^{2+} comme étant des espèces intermédiaires hautement oxydantes et nécessite l'oxydation de molécule d'eau. L'hétérostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un photocatalyseur plasmonique efficace sous lumière visible pour la dégradation du colorant organique RhB. En outre, nous travaillons actuellement à étendre cette méthode de photo-déposition « tout solide » à d'autres polyoxométallates d'argent hydratés, afin de consolider le mécanisme de formation proposé, l'influence de la nature du bloc Mo-POM sur les performances photocatalytiques étant une autre étude intéressante à approfondir.

Références bibliographiques :

- ¹ Ollis, D. F.; Al-Ekabi H. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam **1993**.
Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 8269-8285.
- ² Herrmann, J.-M. *Catal. Today* **1999**, 53, 115-129.
- ³ Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.
Valencia, S.; Marín, J. M.; Restrepo G. *The Open Materials Science Journal* **2010**, 4, 9-14.
- ⁴ Morikawa, T.; Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, L561-L563.
- ⁵ Chen, X.; Mao, S.S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2891-2959.
Anpo, M.; Dohshi, S.; Kitano, M.; Hu, Y.; Takeuchi, M.; Matsuoka, M. *Ann. Rev. Mater.* **2005**, 35, 1-27.
- ⁶ Wang, P.; Huang, B.; Dai, Y., Whangbo, M.-H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9813-9825.
Tian, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7632-7637.
- ⁷ Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. *Nature Mater.* **2011**, 10, 911-921.
Chen, J.-J.; Wu, J. C. S.; Wu, P. C.; Tsai, D. P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 210-216.
- ⁸ Jin, R.; Cao, Y. C.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Scahtzand, G. C.; Zheng, J. G. *Science* **2001**, 294, 1901-1903.
- ⁹ Halas, N. *MRS Bulletin* **2005**, 30, 362-367.
Haes, A. J.; Haynes, C. L.; McFarland A. D.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; Zou, S. *MRS Bulletin* **2005**, 30, 368-375.
Acharya, H.; Sung, J.; Sohn, B.-H.; Kim, D. H.; Tamada, K.; Park, C. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4248-4255.
Link, S.; Mohamed, M. B., El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3073-3077.
Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668-677.
- ¹⁰ Thomann, I.; Pinaud, B. A.; Chen, Z.; Clemens, B. M.; Jaramillo, T. F.; Brongersma, M. L. *Nano Lett.* **2011**, 11, 3440-3446.
- ¹¹ Lombardi, J. R.; Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5605-5617.
- ¹² Wang, Z.; Liu, J.; Chen, W.; *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4866-4870.
Wang, P.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Wei, J.; Whangbo, M.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7931-7933.

- Wang, P.; Huang, B.; Zhang, X.; Qin, X.; Jin, H.; Dai, Y.; Wang, Z.; Wei, J.; Zhan, J.; Wang, S.; Wang, J.; Whangbo, M.-H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1821-1824.
- ¹³ Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3664-3668.
Zhang, H.; Wang, G.; Chen, D.; Lv, X.; Li, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6543-6549.
Vaithyanathan, R.; Sivakumar, T. *Water Sci. Technol.* **2011**, *63*, 377-384.
Yu, J.; Xiong, J.; Cheng, B.; Liu, S. *Appl. Catal., B* **2005**, *60*, 211-221.
Sung-Suh, H. M.; Choi, J. R.; Hah, H. J.; Koo, S. M.; Bae, Y. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *163*, 37-44.
Xin, B.; Jing, L.; Ren, Z.; Wang, B.; Fu, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2805-2809.
Stathatos, E.; Lianos, P.; Falaras, P.; Siokou, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2398-2400.
Christopher, P., Ingram, D. B., Linic, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9173-9177.
Xiang, Q.; Yu, J.; Cheng, B.; Ong, H. C. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1466-1474.
- ¹⁴ Ohtani, B.; Okugawa, Y.; Nishimoto, S.-I.; Kagiya, T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3550-3555.
Sobana, N. Muruganadham, M. Swaminathan, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 124-132.
Cozzoli, P. D.; Fanizza, E.; Comparelli, R.; Curri, M. L.; Agostino, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9623-9630.
Liu, Y.; Wang, X.; Yang, F.; Yang, X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 431-439.
- ¹⁵ Feng, M.; Zhang, M.; Song, J.-M.; Li, X.-G.; Yu, S.-H. *AcsNano* **2011**, *5*, 6726-6735.
- ¹⁶ Bujoli-Doeuff, M.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 142-149.
Dessapt, R.; Gabard, M.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8790-8796.
Dessapt, R.; Kervern, D.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11309-11316.
Dessapt, R.; Collet, M.; Coue, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 574-580.
Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *J. Solid. State Chem.* **2006**, *179*, 3615-3627.
- ¹⁷ Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Lee, S.; Bae, S.-T.; Shin, S. S.; Han, G.S.; Jung, H.S.; Hong, K. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93* 3867-3872.
- ¹⁸ Hakouk, K.; Deniard, P.; Lajaunie, L.; Guillot-Deudon, C.; Harel, S.; Wang, Z.; Huang, B.; Koo, H.-J.; Whangbo, M.-H.; Jobic, S.; Dessapt, R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6440-6449.
- ¹⁹ Zavalij, P.Y.; Whittingham, M.S. *Acta Crystallogr. C*, **1997**, *53*, 1374-1376.
- ²⁰ Bujoli-Doeuff, M.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 142-149.
- ²¹ Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *J. Solid. State Chem.* **2008**, *181*, 1116-1122.
Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2824-2835.

- ²² Rietveld, H. *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65-71.
- ²³ Wlodarczyk-Gajda, B.; Rafalska-Lasocha, A.; Lasocha, W. *Powder Diffr.* **2007**, 22, 241-245.
- ²⁴ Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *JANA 2006, a Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic*, **2000**.
- ²⁵ Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Cryst.* **1992**, 25, 109-121.
Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Cryst.* **1998**, 31, 862-868.
- ²⁶ Dollase, W. A. *J. Appl. Cryst.* **1986**, 19, 267-272.
- ²⁷ Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1985**, 41, 244-247.
- ²⁸ Cheng, L.; Shao, Q.; Shao, M.; Wei, X.; Wu, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 1764-1768.
Hashim, M.; Hu, C.; Chen, Y.; Zhang, C.; Xi, Y.; Xu, J. *Phys. Status Solidi A* **2011**, 208, 1937-1941.
Cui, X.; Yu, S.-H.; Li, L.; Biao, L.; Li, H.; Mo, M.; Liu, X.-M. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 218-223.
Bao, Z.; Zhang, L.; Wu, Y. *Front. Optoelectron. China* **2011**, 4, 166-170.
- ²⁹ Liu, W.; Ji, M.; Chen, S. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186, 2001-2008.
- ³⁰ Wang, Y.; Liu, Y.; Lu, X.; Li, Z.; Zhang, H.; Cui, X.; Zhang, Y.; Shi, F.; Deng, Y. *Electrochem. Commun.* **2012**, 20, 171-174.
- ³¹ Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Lee, S.; Bae, S.-T.; Shin, S. S.; Han, G. S.; Jung, H. S.; Hong, K. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 3867-3872.
- ³² Aguirre, M. E.; Rodriguez, H. B.; San Roman, E.; Feldhoff, A.; Grela, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 24967-24974.
Epifani, M.; Giannini, C.; Tapfer, L.; Vasanelli L. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2385-93.
Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1676-1680.
- ³³ Ahn, C. C.; Krivanek, O. L. *EELS Atlas*, Gatan, Warrendale, **1983**.
- ³⁴ Wertheim, G. K.; Schneemeyer, L. F.; Buchanan, D. N. E. *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 3568-3572.
- ³⁵ Bica de Moraes, M. A.; Trasferetti, B. C.; Rouxinol, F. P.; Landers, R.; Durrant, S. F.; Scarminio, J.; Urbano, A. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 513-520.
Hu, X. K.; Qian, Y. T.; Song, Z. T.; Huang, J. R.; Cao, R.; Xiao, J. Q. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1527-1533.
Khyzhun, O. Y.; Strunskus, T.; Solonin, Y. M. *J. Alloys Compd.* **2004**, 366, 54-60.

- ³⁶ Gaarenström, S. W.; Winograd, N. *J. Chem Phys.* **1977**, *67*, 3500-3506.
- ³⁷ Tjeng, L. H.; Meinders, M. B. J.; Van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190-3199.
Rivers, S. B.; Bernhardt, G.; Wright, M. W.; Frankel, D. J.; Steeves, M. M.; Lad, R. J. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8684-8688.
Bielmann, M.; Schwaller, P.; Ruffieux, P.; Groning, O.; Schlapbach, L.; Groning, P. *Phys Rev. B* **2002**, *65*, 235431.
- ³⁸ Kaushik, V. K. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *56*, 273-277.
- ³⁹ Hufner, S.; Wertheim, G. K.; Smith, N. V.; Traum, M. M. *Solid State Com.* **1972**, *11*, 323-326.
- ⁴⁰ Lehmani, A.; Turq, P.; Simonin, J.-P. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1860-1866.
Farmer, J. C.; Wang, F. T.; Hawley-Fedder, R. A.; Lewis, P., R.; Summers, L., J.; Foiles, L., *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*, 654-662.
Grochala, W., Hoffman, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2743-2781.
- ⁴¹ Rinnert, E. ; Carteret, C.; Humbert, B.; Fragneto-Cusani, G.; Ramsay, J. D.; Delville, A.; Robert, J. L.; Bihannic, I.; Pelletier, M.; Michot, L. J. *J Phys Chem B.* **2005**, *109*, 23745-23759.
- ⁴² Noelting, E.; Dziewonsky, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 3516.
- ⁴³ Fu, H. B.; Pan, C. S.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22432-22439.
- ⁴⁴ Yu, X.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Huang, B. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6731-6739.

Novel Soft-Chemistry Route of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nanowires and in Situ Photogeneration of a $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Plasmonic Heterostructure

Khadija Hakouk,[†] Philippe Deniard,[†] Luc Lajaunie,[†] Catherine Guillot-Deudon,[†] Sylvie Harel,[†] Zeyan Wang,^{||} Baibiao Huang,^{||} Hyun-Joo Koo,[‡] Myung-Hwan Whangbo,[§] Stéphane Jobic,[†] and Rémi Dessapt^{*,†}

[†]Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex, France

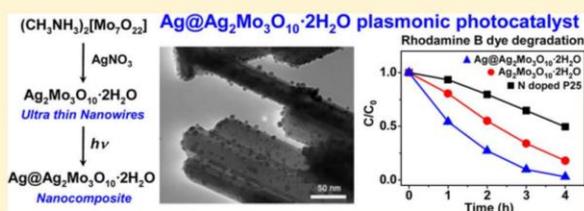
[‡]Department of Chemistry and Research Institute for Basic Sciences, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Republic of Korea

[§]Department of Chemistry, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina 27695-8204, United States

^{||}State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

Supporting Information

ABSTRACT: Ultrathin $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowires (NWs) were synthesized by soft chemistry under atmospheric pressure from a hybrid organic–inorganic polyoxometalate $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ and characterized by powder X-ray diffraction, DSC/TGA analyses, FT-IR and FT-Raman spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Their diameters are a few tens of nanometers and hence much thinner than that found for silver molybdates commonly obtained under hydrothermal conditions. The optical properties of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs before and after UV irradiation were investigated by UV–vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy revealing, in addition to photoreduction of Mo^{6+} to Mo^{5+} cations, in situ photogeneration of well-dispersed silver Ag^0 nanoparticles on the surface of the NWs. The resulting $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ heterostructure was confirmed by electron energy-loss spectroscopy (EELS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Auger spectroscopy. Concomitant reduction of Mo^{6+} and Ag^+ cations under UV excitation was discussed on the basis of electronic band structure calculations. The $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite is an efficient visible-light-driven plasmonic photocatalyst for degradation of Rhodamine B dye in aqueous solution.



1. INTRODUCTION

Plasmonic photocatalysts¹ are a promising class of materials that exploits the unique optical properties of noble metal nanoparticles (NPs) combined with semiconductors to generate efficient photocatalytic reactions active for visible-light water splitting,² pollutant destruction,³ and bacterial disinfection.⁴ Noble metal NPs exhibit strong absorption in the visible region due to localized surface plasmon resonance (LSPR) produced by the collective oscillations of the electrons on the surface of the NPs.⁵ For a given surrounding medium, this resonance wavelength can be fine tuned by varying the size and shape of the NPs and, to a lesser extent, their concentration.⁶ This has allowed one to generate a wide range of noble metal NPs@semiconductor nanocomposites with very interesting photocatalytic performances, although the exact role of metal particles is still open to debate. To date, enhancement of the photocatalytic performances of semiconductors in contact with NPs is commonly attributed to the more efficient charge carrier segregation (formation of Schottky barrier, for instance) and a strong absorption of the impinging light.^{1b}

Recently, studies have shown that $\text{Ag}@\text{AgX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) heterostructures⁷ are excellent and stable visible-light-driven plasmonic photocatalysts for dye decomposition. The Ag NPs absorb visible light, prevent photogenerated electrons from combining with Ag^+ cations, and allow formation of activated X^0 atoms by combining X^- ions with photogenerated holes. As expected, the morphology of the $\text{Ag}@\text{AgX}$ microstructures as well as the nature of the X^- ion strongly influences the photocatalytic performance.^{8,9} Plasmonic photocatalysts based on Ag^0 or Au^0 NPs supported on the surface of metal–oxide semiconductors have also been extensively investigated.^{1b,10} For example, TiO_2 is a widely used, nontoxic, and inexpensive photocatalyst¹¹ but is not effective under visible light due to its large band gap (e.g., 3.2 eV for anatase). $\text{Ag}-\text{TiO}_2$ nanocomposites¹² have been successfully developed which allow extending the outstanding performance of TiO_2 under UV toward the visible region and improving electron–hole pair segregation. Currently, the most frequently used synthesis

Received: February 8, 2013

Published: May 16, 2013

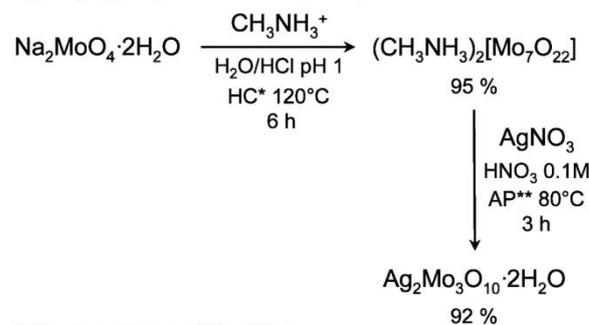
strategy to obtain such Ag@metal–oxide semiconductor heterostructures is the photodeposition method which consists of immersing the metal–oxide in a solution containing silver cations and exposing the mixture to high-power UV irradiation.^{1b,10d,13} Reduction of Ag⁺ cations into Ag⁰ NPs is thus induced by the photogenerated electron–hole pairs into the semiconductor, associated with oxidation of the solvent molecules. A shortcoming of this approach is poor control over the NPs size distribution and their inhomogeneous deposition onto the semiconductor surface. Thus, it is desirable to develop a simple and an efficient alternative route to reach Ag@metal–oxide semiconductor nanocomposites which avoids implication of a solid–liquid interface. We thus expected that crystallized hydrated silver metalates or polyoxometalates (POM) might be used as efficient precursors in an all solid state photodeposition method. Silver polyoxomolybdates appear as promising candidates to confirm this expectation. For instance, Feng et al. have recently reported a hydrothermal based synthesis of Ag₂Mo₃O₁₀·1.8H₂O nanowires (NWs) with an average diameter of 80–200 nm.¹⁴ Under high power-light irradiation (300 W Xe lamp), Ag⁰ NPs were photogenerated at the surface of the NWs and the resulting heterostructure shows significant photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B (RhB) dye solution under visible-light irradiation. Nevertheless, the in situ formation mechanism of the photoinduced silver@silver molybdate nanocomposite is to date unknown and deserves to be investigated. In addition, since the dye photodegradation processes take place on the surface of the NWs, their surface area should drastically influence the efficiency of the photocatalytic reactions considering that the smaller the thickness of the NWs the higher the photocatalytic performance of the photocatalyst. Consequently, developing new strategies to reach finer hydrated silver molybdate NWs is an exciting challenge.

In this work, we reported a new efficient route to synthesize, under ambient pressure, pure and very thin Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs (average diameter in the range 20–50 nm) with a high surface area, starting from a hybrid organic–inorganic material based on layered POM units and organoammonium cations (OAC) (see section 2). The optical properties of the Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs, before and after UV irradiation at 254 nm, have been investigated by diffuse reflectance spectroscopy in section 3, and they have been compared with those of (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]·H₂O,¹⁵ i.e., an OAC/POM reference containing the same $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ unit.¹⁶ Optical measurements have revealed that both Ag⁺ and Mo⁶⁺ cations are photoreduced into the Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs under low-power UV exposure. Section 4 describes the characterization of the photogenerated Ag⁰ NPs on the surface of the Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs by transmission electron microscopy (TEM) analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger spectroscopy, and electron energy-loss spectroscopy (EELS). A possible formation mechanism for the resulting Ag@Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O heterostructure has been proposed in section 5, which involves photoreduction of both the Ag⁺ and the Mo⁶⁺ cations. The photocatalytic activities of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs and Ag@Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O under visible light have been investigated in section 6. The essential findings of this work are summarized in section 7.

2. SYNTHESIS AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWS

Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs were successfully synthesized via the unprecedented two-step soft-chemistry route displayed in Scheme 1. First, the hybrid organic–inorganic layered OAC/

Scheme 1. New Two-Step Soft-Chemistry Route of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O Nanowires (NWs)



*HC = Hydrothermal Conditions

**AP = Ambient Pressure

POM compound (CH₃NH₃)₂[Mo₇O₂₂] was quantitatively obtained by acidifying at pH 1 a mother solution initially containing Na₂MoO₄·2H₂O and an excess of CH₃NH₃⁺ cations and after keeping the mixture under mild hydrothermal conditions at 120 °C for 6 h. Second, the as-prepared (CH₃NH₃)₂[Mo₇O₂₂] reacted with a stoichiometric amount of AgNO₃ in 0.1 M HNO₃ at 80 °C and under atmospheric pressure for 3 h to quantitatively precipitate Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O as a pale yellow fibrillar powder (see Experimental Section for details).

The structure of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O was refined with the Rietveld¹⁷ profile refinement technique by means of the JANA 2006 program¹⁸ starting from the structural model of Włodarczyk-Gajda et al.¹⁹ Background was modeled with a Legendre polynomial. Bragg peak profile instrument contribution was taken into account using the fundamental approach,^{20,21} namely, thanks to a complete description of both the diffractometer optics and the energy distribution of the X-ray tube, the instrument resolution is fully calculated. Hence, the compound contribution (crystallite size and eventually microstrain) can be obtained directly from deconvolution as refinable parameters. In good agreement with a nanowire-like shape of the material (see below), an anisotropic crystal size was determined to be ~50.0(3) and ~30.0(5) nm along and perpendicular to the running axis of the crystallites, respectively. Despite careful preparation of the sample, a slight preferred orientation could not be avoided and was refined using the March-Dollase²² function (po = 0.905(2)). The final reliability factors under the *Pnma* space group (*a* = 13.2182(3) Å, *b* = 7.5968(2) Å, *c* = 9.7610(2) Å) are *R*_{wp} = 7.52%, *R*_p = 5.75%, Gof = 1.93%, and *R*_B = 2.66%. The final residual electron density obtained from difference Fourier calculation is $-0.91 \text{ e}^-/\text{Å}^3 < \rho < +0.87 \text{ e}^-/\text{Å}^3$. It is worth noting that the final positions of some oxygen atoms deviate as far as 0.5 Å from Włodarczyk-Gajda et al.'s structural model. Figure 1 shows the quality of the refinement. Some residues appear on the difference curve, but these discrepancies are not related to troubles in the structure determination since they also exist in the Le Bail refinement procedure. Probably

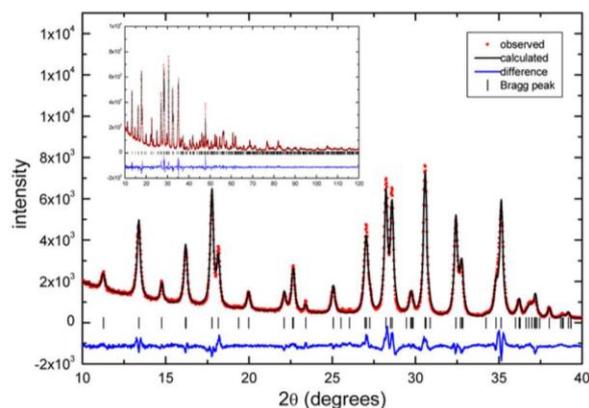


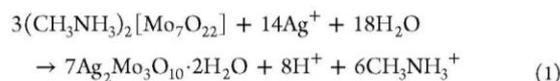
Figure 1. XRD observed, calculated, and difference patterns of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ after Rietveld refinement.

they are the signature of a more complex particle size anisotropy since no contribution of microstrains to the peak shape profile is observed. All atom positions are gathered in Table S1, Supporting Information. Obviously, the hydrogen atoms of the water molecules were not introduced in the Rietveld procedure. Nevertheless, from bond valence calculations²³ they are found to be linked to O8 (to form the hereafter labeled H_2O_2 molecule) and O9 (to form the hereafter labeled H_2O_1 molecule) that evidence valence sums of 0.18 and 0.35, respectively, in the hydrogen-free model.

The structure of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is depicted in Figure 2. This compound contains the polymeric $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ POM unit (Figure 2a). This zigzag infinite chain is built upon trimeric $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ subunits edge-shared condensed in a zigzag chain. The $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ blocks run along the *b* axis (Figure 2b) and are associated in the framework with two crystallographically independent Ag^+ cations (hereafter labeled Ag1 and Ag2) in distorted octahedral environments and two

crystallized water molecules. Ag1 connects two $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ chains and two water molecules (H_2O_1), while Ag2 connects three $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ chains and one water molecule (H_2O_2). Very, interestingly, H_2O_1 and H_2O_2 also connect the $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ units via one and two H bonds, respectively (Figure 2c). This strongly impacts the thermal behavior of the material. Formally, the TGA and DSC curves of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ show two distinct weight losses of 2.80% and 2.53% in the ranges of 25–110 and 110–265 °C, respectively, which correspond to endothermic effects (see Figure S1, Supporting Information). Both weight losses can be attributed to removal of one type of water molecules (theoretical weight loss of 2.6% per water molecule). Moreover, the weight losses occur in very distinct temperature ranges, showing clearly that one water molecule is more strongly linked to the network than the other (see section 5).

The SEM and TEM images of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figure 3) show uniform NWs that have diameters ranging from 20 to 50 nm and lengths up to several hundred micrometers. According to the crystal structure described above, this suggests that NWs are built upon elongated crystallites staked along the *b* axis. It is worth noting that the average diameter of the NWs is much smaller than that of silver molybdate NWs obtained from other synthesis routes using hydrothermal treatments.^{14,24} This leads to a large specific surface area (22.0 m²/g) for $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs compared with those reported for other silver molybdate photocatalysts.²⁵ The results clearly emphasize the efficiency of this new synthesis route to generate very thin $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs, namely, the as-described synthesis of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs occurs according to eq 1.



It implies conversion in solution of the $2/\infty[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]^{2-}$ unit into the less acidic $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ one, inducing a noticeable decrease in the pH of the solution. Then, the trimolybdate

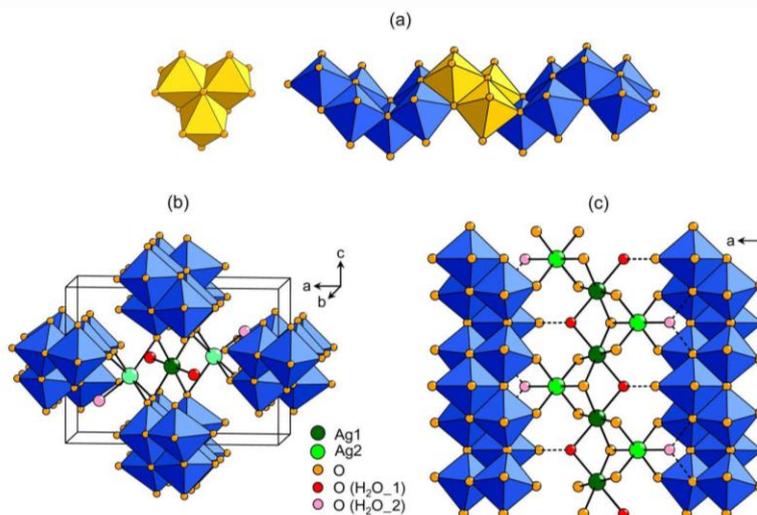


Figure 2. (a) Representations of the $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ trimer (in yellow) and polymeric $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ block in $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ built upon the $\{\text{Mo}_3\text{O}_{13}\}$ subunits edge-shared condensed in a zigzag chain. (b) Representation of the distinct distorted octahedral environments of the two crystallographically independent silver cations in $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (c) Representation of the different H-bonding subnetworks between the two crystallized water molecules and the $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ units in $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

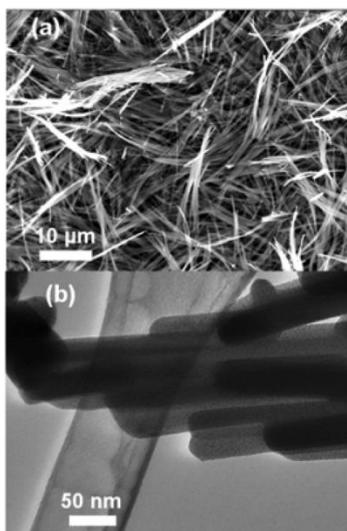


Figure 3. (a) SEM image of thin $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowires (NWs) synthesized in ambient pressure at 80°C from $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$. (b) TEM micrographs of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs with an average diameter of 20–50 nm.

entity rapidly precipitates with Ag^+ cations. At first sight, due to its very low solubility in acidic solution under ambient pressure, degradation of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ may release Mo^{6+} cations to the solution very slowly, which promotes growth of finer silver trimolybdate NWs than does the use of hydrothermal routes.

3. OPTICAL CHARACTERIZATION

As shown in Figure 4a, $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ —a $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ containing OAC/POM reference—have an absorption threshold of 3.0 and 3.7 eV, respectively. The energy of the optical gap of $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ which results in strong $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ligand-to-metal charge transfer into the $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ unit is similar to that of other OAC/POM systems built upon the same trimolybdate block.²⁶ In the case of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs, the optical gap is drastically reduced to 3.0 eV. This can be explained by considering that the silver cations contribute to the valence band (VB) through strong hybridization between O 2p and Ag 4d orbitals,²⁷ with the Ag 4d orbitals lying above the O 2p orbitals (Figure 4b) (see section 5 for details).

Under UV excitation (254 nm, 6 W), the color of the powder of $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ gradually shifts from white to brown with increasing irradiation time. As illustrated in Figure 5a, the color change is associated with growth of a broad absorption band in the visible located at 2.60 eV (477 nm). The coloration is then due to the UV-induced reduction of Mo^{6+} to Mo^{5+} cations according to the well-established mechanism in photochromic OAC/POM systems.²⁸ By comparison, evolution of the photogenerated absorption of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs under similar UV exposure is given in Figure 5b. As observed for $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, a broad absorption band around 2.60 eV (477 nm) grows up with irradiation time. In parallel, other less intense broad absorption bands show up around 1.15 (1078 nm) and 2.00 eV (620 nm), and the color of the sample gradually shifts from pale yellow to dark gray. By analogy with $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, the absorption at

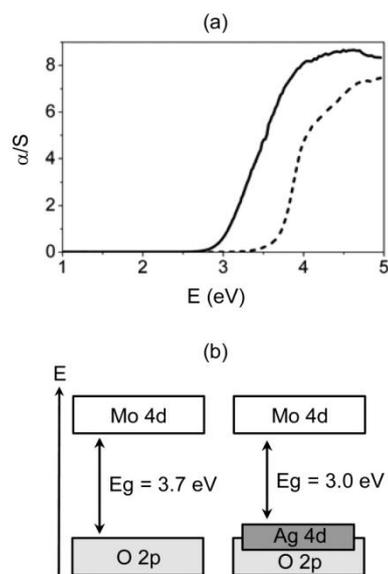


Figure 4. (a) Kubelka–Munk transformed reflectivity vs energy of $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (---) and $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (—). (b) Schematic representations of the band structures and optical band gaps of $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (left) and $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (right).

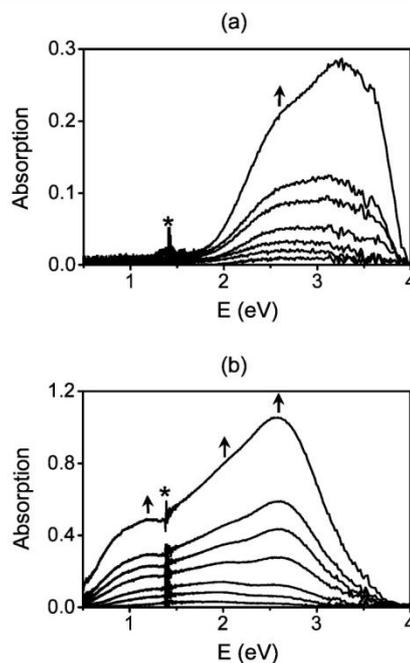


Figure 5. Evolution of photogenerated absorption versus irradiation time t of (a) $(\text{H}_2\text{DABCO})\cdot [\text{Mo}_3\text{O}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ after 1, 5, 10, 20, 30, 40, and 80 min of UV irradiation at 254 nm. Positions in energy of the photogenerated absorption bands are indicated by arrows. Asterisk denotes the position in energy of an artifact due to the change in detector.

2.60 eV in the spectra of UV-irradiated $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs can be attributed to the presence of photoreduced Mo^{5+} cations into the $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ block. Assignment of the other absorption bands could be ascribed to the LSPR of silver

metal NPs photogenerated from $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs and well characterized from the TEM, EELS, and Auger experiments (see section 4). This assignment is in good accordance with the recent work of Feng et al.¹⁴ and the fact that Ag^0 LSPR, often reported at about 410 nm in the literature,²⁹ can be red shifted due to changes in the particle morphology and the surrounding medium. Let us notice that the possibility of silver NPs contributing also to the absorption peak at 2.60 eV cannot be fully excluded.

4. CHARACTERIZATION OF THE PHOTOINDUCED $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NANOSTRUCTURE

Figure 6a shows a TEM micrograph collected at liquid nitrogen temperature of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ initially irradiated at 254 nm

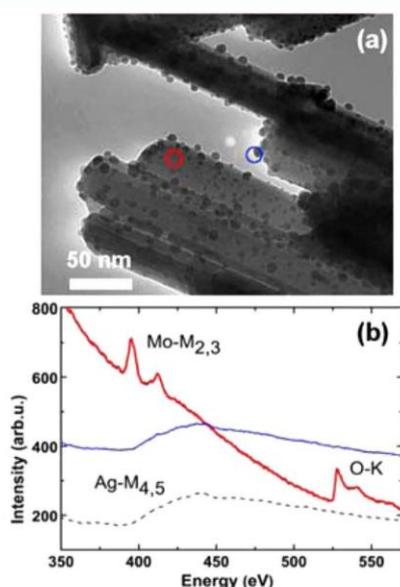


Figure 6. (a) TEM micrographs of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs after 254 nm UV irradiation for 4 h. Probed areas studied by EELS are highlighted by red and blue circles for the nanowire and nanoparticle, respectively. (b) EELS spectra ranging from 350 to 570 eV for the nanowire (thick red line), nanoparticle (thin blue line), and bulk Ag (dotted line, taken from ref 30).

for 4 h. Quasi-spherical NPs randomly decorate the surface of the NWs, and most of them have an average diameter around 10 nm. EELS analyses were performed on these NPs and areas in their direct vicinity to gain information on their chemical composition. EELS spectra of both the NWs and the deposited NPs are displayed in Figure 6b together with the reported Ag^0 bulk spectra as reference.³⁰ Only the Mo- $M_{2,3}$ (around 400 eV) and O-K (around 530 eV) edges are observed for the NWs nearby the NPs and only the Ag- $M_{4,5}$ edge (around 400 eV) for the NPs. Furthermore, the energy-loss fine structures of the NPs match perfectly those of Ag^0 bulk, although comparison of spectra recorded under different experimental conditions requires special attention. Consequently, EELS experiments evidence photogeneration of Ag^0 NPs on the backbone of the NWs under UV excitation, with depletion of silver element in the immediate vicinity of the NPs.

To confirm these results, XPS and Auger analyses were carried out on $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pellets before and after 254

nm UV irradiation for 4 h. Binding energies of the Mo $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ lines for the nonirradiated $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs are located at 232.5 and 235.6 eV, respectively, in agreement with that reported, for example, for pure $\alpha\text{-MoO}_3$ that also contains Mo^{6+} cations in distorted octahedral environments.³¹ After UV irradiation, the Mo $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ peaks do not show significant changes, except for a low spreading, which can be attributed to partial reduction of Mo^{6+} ions into Mo^{5+} ones (see Figure S2, Supporting Information). Ag 3d XPS spectra of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ before and after exposure to UV light are displayed Figure 7a. The intensity of the Ag $3d_{5/2}$ peak

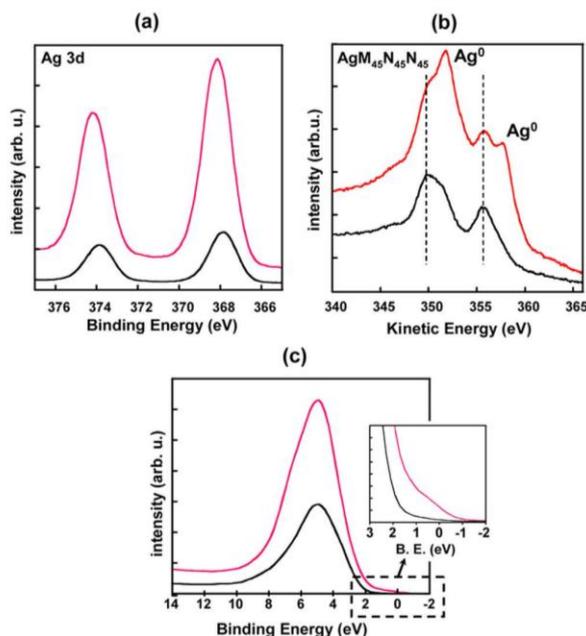


Figure 7. (a) XPS Ag3d spectra, (b) MNN Auger electron spectra, and (c) valence band structures of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs obtained before (black) and after (red) 254 nm UV irradiation for 4 h.

drastically increases after irradiation, indicating a more important quantity of Ag element at the surface of the NWs. The Ag $3d_{5/2}$ shape and binding energy (~ 367.9 eV) after UV irradiation remain quite unchanged. This binding energy is in good agreement with those already reported for the Ag^+ state,³² but it is well known that identification of the chemical states is not straightforward in the case of the Ag element because the Ag 3d shift between the Ag metal and the Ag^+ cation in silver oxides is in the range of a few tenths of an eV (maximum 0.4 eV). Thus, in the case of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs covered by Ag^0 NPs, the Ag chemical states are difficult to discern from Ag 3d XPS spectra only.^{32a}

By contrast, examination of Auger spectra is often useful for identifying chemical states since Auger peaks are usually more sensitive to chemical environments than photoelectron peaks. Auger Ag spectra of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ before and after UV irradiation are displayed in Figure 7b. Before irradiation, the Ag MNN Auger shape agrees with that of the Ag^+ cation in silver oxides with two peaks ($M_5N_{4,5}N_{4,5}$ and $M_4N_{4,5}N_{4,5}$) located around 350 and 356 eV, respectively. These values are comparable to those reported for Ag_2O .^{32b,c} After UV exposure, two more intense supplementary peaks appear at higher kinetic

energies (352 and 357.5 eV) and are assigned to metallic silver.^{32c,33} This latter observation is confirmed by studying the valence band of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ before and after UV irradiation (Figure 7c). Before UV irradiation, the valence band is made up of a unique broad band in the 2–10 eV energy range with a maximum located at around 5 eV. The maximum position corresponds quite nicely to Ag 4d states,^{32b} in agreement with DFT calculations (see below), and no metallic states at the Fermi level E_F are apparent in this case. After irradiation, the valence band exhibits a drastic increase in intensity without changing the shape and peak position. In addition, metallic states are clearly detected at E_F . This low-intensity metallic feature is close to that observed at E_F for silver metal.³⁴ Thus, the valence band spectra strengthen the conclusion that Ag^+ cations are photoreduced in the material and the resulting Ag^0 atoms aggregate into NPs. The latter grow under UV irradiation and migrate to the surface of the $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs to create the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanostructure, as observed by TEM and EELS analyses.

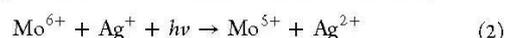
5. ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ AND POSSIBLE UV-INDUCED FORMATION MECHANISM OF THE $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NANOSTRUCTURE

The projected density of states (PDOS) plots calculated for the optimized structure of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are displayed in Figure S3, Supporting Information, with the zero energy level chosen at the Fermi level. As expected, the 4d bands of the Mo atoms are located above E_F and constitute the major contribution of the conduction band. The 4d-block bands of Ag1 and Ag2 lie at the top of the valence band with a higher contribution of the Ag1 orbitals to the uppermost levels, namely, the 4d bands located around E_F are mainly made up of antibonding combinations between Ag 4d and O 2p. Those antibonding levels move to a higher energy region with increasing strength of the orbital interactions between the Ag and the O atoms. Thus, the Ag1 atoms interact more strongly with the surrounding O atoms than do the Ag2 atoms. Below -7.5 eV, the O 2p peak of H_2O_1 (with O9) lies slightly lower in energy than that of H_2O_2 (with O8), thereby implying that H_2O_1 is more strongly attached to Ag1 than is H_2O_2 to Ag2. Thus, removal of H_2O_2 might be easier than that of H_2O_1 from $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the temperature is raised. To confirm this implication, we evaluate the relative energies for the optimized structure of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$ obtained by removing either H_2O_1 or H_2O_2 . In good agreement with this suggestion, our calculations show that $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot \text{H}_2\text{O}$ obtained by removing H_2O_2 is more stable than that obtained by removing H_2O_1 (by 5.1 kcal/mol per formula unit), i.e., weight losses at 110 and 265 °C on the TGA curve (Figure S1 in the Supporting Information) are associated with departure of H_2O_2 and H_2O_1 molecules, respectively.

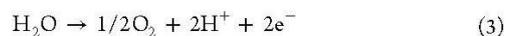
Let us now consider a possible formation mechanism of the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanostructure which involves both reduction of Mo^{6+} and Ag^+ cations into Mo^{5+} cations and Ag^0 NPs, respectively, when the $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs are exposed under UV excitation (or under irradiation with an energy near its optical band gap). According to the coloration mechanism of photochromic OAC/POM systems,²⁸ photoreduction of Mo^{6+} into Mo^{5+} ions requires the presence of labile H atoms which move from the OACs onto the POM units to create hydroxyl groups in the vicinity of the reducible

Mo^{6+} cations. A similar photoinduced hydrogen displacement is currently admitted to describe the photochromic behavior of MoO_3 under UV excitation, and the observed color change is assigned to insertion of protons from protic molecules physisorbed on the oxide surface.³⁵ In the case of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs, photoreduction of Mo^{6+} and Ag^+ cations might be associated with oxidation of the crystallized water molecules (oxidation of a trace of physisorbed water molecules can be neglected because, according to TGA analyses, its amount is insignificant compared with that of the crystallized water molecules). Comparison of the near-infrared spectra of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs before and after 254 nm UV irradiation for 4 h reveals the loss of crystallized water molecules in the irradiated sample (Figure S4, Supporting Information). Considering both the crystal and the electronic structures of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and according to all characterizations described above, the formation mechanism of the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanostructure might involve the following steps.

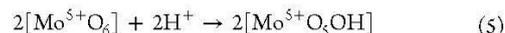
- (a) Irradiation of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs transfers an electron from the top of the valence band into the conduction one. Thus, the electron/hole pair segregation leads to formation of Mo^{5+} and unstable high-oxidizing Ag^{2+} cations³⁶ in the material, as indicated in eq 2.



- (b) The crystallized water molecules H_2O_1 and H_2O_2 directly connected to the photogenerated Ag^{2+} cations may be oxidized, generating Ag^0 atoms, which could aggregate to form the Ag^0 NPs, and releasing protons, in agreement with eqs 3 and 4.



- (c) As both H_2O_1 and H_2O_2 also connect the $1/\infty[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ units, protons might be transferred onto adjacent $[\text{MoO}_6]$ octahedra to stabilize photo-reduced Mo^{5+} cations, according to eq 5.



Growth of Ag^0 NPs at the surface of the $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs induces local destruction of the hydrated silver trimolybdate network and formation of a new phase, which remains undetected so far (neither by powder X-ray diffraction techniques nor by IR and Raman spectroscopies), and is expected to be a member of the H_xMoO_3 series.

6. PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

In order to evaluate the photocatalytic performances of as-prepared yellow pale $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs and dark gray $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs, obtained by initially irradiated $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs under UV (254 nm) for 6 h, photocatalytic bleaching of Rhodamine B dye (RhB) aqueous solutions was carried out under visible-light irradiation ($\lambda > 420$ nm). For comparison, N-doped P25 powders, prepared by direct nitridation of commercially available P25 powders under NH_3 atmosphere (hereafter noted as N-P25), were used as a standard visible-light reference. Figure 8 shows the C/C_0 vs t plots for three samples (C_0 and C refer to concentrations of the

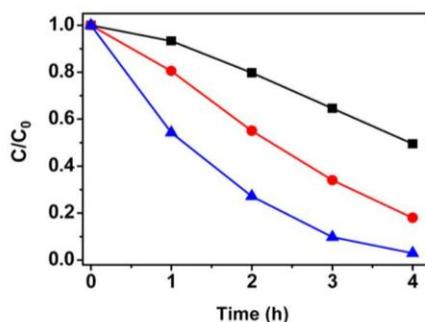


Figure 8. C/C_0 vs t plots for photo-oxidation of RhB under visible light ($\lambda > 420$ nm) in the presence of N-P2S (■), as-prepared $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs (●), and $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite (▲).

RhB dye before irradiation and at irradiation time t , respectively). About 80% of RhB is decomposed after irradiation under visible light for 4 h in the presence of the $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs but only 50% of RhB in the presence of N-P2S. Under the same conditions, about 97% of RhB is decomposed using $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs. This clearly indicates that both $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs exhibit higher photocatalytic activities than does N-P2S under visible-light irradiation, and photocatalytic decomposition of RhB over the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs is faster than that of the as-prepared $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs.

The corresponding time-dependent absorption spectra of the RhB solution in the presence of the three photocatalysts are displayed in Figure 9. In each case, the maximum absorption band of the RhB aqueous solution (centered at 553 nm) decreases, in agreement with photodegradation of the dye under visible-light irradiation. Absorptions were continuously blue shifted with time for $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs contrary to the case of N-P2S. This indicates that the RhB molecules were de-ethylated in a stepwise manner, and the ethyl groups are removed one by one once they are in contact with the silver trimolybdate NWs during photocatalytic experiments.³⁷ Formally, the new absorption at 500 nm can be attributed to formation of fully de-ethylated RhB molecules.³⁸ The improved performance of $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs compared with that of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs is related to preliminary photogeneration of Ag^0 NPs and Mo^{5+} centers, which yield enhanced visible-light absorptions. Moreover, the existence of Ag^0 NPs could also promote the efficiency of the photoinduced charge separation/transfer and lead to higher photocatalytic activities. Thus, it is suggested that the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs could be used as an efficient visible-light photocatalyst.

7. CONCLUDING REMARKS

Very thin $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs with a high specific surface area were successfully prepared via a new soft-chemistry route in aqueous solution and under ambient pressure. The $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite can be easily in situ obtained by exposing the photosensitive $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs under a low-power UV irradiation. These results show that hydrated silver metalates or polyoxometalates are efficient precursors in an alternative “all solid state” photodeposition method for easily reaching $\text{Ag}@metal\text{-oxide}$ semiconductor heterostruc-

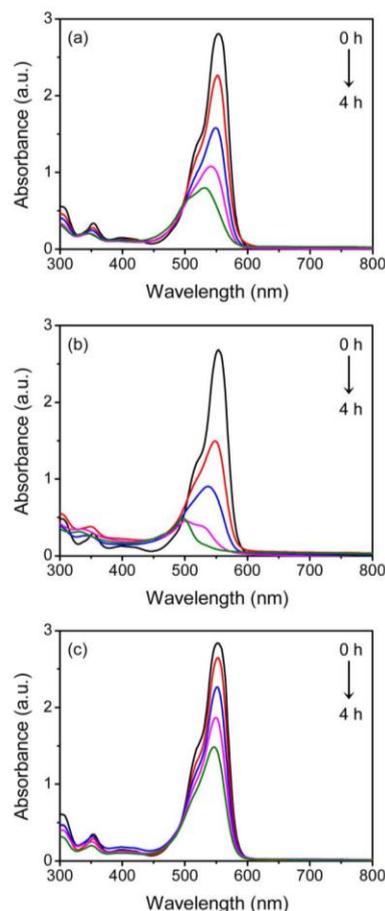


Figure 9. Absorption changes of the RhB aqueous solutions as a function of irradiation time under visible-light ($\lambda > 420$ nm) irradiation in the presence of (a) as-prepared $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs, (b) $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite, and (c) N-P2S (after 0 (black), 1 (red), 2 (blue), 3 (purple), and 4 (green) h).

tures. In addition, we evidenced that Mo^{5+} cations are also photogenerated in $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs. At first sight, reduction of both Ag^+ and Mo^{6+} ions is associated with oxidation of the crystallized water molecules which link the metal cations in the framework and formation of the $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanocomposite might involve photogeneration of Ag^{2+} cations as high-oxidizing intermediary species. $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NWs are an efficient visible-light plasmonic photocatalyst to degradation of the RhB dye. We are now working to extend this synthesis strategy to other hydrated silver polyoxometalates and consolidate the proposed formation mechanism. Notably, the influence of the nature of the POM block on the photocatalytic performance is under study.

8. EXPERIMENTAL SECTION

Methylamine hydrochloride, $\text{H}_3\text{CNH}_2\cdot\text{HCl}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and AgNO_3 were purchased from Aldrich. All reagents were used without further purification.

Synthesis of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$. $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.42 g, 10 mmol) was dissolved in 10 mL of water. After addition of $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (2.02 g, 30 mmol), the pH was adjusted with 4 M HCl until it reaches 1. The mixture was stirred at room temperature

for a few minutes and sealed in a 30 mL Teflon-lined autoclave (120 °C, 6 h, autogenous pressure). The slurry was filtered to isolate a white solid. The powder was washed with H₂O and EtOH and dried in air at room temperature. Yield in Mo: 95%. This new optimized synthesis route differs from the previously reported method employing a higher temperature (200 °C) and a longer reaction time (4 days).³⁹ FT-IR (cm⁻¹): CH₃NH₃⁺ cations, 1506 (m), 1460 (w), 1433 (w), 1386 (sh), 1049 (w); $\nu(\text{Mo}=\text{O}, \text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, 980 (w), 957 (s), 939 (s), 928 (s), 906 (m), 880 (m), 852 (vs), 746 (m), 702 (s), 652 (s), 569 (s), 536 (m), 472 (w), 459 (sh). (CH₃NH₃)₂[Mo₇O₂₂] has been also well characterized by FT-Raman spectroscopy, which is a very powerful tool to easily identify the nature and topology of the POM blocks in microcrystalline powdered materials.^{40,41} Comparison of the Raman spectra of (CH₃NH₃)₂[Mo₇O₂₂] and (H₃N-(CH₂)₆-NH₃)₂[Mo₇O₂₂]-H₂O,⁴¹ i.e., a ^{2/∞}[Mo₇O₂₂]²⁻ containing hybrid reference, is displayed in Figure S5, Supporting Information, which shows identical Raman signatures of the ^{2/∞}[Mo₇O₂₂]²⁻ block into both materials.

Synthesis of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O. AgNO₃ (313 mg, 1.84 mmol) was dissolved in 30 mL of 0.1 M HNO₃. After addition of (CH₃NH₃)₂[Mo₇O₂₂] (400 mg, 0.368 mmol), the mixture was stirred at atmospheric pressure at 80 °C for 3 h and filtered to isolate a pale yellow solid (the final pH of the solution was 0.6). The powder was washed with 0.1 M HNO₃, H₂O, and EtOH and dried in air at room temperature. Yield in Mo: 92%. FT-IR (cm⁻¹): H₂O, 1626 (w); $\nu(\text{Mo}=\text{O}, \text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$, 945 (s), 920 (s), 895 (vs), 864 (m), 730 (m), 650 (vs), 552 (vs), 503 (vs), 438 (m). Raman spectra of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O and (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]-H₂O are given in Figure S6, Supporting Information, showing the Raman signature of the ^{1/∞}[Mo₃O₁₀]²⁻ block similar in the two compounds.

Synthesis of (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]-H₂O. White powder of (H₂DABCO)[Mo₃O₁₀]-H₂O has been synthesized according to the reported procedure.¹⁶

Powder X-ray Diffraction. The pure powder material was examined by X-ray diffraction using a D8 Bruker diffractometer in the Bragg-Brentano geometry, equipped with a front germanium monochromator, a copper anode (CuK-L3 radiation, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), and a LynxEye PSD detector. To obtain enough information in the high 2 θ region and thus accurately locate the oxygen atoms belonging to the water molecules, scanning was done from 10° to 120° with a 0.017° step for a total acquisition time of 6 h.

Scanning Electron Microscopy. Powder morphologies were observed using a scanning electron microscope (SEM). SEM images were taken in a high-magnification microscope JEOL JSM-6400F. For SEM studies, samples were prepared by spreading a small amount of powder on a carbon tape pasted over a copper metal sample holder.

Infrared Spectroscopy. FT-IR spectra were recorded in the 4000–400 cm⁻¹ range on a BRUKER Vertex equipped with a computer control using the OPUS software. Near-infrared diffuse reflectance spectra were acquired with a spectral resolution of 4 cm⁻¹, with the praying mantis device (Harrick, DVC).

Raman Spectroscopy. FT-Raman spectra were collected at room temperature under an excitation wavelength of 1064 nm (Nd:YAG laser) using a FT-Raman Bruker RFS 100 spectrophotometer. The nominal power was modulated between 100 and 340 mW to avoid any degradation of the materials. Spectra were recorded at 4 cm⁻¹ resolution over the wavenumber range 100–3500 cm⁻¹, with a 100 scan accumulation.

Thermogravimetric Analyses. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were measured in a flux of dry argon with a heating and cooling rate of 5 °C/min on a SETARAM TG-DSC 111 between 20 and 800 °C.

Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analysis. BET method was done in a micromeritics ASAP 2010.

Diffuse Reflectance Spectroscopy. Diffuse reflectivity spectra were collected at room temperature on a finely ground sample with a Cary SG spectrometer (Varian) equipped with a 60 mm diameter integrating sphere and computer control using the “Scan” software. Diffuse reflectivity was measured from 250 to 1500 nm (i.e., from 5.00 to 0.83 eV) with a 2 nm step using Halon powder (from Varian) as

reference (100% reflectance). Reflectivity data were treated by a Kubelka–Munk transformation⁴² to obtain the corresponding absorption data and hence better locate the absorption thresholds. Samples were irradiated with a Fisher Bioblock labosi UV lamp ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$, P = 6W).

TEM and EELS Microscopy. TEM experiments of the samples were performed on a Hitachi HF 2000 (Field Emission Gun, 100 KV) with a probe diameter of about 7 nm. Irradiation was performed ex situ by directly positioning the TEM sample holder under a UV lamp (254 nm, 6 W) for 4 h to ensure complete irradiation of all the probed material. Moreover, samples before and after UV irradiation were cooled at liquid nitrogen temperature to prevent growth of Ag⁰ nanoparticles under electron beam irradiation. EELS spectra were recorded on a modified Gatan 666 parallel spectrometer equipped with a CCD camera and a Digipeels command. The energy resolution was 1.5 eV (given by the zero loss peak full width at half-maximum) with a dispersion of 0.2 eV/pixel. Convergence and collection angles were, respectively, 1.4 and 18.2 mrad. All spectra were dark count and gain corrected.

XPS and Auger Spectroscopy. X-ray photoemission spectra were performed on a Kratos AXIS Ultra spectrometer using a monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV). The X-ray source runs at 150 W. The base pressure in the analysis chamber was 10⁻⁸ Pa, and the analyzed area was 700 × 300 μm^2 . The hemispherical analyzer was used in constant analyzer energy (CAE) mode for all spectra. The pass energy was 40 eV for narrow scan and valence band (VB). The energy scale was calibrated using Au 4f_{7/2} at 83.97 eV and Cu 2p_{3/2} peaks at 932.63 eV measured from sputter-cleaned Au and Cu films.⁴³ The overall energy resolution, as determined using the Fermi edge of an Ag reference, was 0.47 ± 0.03 at 40 eV pass energy. Samples were ground and pressed into 6 mm diameter pellets, mounted on double-sided carbon tape on an aluminum plate, and quickly transferred from the glovebox to the XPS spectrometer. The charge neutralizer induces polarization of the surface of about +2.2 ± 0.3 V. C 1s and O 1s peaks were also measured in order to check the cleanliness of the samples. The sample contamination contribution was very low, and its impact on the valence band shape change could be neglected. The energy scale was calibrated using C 1s peak position (284.6 eV). The binding energy was referred to the Fermi level (E_F) at BE = 0 eV.

Photocatalytic Experiments. Photocatalytic performance of the as-prepared (yellow pale) and UV-irradiated (dark gray) (i.e., irradiated at 254 nm with a 30 W UV lamp for 6 h) Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O NWs were evaluated by degradation of Rhodamine B dye (RhB) under Xe arc lamp irradiation (300 W) with UV cutoff ($\lambda > 420 \text{ nm}$). In a typical experiment, 50 mg samples were dispersed in 100 mL of RhB aqueous solutions (20 mg/L). Before irradiation, suspensions were stirred in the dark for 1 h to establish an adsorption–desorption equilibrium. Then, the above suspension was exposed to light irradiation. A 3 mL solution was taken during the experiments every 1 h and centrifuged to remove the catalysts completely. The solution was analyzed by a UV–vis spectrophotometer (UV-7502pcs, Xinmao, Co. Ltd.). For comparison, N-doped P25 was prepared⁴⁴ from P25 placed in a tubular furnace and kept at 773 K for 10 h under NH₃ flow (flow rate of 300 mL/min).

Computational Method. The electronic structure of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O was investigated on the basis of spin-polarized density functional theory (DFT) calculations. These employed the projected augmented wave method encoded in the Vienna ab initio simulation package,⁴⁵ the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke, and Ernzerhof⁴⁶ for the exchange–correlation correction with the plane wave cutoff energy of 550 eV, a set of 2 × 6 × 4 k points, and the threshold 10⁻⁶ eV for self-consistent-field energy convergence. For optimization of the crystal structure of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O as well as its derivatives Ag₂Mo₃O₁₀-H₂O resulting from loss of a H₂O molecule, only the atom positions were optimized on the basis of GGA calculations with force convergence threshold of 0.05 eV/Å. Optimized atom positions of Ag₂Mo₃O₁₀·2H₂O and Ag₂Mo₃O₁₀-H₂O are given in the Supporting Information.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

X-ray crystallographic data of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CIF format; powder X-ray diffraction data and DSC/TGA measurements of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Mo3d XPS spectra of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ag}(\text{dAg}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$; PDOS plots for the optimized structure of $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; near-infrared diffuse reflectance spectra; FT-Raman spectra. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Fax: (+33)240-373-995. E-mail: remi.dessapt@cnsr-imn.fr

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Pr. Bernard Humbert, Institut des Matériaux Jean Rouxel, France, for fruitful discussions on the IR and Raman characterization of the reported materials.

This work was supported by CNRS and the Ministère de l'Éducation Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

■ REFERENCES

- (1) (a) Tian, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7632–7637. (b) Wang, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813–9825.
- (2) (a) Primo, A.; Marino, T.; Corma, A.; Molinari, R.; Garcia, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6930–6933. (b) Liu, Z.; Hou, W.; Pavaskar, P.; Aykol, M.; Cronin, S. B. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1111–1116.
- (3) (a) Chen, X.; Zhu, H.-Y.; Zhao, J.-C.; Zheng, Z.-F.; Gao, X.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5353–5356. (b) Hu, C.; Peng, T.; Hu, X.; Nie, Y.; Zhou, X.; Qu, J.; He, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 857–862.
- (4) Wang, P.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10697–10702.
- (5) Jin, R.; Cao, Y. C.; Mirkin, C. A.; Kelly, K. L.; Scaftzand, G. C.; Zheng, J. G. *Science* **2001**, *294*, 1901–1903.
- (6) (a) Acharya, H.; Sung, J.; Sohn, B.-H.; Kim, D. H.; Tamada, K.; Park, C. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4248–4255. (b) Link, S.; Mohamed, M. B.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3073–3077.
- (7) (a) Wang, P.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Wei, J.; Whangbo, M.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 7931–7933. (b) Wang, P.; Huang, B.; Zhang, X.; Qin, X.; Jin, H.; Dai, Y.; Wang, Z.; Wei, J.; Zhan, J.; Wang, S.; Wang, J.; Whangbo, M.-H. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 1821–1824.
- (8) Wang, P.; Huang, B.; Lou, Z.; Zhang, X.; Qin, X.; Dai, Y.; Zheng, Z.; Wang, X. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 538–544.
- (9) Wang, P.; Huang, B.; Zhang, X.; Qin, X.; Dai, Y.; Wang, Z.; Lou, Z. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 360–364.
- (10) (a) Xie, Y.; Ding, K.; Liu, Z.; Tao, R.; Sun, Z.; Zhang, H.; An, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6648–6649. (b) Zheng, Y.; Zheng, L.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Q.; Wei, K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6980–6986. (c) Paramasivam, I.; Macak, J. M.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 71–75. (d) Zheng, Z.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9079–9087.
- (11) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- (12) (a) Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3664–3668. (b) Zhang, H.; Wang, G.; Chen, D.; Lv, X.; Li, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6543–6549. (c) Yu, J.; Xiong, J.; Cheng, B.; Liu, S. *Appl. Catal., B* **2005**, *60*, 211–221. (d) Sung-Suh, H. M.; Choi, J. R.; Hah, H. J.; Koo, S. M.; Bae, Y. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *163*, 37–44. (e) Xin, B.; Jing, L.; Ren, Z.; Wang, B.; Fu, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2805–2809. (f) Stathatos, E.; Lianos, P.; Falaras, P.; Siokou, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2398–2400. (g) Christopher, P.; Ingram, D. B.; Linic, S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9173–9177.
- (13) (a) Ohtani, B.; Okugawa, Y.; Nishimoto, S.-I.; Kagiya, T. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3550–3555. (b) Sobana, N.; Muruganadham, M.; Swaminathan, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 124–132. (c) Cozzoli, P. D.; Fanizza, E.; Comparelli, R.; Curri, M. L.; Agostino, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9623–9630.
- (14) Feng, M.; Zhang, M.; Song, J.-M.; Li, X.-G.; Yu, S.-H. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6726–6735.
- (15) $\text{H}_2\text{DABCO}^{2+}$ ($\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}^{2+}$) corresponds to the diprotonated 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane cation.
- (16) Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2824–2835.
- (17) Rietveld, H. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (18) Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. *JANA 2006, a Crystallographic Computing System*; Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic: Prague, Czech Republic, 2000.
- (19) Wlodarczyk-Gajda, B.; Rafalska-Lasocha, A.; Lasocha, W. *Powder Diffr.* **2007**, *22*, 241–245.
- (20) Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109–121.
- (21) Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 862–868.
- (22) Dollase, W. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 267–272.
- (23) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* **1985**, *41*, 244–247.
- (24) (a) Cheng, L.; Shao, Q.; Shao, M.; Wei, X.; Wu, Z. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1764–1768. (b) Hashim, M.; Hu, C.; Chen, Y.; Zhang, C.; Xi, Y.; Xu, J. *Phys. Status Solidi A* **2011**, *208*, 1937–1941. (c) Cui, X.; Yu, S.-H.; Li, L.; Biao, L.; Li, H.; Mo, M.; Liu, X.-M. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 218–223. (d) Bao, Z.; Zhang, L.; Wu, Y. *Front. Optoelectron. China* **2011**, *4*, 166–170.
- (25) Liu, W.; Ji, M.; Chen, S. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 2001–2008.
- (26) Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1116–1122.
- (27) Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Lee, S.; Bae, S.-T.; Shin, S. S.; Han, G. S.; Jung, H. S.; Hong, K. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 3867–3872.
- (28) (a) Yamase, T. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–325. (b) Dessapt, R.; Collet, M.; Coué, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S.; Lee, C.; Whangbo, M.-H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 574–580. (c) Dessapt, R.; Gabard, M.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8790–8796.
- (29) (a) Aguirre, M. E.; Rodriguez, H. B.; San Román, E.; Feldhoff, A.; Grela, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24967–24974. (b) Epifani, M.; Giannini, C.; Tapfer, L.; Vasanelli, L. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2385–2393. (c) Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676–1680.
- (30) Ahn, C. C.; Krivanek, O. L. *EELS Atlas*; Gatan: Warrendale, 1983.
- (31) Wertheim, G. K.; Schneemeyer, L. F.; Buchanan, D. N. E. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 3568–3572.
- (32) (a) Gaarenström, S. W.; Winograd, N. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 3500–3506. (b) Tjeng, L. H.; Meinders, M. B. J.; Van Elp, J.; Ghijsen, J.; Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3190–3199. (c) Rivers, S. B.; Bernhardt, G.; Wright, M. W.; Frankel, D. J.; Steeves, M. M.; Lad, R. J. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8684–8688. (d) Biemann, M.; Schwaller, P.; Ruffieux, P.; Gröning, O.; Schlapbach, L.; Gröning, P. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 235431.
- (33) Kaushik, V. K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *56*, 273–277.
- (34) Hüfner, S.; Wertheim, G. K.; Smith, N. V.; Traum, M. M. *Solid State Commun.* **1972**, *11*, 323–326.
- (35) He, T.; Yao, J. *J. Photochem. Photobiol., C* **2003**, *4*, 125–143.
- (36) (a) Lehmani, A.; Turq, P.; Simonin, J.-P. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1860–1866. (b) Farmer, J. C.; Wang, F. T.; Hawley-Fedder, R. A.; Lewis, P. R.; Summers, L. J.; Foiles, L. *J. Electrochem.*

- Soc.* **1992**, *139*, 654–662. (c) Grochala, W.; Hoffman, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2743–2781.
- (37) Fu, H. B.; Pan, C. S.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22432–22439.
- (38) Yu, X.; Yu, J. G.; Cheng, B.; Huang, B. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 6731–6739.
- (39) Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Acta Crystallogr.* **1997**, *C53*, 1374–1376.
- (40) Dessapt, R.; Kervern, D.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11309–11316.
- (41) Bujoli-Doeuff, M.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 142–149.
- (42) Kubelka, P.; Munk, F. *Z. Tech. Phys.* **1931**, *12*, 593–601.
- (43) Seah, M. P.; Gilmore, I. S.; Beamson, G. *Surf. Interface Anal.* **1998**, *26*, 642–649.
- (44) Maeda, K.; Shimodaira, Y.; Lee, B.; Teramura, K.; Lu, D.; Kobayashi, H.; Domen, K. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18264–18270.
- (45) (a) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
(b) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
(c) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (46) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

Conclusion générale

Les travaux développés dans cette thèse ont clairement mis en évidence que les propriétés optiques intrinsèques des POMs peuvent être efficacement mises à profit pour développer de nouveaux matériaux inorganiques ou hybrides organique-inorganique photoactivables.

En particulier, dans le chapitre II, nous avons mis en évidence pour la toute première fois que des systèmes hybrides à base de polyoxométallates (POMs) et de cations sulfonium (Sulf) peuvent développer de très bonnes propriétés photochromiques, à l'état solide en conditions ambiantes. Le composé $\text{Rb}_{0,75}(\text{NH}_4)_{5,25}[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_2\text{O}(\text{O}_3\text{PC}(\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2)\text{OPO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ déjà reporté dans la littérature pour ses propriétés anti-cancéreuses développe des propriétés photochromiques intéressantes. Simultanément, nous avons synthétisé et caractérisé un nouvel assemblage supramoléculaire $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, qui est un bon matériau modèle permettant de valider sans ambiguïté le rôle actif des cations sulfonium dans le processus de photochromisme. Les propriétés optiques des deux matériaux avant et après irradiation UV ont été étudiées par spectroscopie de réflexion diffuse. La quantification de leur cinétique de coloration a été établie à l'aide d'un modèle cinétique de coloration faisant intervenir la photo-réduction de cations Mo^{6+} en Mo^{5+} et adapté aux systèmes POM/Sulf. Par ailleurs, des expériences spectroscopiques RPE confirment la formation de centres métalliques photo-réduits (Mo^{6+} en Mo^{5+}). Un nouveau mécanisme de photochromisme a été proposé, dans lequel la photo-réduction du POM est associée à un transfert électronique direct, de la paire libre de l'atome de soufre du sulfonium vers les POMs. Ce nouveau modèle de photochromisme représente une rupture avec les précédents travaux (thèses de V. Coué et M. Collet) consacrés aux matériaux photochromes à base de polyoxométallates et de cations organoammonium (COAs), puisque le photochromisme des systèmes POM/Sulf ne fait pas intervenir de transfert d'atome d'hydrogène entre les composantes organiques et inorganiques. Il permet donc de s'affranchir de l'établissement de réseau de liaison H à l'interface organique-inorganique, difficilement prédictible dans les systèmes POMs/COAs. Ces deux matériaux sont les premiers membres d'une nouvelle famille de matériaux photochromes hybrides à l'état solide. Cette étude

pourrait ouvrir la voie à de nouveaux matériaux photochromes POM/Sulf car il reste à identifier l'influence de la nature des POMs (topologie, nucléarité) et des cations sulfonium (longueur des chaînes alkyles) sur les performances photochromiques.

Le troisième chapitre démontre l'efficacité de la stratégie de couplage des POMs avec des molécules photoactives pour générer de nouveaux matériaux photoactivables aux propriétés optiques modulables.

Dans la première partie, nous rapportons la synthèse et la caractérisation de sept nouveaux assemblages supramoléculaires photosensibles couplant un spiropyrane cationique (SP^+) et des POMs. Ces systèmes hybrides diffèrent par la nature du POM, le rapport SP/POM et les molécules de solvant cristallisées. Sous irradiation UV, les sept matériaux présentent des propriétés photochromes réversibles améliorées par rapport au composé $(SP)_3[PMo_{12}O_{40}]$, seul assemblage POM/ SP^+ précédemment rapporté dans la littérature. Les propriétés optiques des matériaux dépendent fortement de la nature du POM et du design des réseaux hybrides supramoléculaires. En particulier, la couleur initiale des assemblages POMs/ SP^+ varie fortement dans la série et dépend d'un transfert de charge intermoléculaire (CT) de faible énergie, entre l'orbitale HOMO du SP donneur et la bande de conduction du POM accepteur. L'énergie du CT peut être adaptée en jouant soit sur la transition de transfert de charge du ligand au métal (TCLM) intrinsèque au POM, soit sur le positionnement des cations SP^+ vis-à-vis des POMs afin de limiter son effet délétère sur les contrastes de photo-coloration. Par ailleurs, les cinétiques de coloration des sept matériaux ont été quantifiées, révélant que l'efficacité de la photo-commutation du SP^+ dépend fortement de la composition et des réseaux hybrides. Enfin, les deux systèmes les plus performants de cette série sont $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2CH_3CN$ et $(SP)_3(NH_4)[Mo_8O_{26}]$. Ils présentent des contrastes de coloration très élevés, les vitesses de changement de couleur sont remarquables et une très bonne cyclabilité, ce sont également des systèmes quasi- bistables à la température ambiante, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour le stockage optique de l'information 3D. Il faudrait donc pouvoir les mettre en forme (films minces) sans altérer leurs propriétés optiques.

Dans la seconde partie de ce chapitre, des dérivés spiropyrane et spironaphthoxazine neutres ont été greffés sur le polyanion $[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNR\}_x]^{3-}$ avec $x = 1$ ou 2 , par couplage peptidique, à l'Institut Lavoisier de Versailles. Cinq composés ont été isolés et les propriétés photochromes à l'état solide ont été étudiées et les cinétiques de changement de

couleur ont été quantifiées. Nous avons ainsi remarqué que les couleurs ainsi que les vitesses de changement de couleur sont modulables à façon. De plus, il a été observé qu'il est possible de greffer une ou deux molécules photoactive (dérivé spiro) sur chaque côté de ce polyanion. Il a été possible d'isoler de la sorte deux matériaux présentant des caractéristiques bien différentes tels que le composé photochrome $\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SN})_2$ fortement réversible, ainsi que le système photochrome $\text{MnMo}_6\text{O}_{18}(\text{SP})_2$ bistable.

Dans la dernière partie du chapitre, des entités spiropyranes ont été greffés sur des dérivés Keggin au tungstate à travers un couplage de Sonogashira, à l'Institut Lavoisier de Versailles. Trois matériaux hybrides ont été isolés et différents de par la nature du polyoxotungstate (POT), la nature de la molécule organique ainsi que le nombre de molécules organiques greffées. Leurs propriétés optiques à l'état solide ont été étudiées et les cinétiques de changement de couleur ont été quantifiées. Seuls les matériaux $(\text{TBA})_4[\text{KSn}(\text{SP})]$ et $(\text{TBA})_4[\text{KSi}(\text{SP})_2]$ présentent un photochromisme efficace, avec un très bon contraste de photo-coloration.

La stratégie de greffage de dérivés spiro neutres sur des POMs est extrêmement prometteuse car elle permet de développer des matériaux photochromes à l'état solide et à température ambiante à partir de dérivés spiro qui initialement ne présentent pas de propriétés photochromiques à l'état solide.

Dans le dernier chapitre, la photo-génération de paires excitoniques dans les POMs a été efficacement mise à profit pour développer de nouveaux photocatalyseurs plasmoniques. Nous avons développé une nouvelle méthode de photo-déposition alternative « tout solide » pour la formation de nanostructures hybrides $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à partir d'un précurseur $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ photo-activable. Dans un premier temps, des nanofils du matériau $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été synthétisés par chimie douce à pression atmosphérique, à partir d'un polyoxométallate lamellaire hybride organique-inorganique. Ces nanofils présentent des diamètres compris entre 20 et 50 nm, ce qui est beaucoup plus petit que ceux de molybdate d'argent couramment élaborés en conditions hydrothermales. Puis, la nanostructure $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est facilement générée in-situ, en exposant le $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à une irradiation UV à 254 nm. La formation de l'hétérostructure a été mise en évidence par des techniques d'analyses complémentaires (MET, EELS, XPS, Auger, UV-vis). Un nouveau mécanisme de formation de la nanostructure hybride a été proposé. La photo-réduction des

cations Ag^+ en Ag^0 est couplée à celle des cations Mo^{6+} en Mo^{5+} , simultanément à l'oxydation des molécules d'eau de cristallisation. Cette méthode originale de photo-déposition pourrait être transposable à d'autres polyoxométallates d'argent pour obtenir de nouvelles nanostructures $\text{Ag}@\text{oxydes}$ métalliques semi-conducteurs. Les activités photocatalytiques de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiées à travers la photo-dégradation de la rhodamine B en solution aqueuse. Ces activités photocatalytiques ont été comparées à celle du TiO_2 dopé azote N-P25 utilisé comme référence. Les résultats ont montré que le nanocomposite $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un photocatalyseur plasmonique efficace sous lumière visible. Là encore, notre étude pourrait ouvrir la voie à de nouveaux photocatalyseurs plasmoniques. Notamment, nous essayons actuellement d'étendre cette approche à d'autres polyoxométallates d'argent afin de confirmer le mécanisme proposé et d'étudier l'influence de la nature du polyoxométallate sur les propriétés photocatalytiques des hétérostructures.

Annexes

Appareillages	241
Synthèses	245
Données cristallographiques de $(Me_3S)_4[Mo_8O_{26}]$ et $(HDEA)_2(NH_4)_2[Mo_8O_{26}]$	253
Données cristallographiques de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SP)]$	254
Données cristallographiques de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)(SP)]$	255
Données cristallographiques de $(TBA)_3[MnMo_6O_{18}(SN)_2]$	256
Coordonnées atomiques fractionnées, paramètres de déplacement isotropiques (Å^2) de $Ag_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$	257

Appareillages :

Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre : Les matériaux pulvérulents purs ont été caractérisés à température ambiante par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Bruker « D8 Advance » avec la géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un monochromateur en germanium Ge (111), d'une anode de cuivre (radiation CuK-L3, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LynxEye PSD. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 5 à 90° (2 θ), avec un pas de 0,017° (2 θ) et un temps d'intégration de 1,4s.

Spectroscopie infrarouge (IR) : Les spectres FT-IR ont été enregistrés dans la gamme 4000-400 cm^{-1} sur un BRUKER Vertex, et à l'aide du logiciel OPUS.

Spectroscopie Raman : Les spectres FT-Raman ont été recueillis à température ambiante sous une excitation à la longueur d'onde 1064 nm (laser Nd-YAG) à l'aide d'un spectrophotomètre FT-Raman Bruker RFS 100. La puissance du laser est modulée entre 100 et 340 mW pour éviter toute dégradation des matériaux. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme -100-3500 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 100 scans.

Analyses thermogravimétriques : Les calorimétries différentielles à balayage (DSC) et les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été mesurées avec le SETARAM TG-DSC 111 sous flux d'argon entre 20 et 800 °C, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 °C.min⁻¹.

Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller) : Les mesures BET ont été obtenues à l'aide du Micrometrics ASAP 2010.

Microscopie Electronique à Balayage (MEB) : Les morphologies des poudres ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6400F. Les échantillons ont été préparés par pulvérisation d'une petite quantité de poudre sur un scotch carbone collé sur un porte-échantillon en étain.

Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis : Les spectres de réflexion diffuse ont été obtenus à température ambiante sur un échantillon finement broyé avec un spectrophotomètre Varian Cary 5G équipé d'une sphère d'intégration de 60 mm de diamètre. La réflexion diffuse des matériaux est mesurée entre 250 et 1500 nm (entre 5,00 et 0,83 eV) avec un pas de 2 nm. La référence (100% de réflexion, blanc) a été mesurée à l'aide d'une poudre de Halon (provenant de Varian). Les spectres de réflexion diffuse ont été traités par transformation de Kubelka-Munk afin d'obtenir des spectres d'absorption correspondants, et par conséquent, afin de localiser les seuils d'absorption. Les échantillons ont été irradiés avec une lampe UV Fisher Bioblock labosi ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ ou 365 nm, P = 6W).

Microscopie Electronique à Transmission (MET) et Spectroscopie Electronique de Perte d'Energie (EELS) : Les micrographies MET des échantillons ont été obtenues à l'aide du Hitachi HF 2000 (Field Emission Gun, 100 KV) avec un diamètre de sonde d'environ 7 nm. L'irradiation UV des échantillons a été réalisée *ex-situ* en positionnant directement le porte-échantillon MET sous une lampe UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm, P = 6W) pendant 4 h, afin d'assurer l'irradiation complète de la partie sondée. Les micrographies des échantillons avant et après irradiation UV ont été enregistrées à froid, à température de l'azote liquide (environ -170°C). Les spectres EELS des échantillons ont été enregistrés sur un spectromètre Gatan 666 parallel, modifié et équipé d'une caméra CCD et d'une commande Digipeels. La résolution en énergie est de 1,5 eV (étant donné la largeur du pic de perte zéro à mi-hauteur) avec une dispersion de 0,2 eV/pixel. Les angles de convergence et de collecte sont respectivement de 1,4 et 18,2 mrad. Tous les spectres ont été corrigés du décompte noir et du gain.

Spectroscopies XPS et Auger : Les spectres de photoémission de rayons X ont été obtenus sur un spectromètre Kratos AXIS Ultra utilisant une source de rayons X monochromatique Al K α (1486,6 eV). La puissance de la source de rayons X est de 150 W. La pression de base dans la chambre d'analyse est de 10⁻⁸ Pa et la zone analysée est de 700×300 μm^2 . Pour tous les spectres, l'analyseur hémisphérique a été utilisé dans le mode d'énergie d'analyseur constant (CAE). La gamme d'énergie est de 40 eV pour les spectres étroits et la bande de valence (BV). L'échelle d'énergie a été calibrée à partir des pics Au 4f_{7/2} à 83,97 eV et Cu 2p_{3/2} à 932,63 eV mesurés à partir de films Au et Cu nettoyés par pulvérisation. La résolution d'énergie globale est déterminée à partir du niveau de Fermi d'une

référence. Les échantillons sont broyés et pressés en pastilles de 6 mm de diamètre et montés sur du scotch carbone collé à un porte-échantillon en aluminium et sont rapidement transférés de la boîte à gants vers le spectromètre XPS. La neutralisation des charges induit une polarisation de surface d'environ $+2,2 \pm 0,3$ V. Les pics C 1s et O 1s sont également mesurés afin de vérifier la propreté des échantillons. La contribution de la contamination de l'échantillon est très faible et son impact sur le changement de forme de la bande de valence peut être négligé. L'échelle de l'énergie est calibrée en utilisant la position du pic C 1s (284,6 eV). L'énergie de liaison se réfère au niveau de Fermi (E_F) à BE = 0 eV.

Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) : Le spectre de résonance paramagnétique électronique en bande X est enregistré à 100 K avec un spectromètre Bruker EMX équipé d'une cavité Bruker ER-4192 ST et un ER-4131 VT, avec les paramètres suivants: puissance des micro-ondes de 0,1 mW, modulation d'amplitude 3 G, modulation de fréquence de 100 kHz.

Analyses élémentaires : Les analyses élémentaires des solides sont effectuées par le « Service de microanalyses ICSN CNRS », à Gif sur Yvette (France).

Détermination de la structure : La collecte de l'intensité des données sur les composés est réalisée à 296 K à l'aide d'un diffractomètre Bruker Nonius X8 APEX 2 équipé d'un détecteur bidimensionnel CCD utilisant la radiation monochromatique Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å). Les corrections d'absorption sont basées sur des réflexions multiples et d'équivalence de symétrie pour l'ensemble des données à l'aide du programme SADABS basé sur la méthode de Blessing. Les structures sont résolues par des méthodes directes et affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme informatique SHELX-TL. Les atomes d'hydrogène sont théoriquement localisés en prenant compte de la conformation des atomes porteurs. Les cristaux sont collés à l'extrémité de capillaires Lindemann à l'aide d'une colle sans solvant. Concernant les cristaux, les intensités de diffraction sont enregistrées à 293 K sur un diffractomètre Bruker-Nonius KappaCCD équipé d'un détecteur utilisant la radiation monochromatique graphite MoK-L_{2,3} (0,71073 Å), en utilisant les stratégies de balayage φ et ω . Les structures sont initialement résolues par les méthodes directes Sir2004, complétées puis affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme informatique Jana2006, et enfin dessinées avec le programme Diamond. Les données cristallographiques

supplémentaires sont données dans la suite des annexes peuvent être obtenues gratuitement via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (ou à partir du Centre de Données Cristallographiques de Cambridge, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, Royaume-Uni, Fax : (44) 1223-336-033, E-mail : deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Synthèses :

Synthèse de $(\text{Me}_3\text{S})(\text{NO}_3)$: Une solution de AgNO_3 (2,577 g ; 15,2 mmol) dans 120 mL de méthanol est ajoutée à une solution de $(\text{Me}_3\text{S})\text{I}$ (3,095 g ; 15,2 mmol) dans un mélange méthanol/acétonitrile (80 mL/40 mL). Le mélange est agité pendant 30 minutes à température ambiante, puis filtré pour isoler du $(\text{Me}_3\text{S})(\text{NO}_3)$ (1,905 g ; 13,7 mmol).

Synthèse de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,726 g ; 3 mmol) et $(\text{Me}_3\text{S})(\text{NO}_3)$ (0,418 g ; 3 mmol) sont dissous dans 15 mL d'eau. Le pH est ensuite ajusté à 4 avec HCl 4M, conduisant à la précipitation rapide d'un solide blanc. Le mélange a été agité pendant deux heures à température ambiante, puis filtré. La poudre est lavée avec H_2O froid et EtOH , puis séchée à l'air (rendement en Mo : 70%). Le filtrat est maintenu à température ambiante et des cristaux incolores sont isolés au bout de quelques jours.

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{S}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}$: C, 9,66 ; H, 2,43.

Trouvé : C, 9,71 ; H, 2,40.

FT-IR (cm^{-1}) :

Cations Me_3S^+ : 1425 (m), 1409 (m), 1357 (w), 1318 (w), 1117 (sh), 1055 (m).

ν (Mo—O) : 946 (vs), 913 (vs), 900 (vs), 846 (s), 707 (vs), 659 (s), 570 (m), 554 (m), 520 (m), 469 (w), 450 (w).

Synthèse de $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,47 g ; 2 mmol) est dissous dans 15 mL d'eau. Le pH est ensuite ajusté à 3,6 avec HCl 4M. La solution incolore ainsi obtenue est agitée pendant quelques minutes à température ambiante (Solution 1). Une seconde solution (Solution 2) est obtenue par dissolution de DEA (0,881 g ; 12 mmol) dans 10 mL d'eau à température ambiante, puis le pH est ajusté avec HCl 4M jusqu'à 3,6. La solution 2 est mélangée à la solution 1 sous une agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation rapide d'un solide blanc. Le mélange est agité à température ambiante pendant deux heures puis filtré. La poudre est lavée avec de H_2O froid et EtOH , puis séchée à l'air (rendement en Mo : 94%). Les cristaux sont obtenus selon la procédure suivante : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,617 g ; 0,5 mmol) est dissous dans 15 mL d'eau et le pH est ensuite

ajusté à 3,6 avec HCl 4M. La solution incolore ainsi obtenue est agitée pendant quelques minutes à température ambiante (Solution 1). Une deuxième solution (Solution 2) a été obtenue par dissolution de DEA (0,220 g ; 3 mmol) dans 10 mL d'eau à température ambiante, puis le pH est ajusté avec HCl 4M jusqu'à 3,6. La solution 2 est mélangée à la solution 1 sous agitation vigoureuse pendant deux heures, et le mélange est maintenu à température ambiante. Des cristaux incolores sont isolés au bout de quelques jours.

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{N}_4\text{C}_8\text{H}_{32}$: C, 7,02 ; H, 2,36 ; N, 4,10.

Trouvé : C, 7,06 ; H, 2,39 ; N, 4,05.

FT-IR (cm^{-1}) :

Cations HDEA⁺ : 1475 (w), 1442 (m), 1201 (sh), 1157 (sh), 1063 (w), 1044 (w).

Cations NH₄⁺ : 1409 (s).

ν (Mo—O) : 955 (vs), 943 (s), 918 (s), 902 (vs), 843 (s), 711 (s), 665 (s), 572 (w), 557 (m), 527 (m), 476 (w), 447 (w).

Synthèse de $(\text{SP})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$) : $(\text{NBu}_4)_4[\alpha\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]$ (0,300 g ; 0,23 mmol) est dissous dans 10 mL d'acétonitrile (Solution 1). La solution 1 incolore est agitée pendant quelques minutes à température ambiante. Une seconde solution (Solution 2) est obtenue par dissolution de SPNO₃ (0,206 g ; 0,93 mmol) dans 6 mL d'acétonitrile à température ambiante. La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1 sous agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide jaune-brun de $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Le mélange est agité à 50 °C pendant deux heures, maintenu à température ambiante puis filtré. La poudre est lavée avec CH₃CN et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 80 %). Des monocristaux de $\text{SP}_4\text{Mo}_8 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ sont obtenus au bout de quelques jours par diffusion lente d'éthanol dans le filtrat à température ambiante.

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{Mo}_8\text{O}_{30}\text{N}_{10}\text{C}_{84}\text{H}_{98}$: C, 40,43 ; H, 3,96 ; N, 5,61.

Trouvé : C, 40,22 ; H, 3,94 ; N, 5,64.

FT-IR (cm^{-1}) :

CH₃CN : 2282 (w), 2245 (w).

Cations SP^+ : 1608 (m), 1487 (s), 1458 (m), 1433 (w), 1384 (sh), 1364 (w), 1298 (s), 1251 (sh), 1238 (sh), 1194 (w), 1159 (w), 1113 (w), 1059 (m), 1026 (m).

ν (Mo=O, Mo—O—Mo) : 945 (vs), 914 (vs), 906 (s), 848 (m), 833 (m), 808 (w), 785 (w), 746 (m), 723 (s), 709 (s), 664 (m), 572 (sh), 555 (w), 520 (w), 474 (w), 455 (w).

Synthèse de $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2DMF$ ($SP_4Mo_8 \cdot DMF$) : $(NBu_4)_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ (0,300 g ; 0,23 mmol) est dissous dans 10 mL de DMF (Solution 1). La solution 1 incolore est agitée pendant quelques minutes à température ambiante. Une seconde solution (Solution 2) est obtenue par dissolution de $SPNO_3$ (0,206 g ; 0,93 mmol) dans 6 mL de DMF à température ambiante. La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1 sous agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide jaune-brun de $SP_4Mo_8 \cdot DMF$. Le mélange est agité à 50 °C pendant deux heures, maintenu à température ambiante puis filtré. La poudre est lavée avec DMF et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 78 %). Des monocristaux de $SP_4Mo_8 \cdot DMF$ sont obtenus au bout de quelques jours par diffusion lente d'éthanol dans le filtrat à température ambiante.

Analyse élémentaire :

Calculé pour $Mo_8O_{32}N_{10}C_{86}H_{106}$: C, 40,36 ; H, 4,17 ; N, 5,47.

Trouvé : C, 40,41 ; H, 4,16 ; N, 5,42.

FT-IR (cm^{-1}) :

DMF : 1670 (s), 1093 (w).

Cations SP^+ : 1605 (m), 1485 (s), 1462 (m), 1439 (w), 1385 (w), 1362 (w), 1290 (s), 1250 (w), 1192 (w), 1157 (w), 1111 (w), 1057 (m), 1026 (m).

ν (Mo=O, Mo—O—Mo) : 941 (vs), 912 (vs), 903 (vs), 847 (m), 829 (s), 806 (m), 785 (m), 742 (m), 717 (s), 706 (s), 660 (m), 571 (sh), 550 (w), 519 (w), 472 (w), 451 (w).

Synthèse de $(SP)_4[Mo_8O_{26}] \cdot 2DMSO$ ($SP_4Mo_8 \cdot DMSO$) : $(NBu_4)_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ (0,300 g ; 0,23 mmol) est dissous dans 10 mL de DMSO (Solution 1). La solution 1 incolore est agitée pendant quelques minutes à température ambiante. Une seconde solution (Solution 2) est obtenue par dissolution du $SPNO_3$ (0,206 g ; 0,93 mmol) dans 8 mL de DMSO à température ambiante. La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1, puis le mélange résultant rouge-orangé est agité à 50 °C pendant une heure, maintenu à température ambiante puis

filtré. Des monocristaux de $\text{SP}_4\text{Mo}_8\cdot\text{DMSO}$ sont obtenus au bout de quelques jours par diffusion lente d'éthanol dans la solution à température ambiante (rendement en Mo : 72 %).

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{Mo}_8\text{O}_{32}\text{S}_2\text{N}_8\text{C}_{84}\text{H}_{104}$: C, 39,27 ; H, 4,08 ; N, 4,36.

Trouvé : C, 39,22 ; H, 4,02 ; N, 4,31.

FT-IR (cm^{-1}) :

Cations SP^+ : 1607 (m), 1487 (s), 1463 (m), 1433 (w), 1387 (w), 1364 (w), 1296 (s), 1252 (w), 1194 (w), 1163 (w), 1113 (w), 1059 (m), 1026 (m).

ν (Mo=O, Mo—O—Mo) : 945 (vs), 914 (vs), 907 (vs), 847 (m), 833 (s), 806 (m), 787 (m), 748 (m), 721 (s), 710 (s), 667 (m), 575 (sh), 554 (w), 523 (w), 476 (w), 453 (w).

Synthèse de $(\text{SP})_3(\text{NH}_4)[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{SP}_3\text{Mo}_8]$: SPNO_3 (0,208 g ; 0,56 mmol) est dissous dans 10 mL d'acétonitrile. $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,115 g ; 0,093 mmol) est ajouté et le mélange est agité à température ambiante. 6 mL d'eau sont ajoutés sous agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide jaune-brun de SP_3Mo_8 . Le mélange est agité pendant deux heures, puis filtré. La poudre est lavée avec CH_3CN , EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 72 %).

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{Mo}_8\text{O}_{29}\text{N}_7\text{C}_{60}\text{H}_{73}$: C, 33,93 ; H, 3,46 ; N, 4,62.

Trouvé : C, 33,74 ; H, 3,43 ; N, 4,56.

FT-IR (cm^{-1}) :

Cations NH_4^+ : 3226 (w), 1404 (w).

Cations SP^+ : 1610 (m), 1487 (s), 1471 (m), 1461 (m), 1438 (w), 1385 (sh), 1365 (w), 1307 (s), 1253 (sh), 1236 (sh), 1201 (w), 1164 (w), 1147 (w), 1109 (w), 1060 (m), 1024 (m).

ν (Mo=O, Mo—O—Mo) : 939 (vs), 912 (vs), 906 (s), 844 (m), 833 (m), 804 (w), 785 (w), 746 (m), 734 (s), 721 (s), 665 (m), 574 (sh), 559 (w), 524 (w), 484 (w), 451 (w).

Synthèse de $(\text{HDMA})_3[\text{FeMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{HDMA}_3\text{FeMo}_6$) : $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6,776 g ; 28 mmol) est dissous dans 50 mL d'eau, puis la solution est placée dans un bain de glace. Le pH est ensuite ajusté à 6 avec HCl 4M. $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,260 g ; 4,66 mmol) est ajouté, puis le pH est ajusté avec HCl 4 M jusqu'à 2. La solution incolore est agitée à basse

température pendant une heure et DMA·Cl (4,5 g ; 55 mmol) est ajouté, conduisant à la précipitation rapide d'un solide blanc de HDMA₃FeMo₆. Le mélange est agité pendant une heure, puis filtré. La poudre est lavée avec H₂O froid et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 93 %). Des monocristaux sont obtenus selon la procédure suivante : Na₂MoO₄·2H₂O (6,776 g ; 28 mmol) est dissous dans 60 mL d'eau, puis la solution est mise dans un bain de glace. Le pH est ensuite ajusté à 6 avec HCl 4M. FeCl₃·6H₂O (1,260 g ; 4,66 mmol) et DMA·Cl (3 g ; 37 mmol) sont ajoutés et le pH est ajusté avec HCl 4M jusqu'à 4. La solution incolore est agitée pendant trois heures, maintenue à température ambiante, puis filtrée. Des cristaux incolores de HDMA₃FeMo₆ sont isolés à partir de la solution au bout de quelques jours.

Analyse élémentaire :

Calculé pour FeMo₆O₂₅N₃C₆H₃₂ : C, 6,12 ; H, 2,74 ; N, 3,57 ; Fe, 4,74 ; Mo, 48,87.

Trouvé : C, 6,19 ; H, 2,69 ; N, 3,55 ; Fe, 4,78 ; Mo, 49,15.

FT-IR (cm⁻¹) :

H₂O : 1632 (w), 1607 (w).

Cations HDMA⁺ : 1585 (w), 1464 (m), 1418 (w), 1360 (w), 1256 (sh), 1234 (sh), 1018 (m).

v (Mo—O, Fe—O) : 947 (s), 918 (s), 905 (s), 887 (vs), 841 (m), 745 (m), 677 (s), 642 (vs), 569 (m), 542 (w), 492 (w), 440 (w).

Synthèse de (HDMA)₃[AlMo₆(OH)₆O₁₈]·H₂O (HDMA₃AlMo₆) : Na₂MoO₄·2H₂O (6,776 g ; 28 mmol) est dissous dans 50 mL d'eau. Le pH est ajusté à 6 avec HCl 4M. AlCl₃·6H₂O (1,130 g ; 4,66 mmol) est ajouté, puis le pH est ajusté avec HCl 4 M jusqu'à 3. La solution incolore est agitée à 50°C pendant une heure. DMA·Cl (4,5 g ; 55 mmol) est ensuite ajouté, conduisant à la précipitation rapide d'un solide blanc de HDMA₃AlMo₆. Le mélange est agité pendant deux heures, puis filtré. La poudre est lavée avec H₂O froid et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 94 %). Des monocristaux sont obtenus selon le mode opératoire suivant : Na₂MoO₄·2H₂O (2,420 g ; 10 mmol) est dissous dans 50 mL d'eau, puis le pH est ajusté à 6 avec HCl 4M. AlCl₃·6H₂O (0,401 g ; 1,66 mmol) est ajouté et le pH est ajusté avec HCl 4 M jusqu'à 3. DMA·Cl (1,6 g ; 19,6 mmol) est ensuite ajouté. La solution incolore est agitée pendant trois heures, maintenue à température ambiante, puis filtrée. Des

cristaux incolores de $\text{HDMA}_3\text{AlMo}_6$ sont isolés à partir de la solution au bout de quelques jours.

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{AlMo}_6\text{O}_{25}\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_{32}$: C, 6,27 ; H, 2,81 ; N, 3,66 ; Al, 2,35 ; Mo, 50,10.

Trouvé : C, 6,24 ; H, 2,77 ; N, 3,59 ; Al, 2,31 ; Mo, 49,35.

FT-IR (cm^{-1}) :

H_2O : 1636 (w), 1607 (w).

Cations HDMA^+ : 1583 (w), 1464 (m), 1416 (w), 1362 (w), 1256 (sh), 1234 (sh), 1020 (m).

ν (Mo—O, Al—O) : 951 (s), 922 (s), 908 (s), 891 (vs), 835 (m), 743 (m), 692 (s), 656 (vs), 579 (m), 548 (w), 478 (w), 459 (w), 440 (m).

Synthèse de $(\text{SP})_2(\text{H}_3\text{O})[\text{FeMo}_6(\text{OH})_6\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (SP_2FeMo_6) :

$\text{HDMA}_3\text{FeMo}_6$ (0,212 g ; 0,18 mmol) est dissous dans 15 mL d'eau acidifié à pH 2 (Solution 1). SPNO_3 (0,2 g ; 0,54 mmol) est dissous dans 10 mL d'éthanol (Solution 2). La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1, puis le pH est ajusté avec HCl 4M à 2,6, conduisant à la précipitation d'un solide jaune de SP_2FeMo_6 . Le mélange est agité à 50 °C pendant une heure, maintenu à température ambiante, puis filtré. La poudre est lavée avec H_2O et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 85 %).

Analyse élémentaire :

Calculé pour $\text{FeMo}_6\text{O}_{30}\text{N}_4\text{C}_{44}\text{H}_{69}$: C, 29,93 ; H, 3,94 ; N, 3,17 ; Fe, 3,16 ; Mo, 32,60.

Trouvé : C, 30,02 ; H, 3,98 ; N, 3,20 ; Fe, 3,12 ; Mo, 31,90.

FT-IR (cm^{-1}) :

H_2O : 1639 (w).

Cations SP^+ : 1608 (m), 1485 (s), 1469 (m), 1458 (m), 1441 (w), 1387 (w), 1362 (w), 1315 (s), 1298 (s), 1285 (w), 1253 (sh), 1203 (sh), 1190 (w), 1173 (w), 1120 (w), 1113 (w), 1061 (m), 1026 (m).

ν (Mo—O, Fe—O) : 947 (vs), 937 (vs), 922 (vs), 883 (vs), 869 (m), 829 (sh), 812 (w), 787 (sh), 758 (w), 748 (w), 714 (m), 671 (vs), 650 (m), 604 (m), 569 (w), 550 (w), 484 (sh), 432 (m).

Synthèse de $(SP)_2(H_3O)[AlMo_6(OH)_6O_{18}] \cdot H_2O \cdot 2CH_3CH_2OH$ (SP_2AlMo_6) :
HDMA₃AlMo₆ (0,208 g ; 0,18 mmol) est dissous dans 15 mL d'eau acidifié à pH 2 (Solution 1). SPNO₃ (0,2 g ; 0,54 mmol) est dissous dans 10 mL d'éthanol (Solution 2). La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1, puis le pH est ajusté avec HCl 4M à 2,6, conduisant à la précipitation d'un solide jaune de SP₂AlMo₆. Le mélange est agité à 50 °C pendant une heure, maintenu à température ambiante, puis filtré. La poudre est lavée avec H₂O, EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 60 %).

Analyse élémentaire :

Calculé pour AlMo₆O₃₀N₄C₄₄H₆₉ : C, 30,43 ; H, 4,00 ; N, 3,23 ; Al, 1,55 ; Mo, 33,15.

Trouvé : C, 30,38 ; H, 3,97 ; N, 3,29 ; Al, 1,51 ; Mo, 32,89.

FT-IR (cm⁻¹) :

H₂O : 1637 (w).

Cations SP⁺ : 1606 (m), 1485 (s), 1469 (m), 1458 (m), 1440 (w), 1386 (w), 1361 (w), 1315 (s), 1298 (s), 1280 (w), 1245 (sh), 1201 (sh), 1190 (w), 1170 (w), 1118 (w), 1110 (w), 1060 (m), 1026 (m).

v (Mo—O, Al—O) : 948 (vs), 937 (vs), 923 (vs), 889 (vs), 869 (m), 827 (sh), 812 (w), 786 (sh), 758 (w), 746 (w), 717 (m), 682 (vs), 649 (m), 615 (m), 578 (w), 540 (w), 503 (sh), 478 (sh), 445 (m).

Synthèse de $(SP)_2[Mo_6O_{19}] \cdot 0,5CH_3CN$ (SP_2Mo_6) : (NBu₄)₂[Mo₆O₁₉] (0,220 g ; 0,16 mmol) est dissous dans 10 mL d'acétonitrile (Solution 1). La solution 1, de couleur jaune pâle, est agitée pendant quelques minutes à température ambiante. Une seconde solution (Solution 2) est obtenue par dissolution de SPNO₃ (0,206 g ; 0,34 mmol) dans 8 mL d'acétonitrile à température ambiante. La solution 2 est ajoutée goutte à goutte à la solution 1 sous agitation vigoureuse, conduisant à la précipitation d'un solide brun-rouge de SP₂Mo₆. Le mélange est agité à 50 °C pendant une heure, maintenu à température ambiante, puis filtré. La poudre est ensuite lavée avec CH₃CN et EtOH, puis séchée à l'air (rendement en Mo : 60 %). Des monocristaux de SP₂Mo₆ sont obtenus au bout de quelques jours par diffusion lente d'éthanol dans le filtrat à température ambiante.

Analyse élémentaire :

Calculé pour Mo₆O₂₁N_{4,5}C₄₁H_{47,5} : C, 32,51 ; H, 3,16 ; N, 4,16.

Trouvé : C, 32,45 ; H, 3,14 ; N, 4,12.

FT-IR (cm^{-1}) :

CH_3CN : 2282 (w), 2246 (w).

Cations SP^+ : 1606 (m), 1588 (w), 1487 (s), 1472 (m), 1450 (m), 1433 (w), 1386 (w), 1363 (m), 1312 (s), 1296 (s), 1279 (sh), 1250 (sh), 1236 (sh), 1205 (sh), 1190 (w), 1168 (w), 1147 (w), 1117 (w), 1105 (w), 1072 (sh), 1057 (m), 1037 (sh), 1024 (m).

ν ($\text{Mo}=\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{O}$) : 953 (vs), 935 (w), 924 (w), 914 (w), 880 (w), 837 (m), 796 (vs), 762 (m), 706 (w), 666 (sh), 629 (sh), 602 (sh), 590 (sh), 581 (sh), 553 (sh), 524 (sh), 501 (sh), 481 (sh), 427 (m).

Synthèse de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,42 g ; 10 mmol) est dissous dans 10 mL d'eau. Après addition de $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (2,02 g ; 30 mmol), le pH est ajusté avec HCl 4 M jusqu'à 1. Le mélange est agité à température ambiante pendant quelques minutes et scellé dans un autoclave en Téflon de 30 mL (120 °C, 6 h, pression autogène). La suspension est alors filtrée pour isoler un solide blanc. La poudre est lavée avec H_2O et EtOH , puis séchée à l'air à température ambiante (rendement en Mo : 95 %).

FT-IR (cm^{-1}) :

Cations CH_3NH_3^+ : 1506 (m), 1460 (w), 1433 (w), 1386 (sh), 1049 (w).

ν ($\text{Mo}=\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) : 980 (w), 957 (s), 939 (s), 928 (s), 906 (m), 880 (m), 852 (vs), 746 (m), 702 (s), 652 (s), 569 (s), 536 (m), 472 (w), 459 (sh).

Synthèse de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: AgNO_3 (313 mg ; 1,84 mmol) est dissous dans 30 mL de HNO_3 0,1 M. Après addition de $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Mo}_7\text{O}_{22}]$ (400 mg ; 0,368 mmol), le mélange est agité à pression atmosphérique à 80 °C pendant 3 h, puis la suspension est filtrée pour isoler un solide jaune pâle. Le pH final de la solution est de 0,6. La poudre est lavée avec HNO_3 0,1 M, H_2O et EtOH , puis séchée à l'air et à température ambiante (rendement en Mo: 92%).

FT-IR (cm^{-1}) :

H_2O : 1626 (w).

ν ($\text{Mo}=\text{O}$, $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$) : 945 (s), 920 (s), 895 (vs), 864 (m), 730 (m), 650 (vs), 552 (vs), 503 (vs), 438 (m).

Données cristallographiques de $(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ et $(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$

	$(\text{Me}_3\text{S})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	$(\text{HDEA})_2(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$
Formule chimique	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{S}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36}$	$\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{16}$
M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1492,17	683,9
Symétrie cristalline	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$C2/c$	$P2_1/n$
$a ; b ; c$ (Å)	24,050(2) ; 20,886(2) ; 17,6789(16)	7,8352(5) ; 21,164(2) ; 10,0444(9)
α, β, γ (°)	90,00 ; 120,464(4), 90,00	90,00 ; 105,157(7) ; 90,00
V (Å ³)	7654,1(12)	1607,66(24)
Z	8	2
D ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	2,590	2,825
Température d'enregistrement (K)	296	296
Forme de cristal, Couleur	Bloc, Incolore	Bloc allongé, Incolore
Taille de cristal (mm^3)	$0,12 \times 0,08 \times 0,02$	$0,32 \times 0,12 \times 0,12$
Diffractomètre	CCDC area detector	Nonius CCD
Radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
μ (mm^{-1})	2,836	3,115
Conditions d'enregistrement	Scans ϕ et ω	Scans ϕ et ω
Correction d'absorption	Multi-scan (à partir des mesures de symétrie)	Méthode d'intégration de Gauss
T_{\min}	0,742	0,4434
T_{\max}	0,945	0,6884
Nombre de réflexions enregistrées	183455	51887
Nombre de réflexions indépendantes	11112	8395
Affinement sur	F^2	F^2
Nombre de réflexions indépendantes utilisées [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	6266	6264
R_{int}	0,0344	0,0339
Qualité de l'affinement GoF	1,041	1,00
$R^{[a]}$; $wR^{[b]}$ [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,0426 ; 0,0984	0,0427 ; 0,0612
$R^{[a]}$; wR (toutes réflexions) ^[b]	0,0713 ; 0,1255	0,0427 ; 0,0666
Nombre de paramètres	547	209
Traitement atome H	Contraint au site parent	Contraint au site parent
Mode de pondération	Calculé : $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1248P)^2 + 50.9975P]$, où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Calculé : $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 0.001936F_o^2]$

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

Données cristallographiques de (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SP)]

	(TBA) ₃ [MnMo ₆ O ₁₈ (SP)]
Formule chimique	MnMo ₆ O ₂₈ N ₇ C ₇₇ H ₁₄₂
M (g.mol ⁻¹)	2244,56
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	<i>P2(1)/c</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	23,5641(18) ; 32,306(3) ; 18,4078(4)
α ; β ; γ (°)	90,00 ; 100,876(3) ; 90,00
<i>V</i> (Å ³)	13761,5(17)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> (mg m ⁻³)	1,083
Température d'enregistrement (K)	200(2)
Forme de cristal, Couleur	Parallélépipède, Incolore
Taille de cristal (mm ³)	0,22 × 0,20 × 0,04
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD
Radiation	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,67
Conditions d'enregistrement	Scans ϕ et ω
Correction d'absorption	Multi-scan (à partir des mesures de symétrie)
<i>T</i> _{min}	0,8666
<i>T</i> _{max}	0,9737
θ _{max} (°)	23,09
Nombre de réflexions enregistrées	116528
Nombre de réflexions indépendantes	19085
Affinement sur	<i>F</i> ²
Nombre de réflexions indépendantes utilisées [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	8669
<i>R</i> _{int}	0,0746
<i>R</i> ; <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ; <i>S</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,1009 ; 0,2926 ; 1,019
Nombre de paramètres	456
Traitement atome H	Contraint au site parent
Mode de pondération	Calculé : $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1773P)^2 + 0.0000P]$, où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
(Δ/σ) _{max}	0,121
$\Delta\rho$ _{max} ; $\Delta\rho$ _{min} (e Å ⁻³)	1,516 ; -0,87

Données cristallographiques de (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SN)(SP)]

	MnMo₆O₁₈(SP)(SN)
Formule chimique	MnMo ₆ O ₃₀ N ₆ C ₅₃ H ₅₄
M (g.mol ⁻¹)	1885,60
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> (Å)	34,953(2) ; 23,0357(14) ; 33,652(2)
α ; β ; γ (°)	90,00 ; 104,105(3) ; 90,00
<i>V</i> (Å ³)	26278(3)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> (mg m ⁻³)	0,953
Température d'enregistrement (K)	199(2)
Forme de cristal, Couleur	Parallélépipède, Incolore
Taille de cristal (mm ³)	0,30 × 0,24 × 0,04
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD
Radiation	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	0,693
Conditions d'enregistrement	Scans ϕ et ω
Correction d'absorption	Multi-scan (à partir des mesures de symétrie)
<i>T</i> _{min}	0,8191
<i>T</i> _{max}	0,9728
θ_{\max} (°)	25,10
Nombre de réflexions enregistrées	206961
Nombre de réflexions indépendantes	23097
Affinement sur	<i>F</i> ²
Nombre de réflexions indépendantes utilisées [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	7323
<i>R</i> _{int}	0,1674
<i>R</i> ; <i>wR</i> ; <i>S</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,0857 ; 0,2228 ; 0,859
Nombre de paramètres	543
Traitement atome H	Contraint au site parent
Mode de pondération	Calculé : $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1327P)^2 + 0.0000P]$, où $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
(Δ/σ) _{max}	0,127
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1,423 ; -0,842

Données cristallographiques de (TBA)₃[MnMo₆O₁₈(SN)₂]

	MnMo₆O₁₈(SN)₂
Formule chimique	MnMo ₆ O ₂₈ N ₆ C ₅₆ H ₅₆
M (g.mol ⁻¹)	1891,65
Symétrie cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a ; b ; c (Å)	34,7751(15) ; 23,3403(10) ; 33,6814(14)
α ; β ; γ (°)	90,00 ; 103,352(2) ; 90,00
V (Å ³)	26599(2)
Z	8
D (Mg m ⁻³)	0,945
Température d'enregistrement (K)	200(2)
Diffractomètre	Bruker APEX-II CCD
Radiation	Mo Kα
μ (mm ⁻¹)	0,684
Forme de cristal, Couleur	Parallélépipède, Incolore
Taille de cristal (mm ³)	0,25 × 0,20 × 0,08
Conditions d'enregistrement	Scans φ et ω
Correction d'absorption	Multi-scan (à partir des mesures de symétrie)
T _{min}	0,8477
T _{max}	0,9473
θ _{max} (°)	25,09
Nombre de réflexions enregistrées	270897
Nombre de réflexions indépendantes	23391
Affinement sur	F ²
Nombre de réflexions indépendantes utilisées [F ² > 2σ(F ²)]	14490
R _{int}	0,0593
R ; wR ; S [F ² > 2σ(F ²)]	0,0920 ; 0,2960 ; 1,087
Nombre de paramètres	812
Traitement atome H	Contraint au site parent
Mode de pondération	Calculé : w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.1315P) ² + 373.8951P], où P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
(Δ/σ) _{max}	0,225
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	0,834 ; -0,76

Coordonnées atomiques fractionnées, paramètres de déplacement isotropiques (\AA^2) de $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atome	x	y	z	SOF	Uiso (\AA^2)
Ag1	0,5	0	0,5	1	0,0406(10)
Ag2	0,31645(19)	0,75	0,5489(3)	1	0,0300(9)
Mo1	0,39707(14)	-0,0002(2)	0,87959(18)	1	0,0117(5)
Mo2	0,4009(2)	0,75	0,1568(3)	1	0,0105(8)
O1	0,4319(8)	1,0063(17)	0,1119(12)	1	0,0083(14)
O2	0,2729(7)	0,0343(16)	0,9073(15)	1	0,0083
O3	0,4105(8)	-0,0325(15)	0,7083(13)	1	0,0083
O4	0,4034(14)	0,75	0,9295(19)	1	0,0083
O5	0,2680(11)	0,75	0,130(2)	1	0,0083
O6	0,4192(12)	0,25	0,880(2)	1	0,0083
O7	0,4385(11)	0,75	0,3095(19)	1	0,0083
O8	0,3276(13)	0,25	0,210(2)	1	0,0083
O9	0,6192(12)	-0,25	0,5305(18)	1	0,0083

Résumé

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes moléculaires anioniques de métaux de transition à haut degré d'oxydation (exclusivement Mo et W dans notre étude) et présentent une grande diversité de composition chimique, de structure et de dimensionnalité. A l'état solide, les POMs développent des propriétés optiques photo-induites remarquables qui couplent la photo-génération de paires excitoniques dans le POM à des transferts électroniques, et parfois atomiques, à l'interface POM/contre-cation. Dans cette thèse, les transferts électroniques photo-activés des POMs ont été mis à profit pour élaborer de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique photochromes à l'état solide ainsi que de nouveaux photocatalyseurs plasmoniques dans le visible. Dans la première partie de ce travail, une nouvelle famille de matériaux photochromes a été synthétisée en combinant des POMs avec des cations sulfonium. Les propriétés optiques de ces systèmes hybrides ont été caractérisées et un nouveau mécanisme de photochromisme a été proposé. Parallèlement à ces travaux, l'assemblage de POMs avec des molécules organiques elles-mêmes photo-actives (spiropyrane, spironaphtoxazine) a ouvert la voie à une seconde famille de matériaux aux propriétés photochromiques exaltées. La deuxième partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la nanostructure $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenue selon une nouvelle méthode de photo-déposition « tout solide » à partir du molybdate d'argent $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les nanofils $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ étant obtenus par une voie de synthèse inédite en conditions douces. La nanostructure $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s'avère être un photocatalyseur plasmonique efficace sous lumière visible.

Mots-clés : polyoxométallates, hybrides organiques-inorganiques, photochromisme, spiropyrane, photocatalyse, plasmon

Abstract

Polyoxometalates (POMs) are anionic molecular oxide building blocks of high oxidation state transition metals (only Mo and W in our study) and have a wide variety of chemical composition, structure and dimensionality. In the solid state, POMs develop remarkable photo-induced optical properties coupling the photo-generation of excitonic pairs in the POM with electronic, and sometimes atomic, transfers at the POM/counter-cation interface. In this thesis, the photo-activated electronic transfers of the POMs have been used to develop new photochromic organic-inorganic hybrid materials in the solid state as well as new plasmonic photocatalysts in the visible. In the first part of this work, a new family of photochromic materials was synthesized combining POMs with sulfonium cations. The optical properties of these hybrid systems have been characterized and a new mechanism of photochromism was proposed. Alongside this work, the assembly of POMs with photoactive organic molecules (spiropyran and spironaphthoxazine) constitutes a second family of materials with exalted photochromic properties. The second part of this thesis is devoted to the study of the nanostructure $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained by a new "all solid state" photo-deposition method from the silver molybdate $\text{Ag}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtained by an unprecedented route under mild conditions. The $\text{Ag}@Ag_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanostructure appears to be an efficient visible-light-driven plasmonic photocatalyst.

Keywords: polyoxometalates, organic-inorganic hybrids, photochromism, spiropyran, photocatalysis, plasmon