ILV

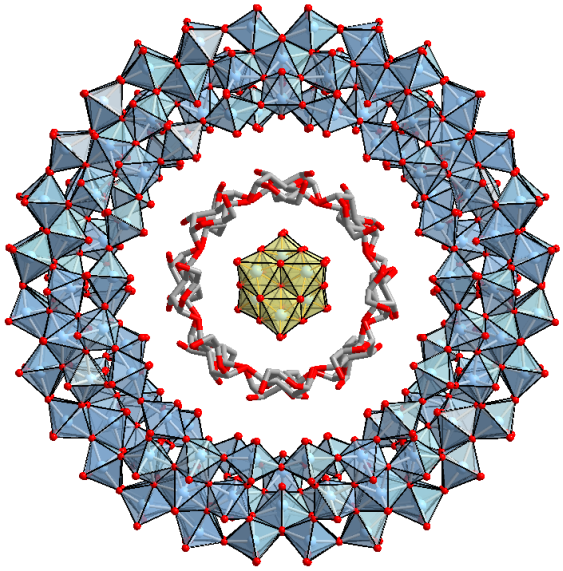
Institut Lavoisier de Versailles

# MOLÉCULES@MIM

L'activité du pôle « **Molécules** » est dominée par la thématique polyoxométallates (POMs). L'équipe conçoit ses propres méthodologies de synthèse pour la création d' objets moléculaires innovants. Il s'agit de combinaisons inédites construites sur des interactions covalentes ou supramoléculaires entre une unité POM et un fragment organique (systèmes hybrides) ou un cluster inorganique (système CLUSPOM). Les procédés de couplage relèvent d'étapes de synthèse organique, de polycondensation inorganique, de processus de coordination ou de reconnaissance supramoléculaire. Les objets moléculaires sont caractérisés par leurs propriétés intrinsèques (structurales, redox, optiques, chimiques ou biologiques) et généralement intégrés ou immobilisés dans un ensemble complexe (surface, composite, MOF, polymère) conçu pour une fonctionnalité donnée (électrocatalytique, photocatalytique, capteur spécifique, activité biologique…).

## Les POMs super-chaotropes

Depuis 2017, l'équipe MIM a mis en évidence une série de phénomènes remarquables concernant les propriétés d'agrégation des POMs en solution aqueuse. Ces résultats correspondent à une propriété générique d'hydratation des polyoxométallates en solution qui range cette catégorie d'ions moléculaires parmi les espèces super-chaotropes en référence à la classification proposée par Hofmeister. Depuis, ces résultats préliminaires ont été très largement confortés et nous avons montré comment l'expression de cette propriété pouvait être mise à profit pour contrôler les processus d'agrégation intervenant en solution.



## PUBLICATIONS RÉCENTES


J. Am. Chem. Soc. **2018**

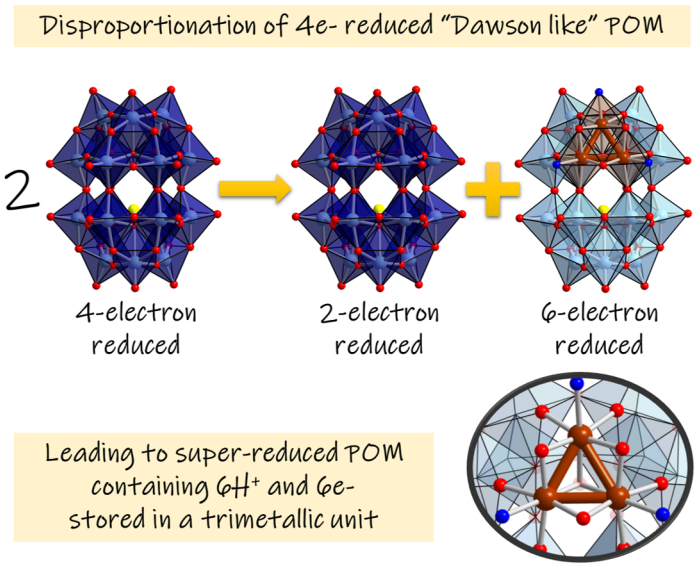
Angew. Chem. Int. Ed. **2021**

J. Am. Chem. Soc. **2022**

J. Am. Chem. Soc. **2024**


## Les POMs super-réduits

L'une des propriétés les plus remarquables des POMs est leur capacité à échanger un grand nombre d'électrons, ce qui les positionne comme des candidats idéaux pour concevoir des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. En combinant les études électroanalytiques (voltammétrie, spectro-électrochimie) et structurales (DRX/ RMN multi-noyaux/ EXAFS), notre équipe s'attache à comprendre les mécanismes de stockage/relargage massif d'électrons /protons.

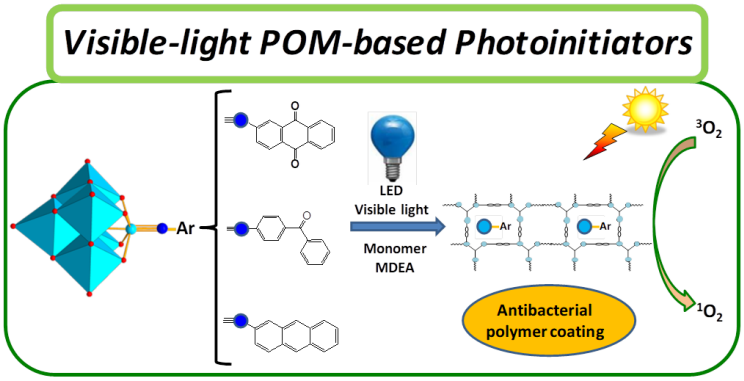


## PUBLICATIONS RÉCENTES

Angew. Chem. Int. Ed. **2023**

Inorg. Chem. **2023**

# Les POMs hybrides




L'intérêt des POMs hybrides repose sur l'association de propriétés complémentaires qui permet de créer les synergies nécessaires pour viser des fonctionnalités spécifiques comme par exemple des fonctions photochromes, antibactériennes, luminescentes, catalytiques ou polymérisantes. Par exemple, en greffant des fonctions photopolymérisantes (benzophénone, anthraquinone ou DASA) à des POMs de type Lindqvist ou Anderson, il devient alors possible d'intégrer des POMs dans des matrices polymères de façon rationnelle. Les polymères résultant de ces hybrides covalents sont étudiés pour leurs propriétés anti-bactériennes.

## PUBLICATIONS RÉCENTES

Inorg. Chem. **2018**

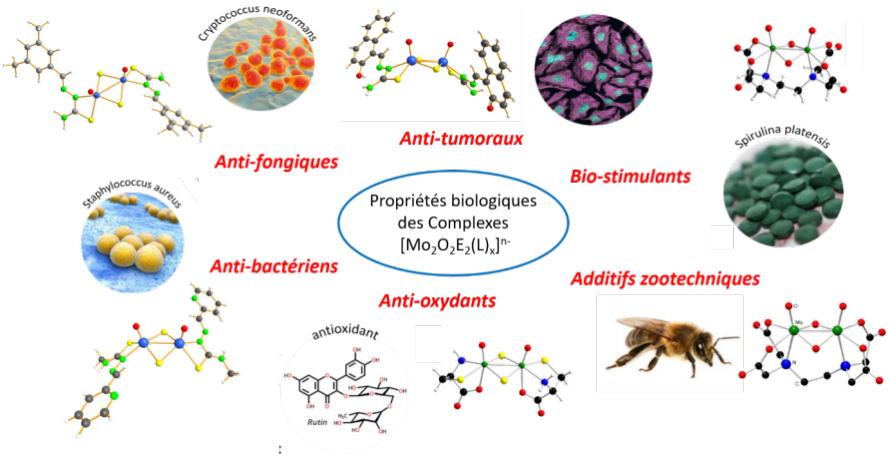
J. Mater Chem. C. **2020**

Chem. Eur. J. **2019**

Chem. Eur. J. **2021**

Macromolecules. **2023**

## Complexes métal-oxo pour la biologie : de la conception aux applications zootechniques




Présent dans plus de 50 enzymes, le molybdène est un oligo-élément essentiel en biologie. Depuis de nombreuses années, l'équipe MIM a développé une expertise dans la synthèse de systèmes supramoléculaires à base de clusters $[Mo2O2E2]^{2+}$ (E = O ou S). Récemment, nous avons pu mettre en évidence que cette entité associée à des ligands organiques de type poly(thiosemicarbazones) ou polycarboxylates (IDA, EDTA, NTA…) conduit à une large variété de complexes moléculaires dont la modularité varie selon le design du ligand et dont les propriétés antibactériennes, antifongiques, antitumorales, ou antioxydantes rivalisent avec des composés références de la littérature. Parmi ces complexes, celui associant le ligand EDTA s'est révélé particulièrement intéressant dans un domaine inattendu : l'apiculture ! Ce projet a fait l' objet de multiples soutiens financiers qui ont permis à la fois de monter en échelle TRL pour arriver à la création d'une start-up : OLIGOFEED.

### PUBLICATIONS RÉCENTES


ACS Omega 2022

J. Inorg. Biochem. 2022

Dalton Trans. **2023**

J. Inorg. Biochem. 2023


## Les POMs pour l'activation de petites molécules

De par leurs capacités à transférer concomitamment des électrons et des protons, les POMs constituent d'excellents catalyseurs pour de nombreuses réactions d'oxydation ou de réduction, en intégrant des dispositifs électro-, photo- ou électrophotocatalytiques. Nous développons des systèmes POMs à base de molybdène (V) qui sont efficaces pour la réduction du CO2. Par exemple nous avons montré que les solides résultant de

l'association d'un hétéropolyoxométallate avec le photosensibilisateur {Ru(bipy)3} sont actifs pour la photoréduction du CO2 en méthane.
L’équipe MIM développe des catalyseurs moléculaires à base de POMs renfermant des unités de sulfure de molybdène {MoxSy} pour la production d'hydrogène. Ces objets catalytiques peuvent être intégrés à des dispositifs photocatalytiques ou alors déposés sur des surfaces de silicium permettant de ce fait, la réduction des protons dans des conditions proches des conditions thermodynamiques.

## PUBLICATIONS RÉCENTES


J. Am. Chem. Soc. **2019**

Chem. Eur. J. **2021**

ACS Catal. **2022**