

Cristallisation de complexes de Fer(III) et Fer(II) et mise en évidence d'une photo-réduction par diffractométrie et analyse électrochimique

Baptiste SCHEHR, M1 CPIAM, Faculté de Chimie, Université de Strasbourg



Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Richard Welter pour son accueil chaleureux, son soutien constant et les précieux enseignements qu'il m'a prodigué tout au long de ce stage. Je remercie également sincèrement l'équipe DADR pour m'avoir accueilli au sein de son unité.

ABSTRACT : A phenomenon of photo-reduction of Iron(III) to Iron(II) could be demonstrated. Firstly, the use of the anti-solvent addition method (Diethylether) was used to crystallize two solutions of Iron(III) Chloride (exposed and not exposed to sunlight). Then, X-ray diffraction allowed us to describe the complexes present in these solutions and to confirm the reduction of the solution exposed to sunlight. In addition, a complementary electrochemical study also allowed us to prove the presence of Iron(II). Finally, a sample of soil was exposed to solar radiation and an electrochemical study was able to highlight the reduced nature of the sample: 79% of the Iron(III) atoms in the samples were reduced to Iron(II) .

Mots Clés : Photo-réduction, Anti-solvent, Iron Chloride, X-ray diffraction.

1. Introduction

La photochimie est une branche de la chimie qui étudie les phénomènes faisant intervenir la lumière. La lumière en tant que telle peut être perçue comme un apport d'énergie aux espèces y étant exposées ^[1]. Elle peut être utilisée pour différents types d'usage : dans certains cas, l'action des photons peut être assimilée à un catalyseur ^[2] (qui permet donc d'apporter de l'énergie à des réactions dont la barrière d'activation est élevée), ou peut tout simplement être essentielle au déroulement d'une réaction ^[3] ($h\nu$ faisant partie des réactifs). C'est dans le cadre de ce dernier type d'usage que nous allons étudier un phénomène encore peu documenté : la photo-réduction. En effet, les principaux articles concernant la photo-réduction sont généralement assez récents et un grand nombre de ces articles traite d'un même sujet, la photo-réduction du CO₂ ^[4]. Aussi, malgré les plus de 8000 photo-réactions existantes (listées depuis 1975) ^[5], très peu d'applications industrielles de photochimie existent. Dans notre cas, l'étude que nous menons démarre d'une simple observation : lorsqu'on laisse une solution de chlorure de Fer (III) au soleil, celle-ci devient totalement transparente et ce en un peu plus

d'une heure. Une première hypothèse pour expliquer ce phénomène est donc de penser à une réduction du Fer (III) en Fer (II) sous l'action des rayons solaires ^[6]. C'est sur cette hypothèse que nous allons baser notre travail pour la suite de l'étude. En effet, notre objectif sera d'arriver à cristalliser des complexes de Fer (III) (à partir de la solution de chlorure de Fer) ^[7] ainsi que des complexes de Fer (II) (à partir de la solution de chlorure de Fer transparente) afin de prouver la présence irréfutable d'une photo-réduction. La construction des complexes s'établira en analysant les cristaux obtenus par diffraction aux rayons X ^[8] et en traitant les données de cette analyse avec des logiciels de cristallographie adaptés ^[9]. Dans une deuxième partie, une analyse électrochimique sera réalisée sur nos échantillons afin de confirmer nos dires ^[10]. À noter que l'observation du changement de teinte de la solution avait été réalisée en présence d'un ligand (Salicyloylhydrazono Dithiolane ^[11]), ce qui avait probablement permis de favoriser le phénomène. Ici, le défi sera donc de traduire et caractériser cette réaction uniquement en utilisant du Chlorure de Fer. Cette étude pourrait permettre l'avènement de plusieurs technologies en lien avec le stockage de l'énergie solaire. Si ce phénomène est reproductible à grandes échelles et en présence

de matrices complexes (tel que la photo-réduction de terre riche en Fer (III)), des batteries à ciel ouvert pourrait voir le jour, dans un contexte toujours plus tourné vers l'utilisation d'énergies vertes et renouvelables ^[12].

2. Protocole expérimental

2.1. Appareillage

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été collectées sur un Diffractomètre Brucker Apex II fonctionnant en géométrie k et équipé d'un détecteur CCD bidimensionnel Kappa. Les structures ont été résolues par des méthodes directes avec SHELXS-97 et affiné à l'aide des méthodes des moindres carrés à matrice complète avec SHELX-2014. La correction d'absorption a été appliquée sur toutes les données. Le Molybdène a été utilisé comme source de rayons X ($Mo, K\alpha, \lambda=0,71073 \text{ \AA}$).

2.2. Principe

2.2.1. Diffraction aux rayons x

Afin de pouvoir caractériser les cristaux obtenus et en savoir plus sur les atomes et groupes d'atomes les constituant, la diffraction aux rayons X sur monocristal a été utilisée. L'exposition d'un monocristal (sous plusieurs angles) à un faisceau de rayons X produit une image constituée de tâches de diffraction. Ces tâches d'intensités variables sont le témoignage de la rencontre d'un arrangement périodique d'atomes par le faisceau. En réalité, le faisceau va être diffracté par le nuage électronique de l'atome et non par l'atome en lui-même (le noyau étant très petit). L'énergie apportée par les rayons X va être absorbée par les électrons de l'atome et réémis sans perte d'énergie, processus que l'on appelle diffusion élastique. Ce phénomène de diffraction est régi et peut être expliqué mathématiquement par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = p\lambda$$

avec d la distance interatomique, θ l'angle de Bragg (demi-angle de déviation), p l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. Voici un schéma du phénomène de diffraction afin de mieux percevoir la réalité physique de l'expérience :

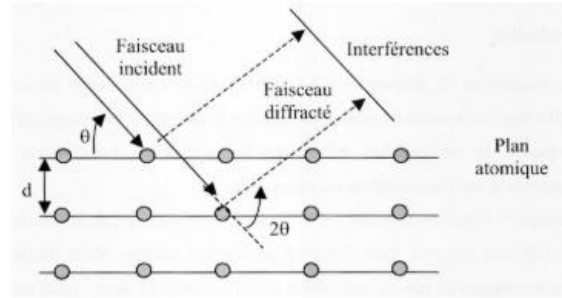


Figure 1 : Représentation du phénomène de Diffraction et de la loi de Bragg

Une précision peut être apportée quant à la faisabilité de l'expérience de diffraction. En effet, pour qu'il y ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles, c'est-à-dire tous les nœuds du réseau diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Cette condition peut s'exprimer de 3 manières différentes mais on ne rentrera pas dans les détails : La condition de Laue, la condition de Bragg et la condition d'Ewald. Une dernière condition importante afin d'observer une diffraction est que la longueur d'onde du rayonnement soit de l'ordre de grandeur des paramètres a, b, c du réseau. Dans les cristaux, ces paramètres sont de l'ordre de quelques Angström, ce qui est compatible avec la longueur d'onde des rayons X ($10^{-8} - 10^{-11} \text{ m}$). Voici un exemple de figure obtenue après diffraction d'un monocristal par des rayons X :

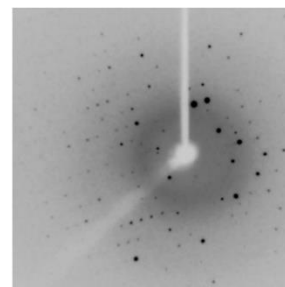


Figure 2 : Figure de diffraction à la suite d'une expérience de diffraction

Nous allons ainsi utiliser cette technique afin de résoudre différentes structures de cristaux. L'objectif de la résolution de structure est de démontrer, à l'aide de divers critères de qualité, que le modèle moléculaire proposé (défini par la nature des atomes, leurs coordonnées cristallographiques et leurs vibrations) correspond aux intensités de diffraction obtenues à partir du cristal contenant cette molécule.

2.2.2. Construction de la structure moléculaire

Afin de pouvoir construire la structure de nos cristaux, le logiciel *Olex2* a été utilisé. Il s'agit d'un logiciel de modélisation cristallographique permettant, à partir des données récoltées par le diffractomètre, de résoudre dans un premier temps la structure en question et ensuite d'affiner cette dernière afin de se rapprocher au maximum de la structure réelle. Son utilisation sera détaillée dans la partie Résultats et Discussion.

2.3. Mise en évidence du Fer (III)

Une solution de chlorure de Fer (III) à 0,108 mol/L a été préparée dans du N,N-Diméthylformamide. Cette solution a été disposée dans un tube de cristallisation. La quantité de cette solution représentait 1 cm dans le tube. Environ 5 fois plus (environ 5 cm) de Diéthylether a été ajouté goutte par goutte dans le tube. Un soin particulier a été pris afin de ne pas solubiliser la solution dans le Diéthylether. Le tube a été bouché et a été laissé à l'abri de la lumière durant 3 jours. Les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction aux rayons X.

2.4. Mise en évidence du Fer (II)

Une solution de chlorure de Fer (III) à 0,0925 mol/L a été préparée dans du N,N-Diméthylformamide. Cette solution a été exposée aux rayons solaires afin d'observer la décoloration complète de la solution. 1 cm de cette solution transparente a ensuite été placé

dans un tube de cristallisation en portant une attention particulière à ne pas la laisser au contact de l'air trop longtemps. Environ 5 cm de Diéthylether a été rajouté dans le tube goutte à goutte. Le tube de cristallisation a été bouché et a été laissé à l'abri de l'humidité pendant 3 jours. Les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction aux rayons X.

2.5. Analyse électro-chimique des composés de Fer

Une solution de chlorure de Fer (III) à 0,0953 mol/L a été préparée dans du N,N-Diméthylformamide dans un flacon à bouchon de 20mL. Cette solution a été laissée 1 demi-journée au soleil (et est devenue transparente). Cet échantillon a été disposé dans un flacon Schlenk contenant 2 cols et refermé par un septum. L'un des deux cols a été fermé et l'autre a été muni d'un ballon de baudruche. De l'Argon a été rajouté dans le flacon.

Le même montage a été réalisé pour une solution de terre (provenant de Mittelhausbergen). Une masse de 0,9062 g de terre ont été disposés dans le flacon dans 20mL de N,N-Diméthylformamide. Quelques gouttes d'HCl ont également été rajoutés. Cet échantillon a été laissé au soleil durant une demi-journée. Cette solution a ensuite été réintroduite dans un flacon de 20mL à bouchon en prenant le soin de ne retirer que la partie liquide de l'échantillon préparé initialement (présence de dépôt au fond du flacon).

Ces deux échantillons ont été analysés dans un dispositif à 3 électrodes afin de réaliser des mesures de voltammétrie.

3. Résultats et Discussions

3.1. Mise en évidence du Fer (III)

L'étape de cristallisation a été complexe pour la solution de chlorure de Fer (III). En effet, 3 méthodes de cristallisation différentes ont été testées sans réel résultat à première vue. Des cristallisations par évaporation du DMF ou encore par refroidissement (bain de glace) ont

par exemple été réalisées sans succès. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette difficulté à cristalliser cette solution. D'abord, il se peut que les conditions expérimentales n'aient pas été optimales durant la cristallisation (pression, température). De plus, la pureté du soluté (chlorure de Fer dans notre cas) peut également faire varier la qualité de la cristallisation, des impuretés pouvant affecter la formation de cristaux. Enfin, il y a tout simplement la nature du soluté en lui-même qui, du fait des différentes interactions moléculaires en son sein, peuvent faire varier la croissance des cristaux. Finalement, c'est avec l'utilisation d'anti-solvant que nous avons réussi à cristalliser cette solution et plus précisément en utilisant du Diéthylether. Le principe est simple, des cristaux vont se former en raison d'une miscibilité spécifique entre l'anti-solvant, le solvant et le soluté. En effet, l'anti-solvant est très miscible avec le DMF (notre solvant) est très peu avec le soluté. Ainsi, lors de son ajout, de moins en moins de solvant sera disponible pour solubiliser le soluté et une sursaturation va être atteinte ce qui aura pour conséquence l'apparition de cristaux. Cette étape clé a pris beaucoup de temps à être réalisée, d'une part en raison des nombreux essais réalisés pour le choix de la méthode de cristallisation mais également pour l'optimisation des quantités solutions/anti-solvant. Finalement, des cristaux de couleur brun/orange ont été obtenus :

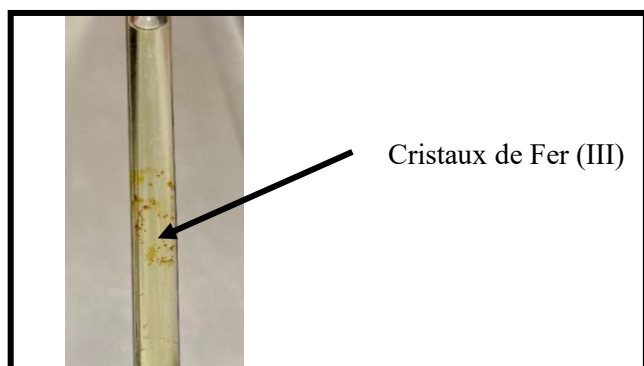


Figure 3 : Observation de cristaux de Fer(III)

Une fois ces cristaux formés, la diffraction aux rayons X a été utilisée afin de les caractériser. Les données récupérées après l'expérience sont les intensités des pics et l'angle des rayons diffractés. Les facteurs de structure Fobs sont

également obtenus et sont en lien avec les intensités des tâches observées. Ces facteurs dépendent du type d'atome (du nuage électronique traversé) mais également de la position de ces atomes. On peut les définir comme étant les amplitudes diffusées par une famille de plans réticulaires.

Avant de parler de notre objectif (la résolution de la structure), discutons brièvement du principe du traitement des données de DRX. A partir du réseau réciproque obtenu après l'expérience de diffraction, on obtient ce qu'on appelle une carte de densité électronique. Après avoir interprété cette densité, le logiciel de traitement construit un modèle atomique (x ,y ,z) en se basant sur cette distribution de densité. De nouvelles valeurs Fcalc sont trouvées. Le but est d'affiner notre structure afin d'obtenir des Fcalc très proche des Fobs. Ces fonctions représentent la distribution de la densité électronique dans le cristal et ainsi, une modélisation de la structure atomique est effectuée. Elle se manifeste par la présence de sphère d'intensités variables représentant la densité électronique en différents points de l'espace :

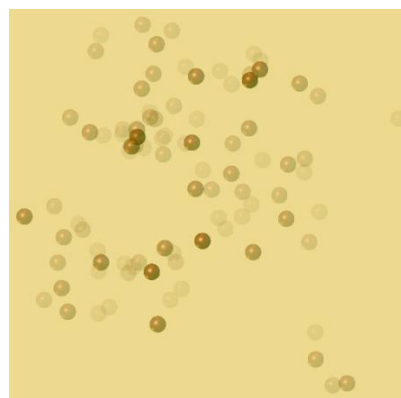


Figure 4 : Q peaks correspondant à des densités électroniques dans l'espace

La stratégie va maintenant être d'avancer pas à pas afin de se rapprocher le plus possible de la structure réelle du cristal. Au départ, et afin de pouvoir affiner la structure par la suite, nous devons faire correspondre au minimum un atome à une densité électronique. Logiquement, la densité électronique la plus élevée (sphère la plus foncée) correspondra à l'atome le plus lourd, dans notre cas le Fer. Afin de savoir si on se rapproche ou non de la bonne structure, un

indicateur essentiel est présent dans le logiciel : le facteur R. Il s'agit d'un facteur calculé lors du raffinement. C'est une mesure de l'accord entre les facteurs de structure calculés (Fcalc, à partir de notre modèle) et les facteurs de structure observés (Fobs, à partir de notre fichier hkl). L'idée ici est donc, au fil des raffinages de structure, de diminuer au maximum (<10 %) ce facteur afin de maximiser la similitude des Fcalc et des Fobs et ainsi de trouver la structure correspondant à notre composé. Il est important de préciser que les Fobs reste constant (car ils proviennent directement des données de diffraction) et que c'est bien les Fcalc qui sont modifiés à chaque affinement de structure. Il est nécessaire de préciser que le facteur R est d'une grande aide et nous permet d'avoir des informations sur notre structure mais ce n'est pas la seule indication à prendre en compte lors du raffinement. En effet, une cohérence chimique doit être présente dans la structure et c'est au chimiste d'observer si cette dernière est rationnelle ou non.

C'est ainsi que nous avons procédé à partir des données récupérées du diffractomètre. Finalement, nous obtenons un facteur R de 5,78%. Cette valeur est bonne pour le type de structure que l'on obtient. En effet, pour des structures simples, il est possible d'obtenir des valeurs inférieures à 5% mais ici, ce n'est pas le cas. La structure que l'on obtient est composé de 2 sous-complexes, ce qui rend sa résolution et son affinage plus délicat. On peut par ailleurs vérifier la justesse de notre structure en comparant les facteurs de structure observés et calculés. Comme on peut le voir sur le graphique (Figure 12), les différents points forment une droite qui se confond bien avec la droite typique $x=y$, ce qui signifie que nos facteurs sont proches et donc que notre structure est très probablement juste.

Voilà la représentation structurale du complexe de Fer trouvée :

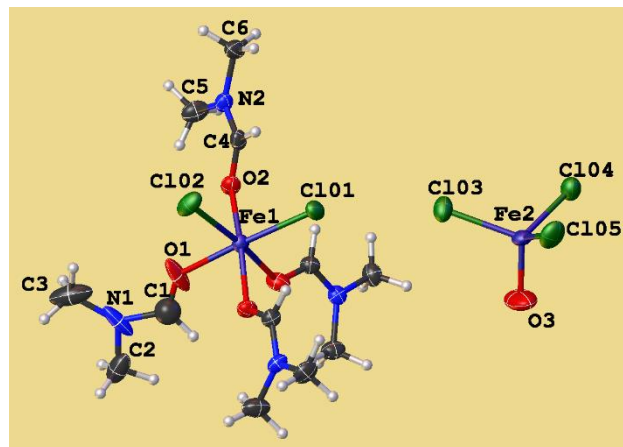


Figure 5 : Complexe de Fer(III) après résolution et affinement de la structure. Longueurs de liaisons (Å) : Fe1-O1, 2,023, O1-C1, 1,130, C1-N1, 1,417, Fe2-O3, 1,753

Empirical formula	$C_8Cl_{3.33}Fe_{1.33}N_{2.67}O_3$
Formula weight	374.074
Temperature/K	120.00
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a/Å	13.9208(8)
b/Å	12.9929(8)
c/Å	15.1209(9)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	116.046(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	2457.2(3)

Figure 6 : Informations et paramètres de la structure étudiée (« Report » dans Olex2)

On peut remarquer une structure particulière : $[FeOCl_3]$. Ce composé provient en réalité du composé $[Fe_2OCl_3]$ et est présent dans la littérature, se trouvant sous forme d'anion chargé 2-. En se reportant à la littérature, voici le composé cité (Figure 13) :

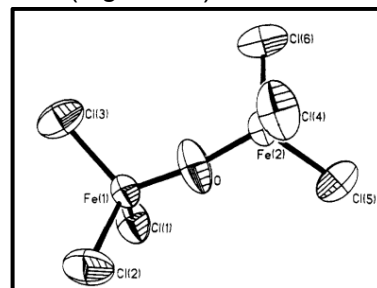


Figure 7 : Structure de l'anion $[Fe_2Cl_6O]^{2-}$ dans le cristal $[Ph_4P]^{2+}[Fe_2Cl_6O]^{2-}$.

On peut noter la similarité structurale entre ce composé et celui présent dans notre cristal. On peut également souligner les ressemblances concernant les distances et angles dans les

deux structures (Figure 14). Ce composé est présenté comme un anion comportant donc deux atomes de Fer(III) (la charge 2- expliquée par la présence de l'atome d'oxygène). Ce composé étant scindé en deux dans notre cas (pour la forme asymétrique), il comptera pour -1. On peut également remarquer la présence d'un deuxième composé comportant un Fer central. Il s'agit d'un complexe de Fer comportant deux atomes de Chlore et 4 Diméthylformamide, notre solvant. Si on émet l'hypothèse que des Fer(III) soient présents au centre de ces complexes, ce complexe compterait donc pour +1, ce qui, en tenant compte de l'anion $[\text{Fe}_2\text{OCl}_6]^{2-}$, compenserait les charges et notre structure serait ainsi neutre. Ainsi, on peut affirmer avec une bonne certitude que le composé analysé est : $[(\text{FeCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_4)]^+[\text{FeOCl}_3]^-$. On a donc la preuve ici que nous avons bien des atomes de Fer(III), ce qui n'est pas un résultat étonnant car nous avons réalisé une cristallisation à partir de Chlorure de Fer(III). On remarque également la présence des molécules de Diméthylformamide qui entoure le Fer ainsi que les deux chlorures. Ces ligands seront à surveiller dans l'analyse du prochain composé car il pourrait être à l'origine, ou du moins, des participants non négligeables de la possible réduction du Fer. Enfin, on peut spécifier que ces deux complexes chargés interagissent entre eux par des liaisons hydrogènes avec les atomes d'Oxygène et de Chlore. Nous pouvons tout de même noter que l'analyse de structure, même à partir de solution assez basique peut amener à une certaine réflexion quant à l'identification du composé.

3.2. Mise en évidence du Fer (II)

La même stratégie de cristallisation a été appliquée à la solution de Fer transparente en ajoutant le fait qu'un soin particulier a été apporté à la manipulation de cette solution qui, au contact direct de l'air, redevient jaunâtre en raison d'une réoxydation.

Voici les cristaux (blancs cette fois-ci) obtenus après cristallisation :

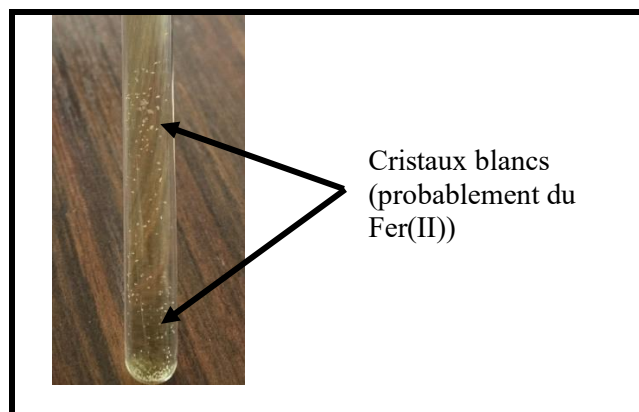


Figure 8 : Observation de potentiels cristaux de Fer(II)

Une fois les cristaux obtenus, l'expérience de diffraction a été réalisée et les données traitées. Nous avons ainsi pu affiner la structure de notre composé avec un facteur R de 5,71 %, ce qui est très correcte. Encore une fois, la comparaison entre les facteurs de structure observés et calculés est concluante (Figure 15).

Voici la structure ainsi trouvée :

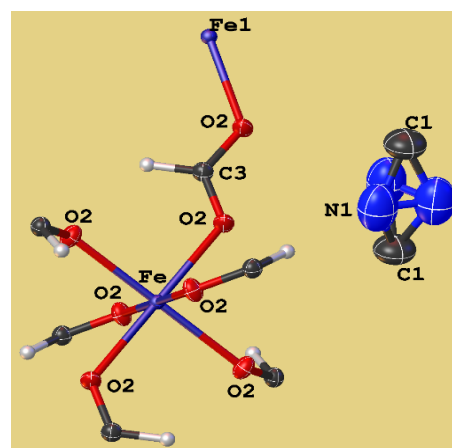


Figure 9 : Complexe de Fer(II) après résolution et affinement de la structure. Longueurs de liaisons (Å) et angles (°) typiques : Fe1-O4, 2,139, O4-C003, 1,253, C1-N, 1,446, O4-Fe1-O4, 89,3°

Empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_4\text{FeNO}$
Formula weight	137.928
Temperature/K	296.15
Crystal system	trigonal
Space group	R-3c
a/Å	8.2387(10)
b/Å	8.2387(10)
c/Å	22.437(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	120
Volume/Å ³	1318.9(3)

Figure 10 : Informations et paramètres de la structure étudiée (« Report » in Olex2)

Avant de débiter l'analyse de la structure, une extension (Mogul) présente dans le logiciel Mercury a été utilisée pour vérifier notre structure et notamment pour la comparer à une base de données existantes. Le principe est de sélectionner une liaison ou un angle dans notre structure et, à partir de la base de données CSD 5.41, le logiciel va rechercher toutes les molécules présentant cette liaison ou cet angle. C'est en fait une méthode que les chimio-informaticien utilise beaucoup : il s'agit du « packing analysis », qui étudie tous les arrangements et les interactions des molécules dans un cristal. L'utilisation de Mogul nous a ainsi permis d'effectuer une étape de vérification des atomes et groupes d'atomes présent dans notre molécule.

On peut voir d'abord la présence du Fer, ce qui est un résultat attendu. Ce Fer est entouré de six ligands identiques. Ces ligands sont en réalité des groupement (COOH⁻), appelé anion formiate. La présence de ces ligands peut s'expliquer par une transformation subie par le Diméthylformamide, notre solvant. En effet, durant l'exposition de notre échantillon aux rayons solaire, le DMF s'oxyde ^[13] et l'acide formique est un des produits de cette oxydation. Un agrégat est également présent pour chaque complexe de Fer : il s'agit d'une structure provenant du Diméthylammonium, espèce également formée lors de l'oxydation du DMF. La présence des groupements d'atomes autour du Fer est ainsi cohérente avec les différentes étapes d'obtention du cristal. Nous pouvons à présent conclure sur la nature du Fer présent dans le complexe. Pour la déterminer, le premier axe de réflexion est la somme des charges dans le complexe, qui va pouvoir nous renseigner sur l'état de charge du Fer central. Il y a 6 ligands formiate partagés, à chaque fois, par deux atomes de Fer. Un ligand compte donc pour -1/2 pour chaque Fer. On a donc une charge totale des ligands égale à -3. L'agrégat quant à lui est un cation est compte pour +1. On a donc une charge totale de -2, et le complexe étant neutre, le Fer est nécessairement chargé +2 ce qui prouve la présence de Fer (II) dans ces cristaux

transparents et donc dans la solution transparente.

Une autre preuve de sa présence peut être déterminé par comparaison avec la littérature. En effet, une structure similaire a été trouvée :

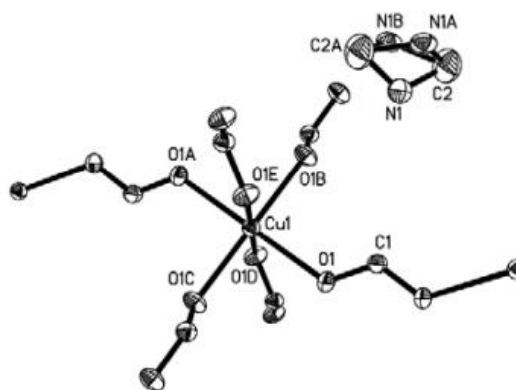


Figure 11 : C5H11CuNO6, trigonal, R-3c (no. 167), a = b = 8.1929(3) Å, c = 22.240(2) Å, V = 1292.8 Å³

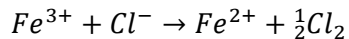
On peut remarquer la similitude entre les paramètres des deux structures (même groupe spatial, taille et volume de maille proche). On peut également noter la concordance entre la structure des agrégats des deux composés. L'unique différence est que l'atome central n'est pas du Fer mais du Cuivre. Cette structure peut aller dans le sens d'une preuve de la présence de Fer (II) dans le cristal. En effet, au centre de chaque complexe se trouve un atome de Cuivre (II), on peut donc penser qu'au centre de notre structure, il s'agisse bien d'un Fer (II). Voici un tableau récapitulatif des distances et angles typique dans les deux structures :

Tableau 1 : Comparaison des longueurs de liaisons et des angles entre notre complexe de Fer et une structure similaire

Distances/angles	Littérature (Å)	Structure de Fer
d(C—H)	0,93 – 0,96	1,01
d(Cu—O)	2,110	2,139
d(Cu—Cu)	6,009	6,05
∠(O—Cu—O)	89 - 91 °	89 - 91 °

Comme on peut le voir, les distances et angles présents dans les deux structures sont proches. Les petites différences peuvent s'expliquer par le fait que l'atome central n'est pas le même, ainsi les distances et angles étant directement liés à la distribution électronique des atomes dans la molécule, ces valeurs peuvent légèrement différer.

Discutons à présent de la réaction mise en jeu lors de la réduction. Si l'on compare la structure de Fer(III) avec la structure de Fer(II), on peut remarquer l'absence de Chlore dans la deuxième structure. On peut donc émettre l'hypothèse que les atomes de chlore font partie de la réaction et disparaissent donc une fois le Fer réduit. Une des explications les plus probable est que le couple Cl_2/Cl^- réagisse avec le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Comme on peut le voir, du dichlore se forme à la suite de la réaction. Ainsi, pour confirmer que c'est bien cette réaction qui s'établit lors de l'exposition de la solution aux rayons solaires, on pourrait par exemple vérifier qu'il y ait bien un dégagement de dichlore lors de la réduction.

3.3. Analyse électro-chimique des composés de Fer

Nos deux échantillons préparés : l'échantillon contenant la solution de chlorure de fer réduite (transparente) et un échantillon de terre (~30% de Fer(III)) également déposé au soleil et donc probablement réduit, ont été analysés. Plus précisément, des études de voltammétrie ont été effectuées. Principe ^[14] : La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électrochimique puissante et populaire couramment utilisée pour étudier les processus de réduction et d'oxydation d'espèces moléculaires. C'est pour cette raison que nous allons étudier nos échantillons et ainsi obtenir de précieuses informations quant à la réduction du Fer(III). Il est vrai qu'on aurait pu effectuer ces analyses sans réaliser de cristallisation et d'analyse par diffraction pour prouver qu'il y a bien réduction du Fer, cependant l'objet de notre étude est d'être

capable de comprendre et décrire le plus précisément possible ce phénomène. L'analyse de cristaux nous permet d'avoir une connaissance précise de la structure présente après réduction (type de ligands).

Finalement, on obtient des courbes de hautes qualités qui prouvent la présence de Fer(II) dans nos échantillons. En effet, on peut observer la courbe de voltammétrie cyclique correspondant au premier échantillon (chlorure de Fer(III) réduit) :

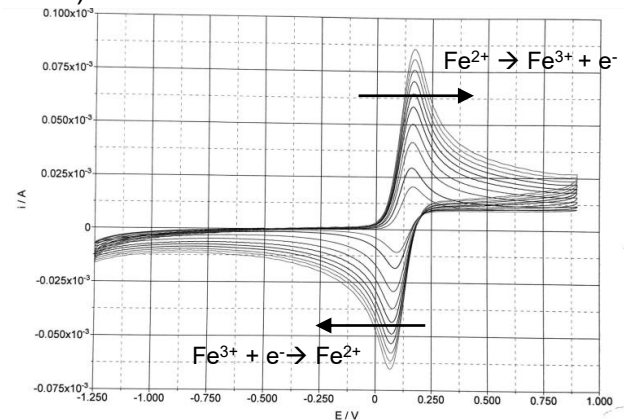


Figure 12 : Cycle voltammétrique d'une solution de chlorure de Fer(III) réduite.

Comme on peut le voir, la courbe est caractéristique d'un système réversible. Une variation de la vitesse de balayage du potentiel a été réalisée, ce qui explique la multiplicité des courbes obtenues sur le graphique ci-dessus. On peut noter la forme caractéristique d'un cycle voltammétrique correspondant au couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} . En effet, on peut observer la présence d'un pic (lorsque le potentiel augmente puis diminue) suivie d'une décroissance qui témoigne de l'appauvrissement de l'espèce au voisinage de l'électrode. On peut également noter la forme particulière de la courbe (pics resserrés) qui nous prouve que le système est rapide. Ainsi, pour l'échantillon transparent, l'étude électrochimique est en accord avec la présence de Fer(II), en notant que cela n'est pas surprenant car une décoloration de la solution avait été observée. Pour l'échantillon de terre, cela est moins évident. En effet, l'échantillon a été laissé autant de temps au soleil que le premier flacon mais aucun changement notable de couleur n'a pu être observé (certainement dû à la présence de terre). L'étude électrochimique

est donc primordiale afin d'obtenir la confirmation d'une réduction du Fer. Les mêmes analyses ont donc été réalisées sur cet échantillon et la courbe suivante a été obtenue :

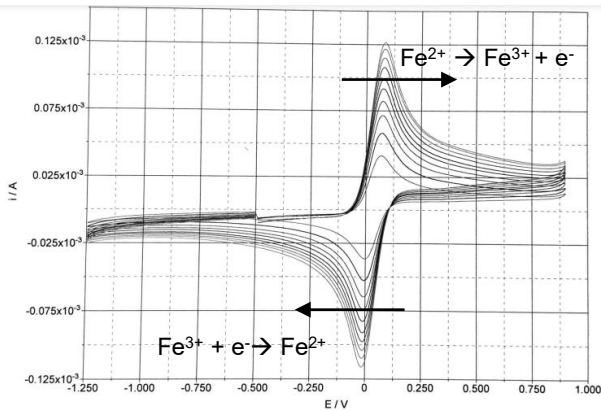


Figure 13 : Cycle voltammétrique d'un échantillon de terre riche en Fer(III) mis en solution et réduit

La première remarque que l'on peut faire est que cette courbe a à nouveau l'aspect classique des courbes voltammétriques. On peut y voir le pic correspondant à l'oxydation et le pic correspondant à la réduction. On a donc à nouveau la preuve de la présence de Fer(II) dans notre échantillon. On peut également noter la propreté de la courbe. En effet, à la vue de la matrice complexe de l'échantillon (terre pouvant ainsi contenir de nombreux éléments différents), on voit particulièrement bien la courbe correspondante au Fer, sans avoir d'agrégats quelconques. Une autre information importante apportée par l'électrochimie est que l'ensemble des Fer(III) initialement présent dans la terre n'ont pas intégralement été réduits. En effet, environ 21% des atomes de Fer dans l'échantillon de terre sont toujours des Fer(III) (Figure 16). Cela peut s'expliquer notamment par la présence de nombreux autres éléments dans la terre qui peuvent interférer lors de l'exposition de la solution aux radiations solaires. Cette présence peut en effet ralentir le processus de réduction du Fer. On pourrait éventuellement effectuer des expériences plus précises (utilisation de simulateur solaire) afin de mieux déterminer les conditions d'expositions idéales pour ce genre d'échantillon. Maintenant que nous savons qu'un échantillon de terre peut être réduit, un futur axe de réflexion serait d'être capable de cristalliser cette solution afin

d'observer le type de complexe présent dans l'échantillon et ainsi pouvoir mieux traduire ce phénomène d'autant plus que la forme complexée du Fer(III) est différente dans la terre (Fe_2O_3).

On peut conclure que ces manipulations d'électrochimie ont été très efficaces et qu'elles nous permettent d'avoir de nombreuses informations complémentaires sur le phénomène étudié. On peut également noter la qualité des courbes obtenues, qui s'approchent d'un cas d'école.

4. Applications

L'étude de l'échantillon de terre a été primordiale ici, nous donnant des informations sur la nature du Fer après exposition au soleil. Les atomes de Fer s'étant bien réduits dans l'échantillon de terre, cela nous laisse un champ large d'application. En effet, le Fer est un élément très présent sur Terre, notamment dans les sols, ce qui pourrait potentiellement être une source pour la réduction de ce dernier. On pourrait en effet imaginer des systèmes permettant d'effectuer une réduction en masse de Fer et ainsi de pouvoir stocker l'énergie solaire apportée par cette réduction tel que l'élaboration de pile photoélectrochimique. Ces piles seraient dotées d'un compartiment exclusivement réservé à la photo-réduction du Fer [5], dans notre cas.

Une autre possibilité serait de mettre au point un photo-réacteur en flux continu. Ce type de réacteur pourrait être efficace mais il demande beaucoup de réflexions car de nombreux paramètres doivent être pris en compte (débit, forme du réacteur, type de source lumineuse, problème de diffusion des photons dans le réacteur, etc). Le tout serait d'optimiser au maximum la quantité de radiation absorbée par la solution en un minimum de distance parcourue dans le réacteur.

5. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence un phénomène de photo-réduction. Par l'élaboration d'un processus de cristallisation, par la résolution et l'affinage de

structures de Fer ainsi que par des mesures électrochimiques, la photo-réduction du Fer(III) en Fer(II) a pu être décrite. Le Fer étant un élément très présent sur Terre, ce phénomène pourrait potentiellement être à l'origine du développement de pile photoélectrochimique, et ainsi permettre l'avènement de nouvelles possibilités pour le stockage de l'énergie solaire.

6. Références

[1] Liao, Y. (2022). Reversible photo control of proton chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics/PCCP*. Physical Chemistry Chemical Physics.

[2] Trivedi, P. A., Naik, J. B., & Patil, P. B. (2024). Exploring graphene and its derivatives for various applications : photocatalysis. *Chemical Papers/Chemické Zvesti*.

[3] Chen, J., Prinsloo, R., & Ni, X. (2024). A Kinetic Study of a Photo-Oxidation Reaction between α -Terpinene and Singlet Oxygen in a Novel Oscillatory Baffled Photo Reactor. *Technologies*, 12(3), 29.

[4] Hu, S., Lei, Y., Zhang, X., Zhang & Wang, D. (2024). Recent Advances in Carbon Nitride Supported Single-Atom Catalysts : Synthesis, Characterization, and Applications for CO₂ Photoreduction. *ChemCatChem*.

[5] : Kayahan, E., Jacobs, M., Braeken, L., Thomassen, L. C., Kuhn, S., Van Gerven, T., & Leblebici, M. E. (2020). Dawn of a new era in industrial photochemistry : the scale-up of micro- and mesostructured photoreactors. *Beilstein Journal Of Organic Chemistry*.

[6] Bouslimani, N., Clément, N., Toussaint, C., Hameury, Martel, D., & Welter, R. (2009). Spontaneous Reduction of High-Spin Fe(III) Complexes Supported by Benzoic Hydrazide Derivative Ligands. *European Journal Of Inorganic Chemistry*.

[7] Atkinson, R. J. (1977). *Crystal Nucleation and Growth in Hydrolysing Iron(III) Chloride Solutions*. *Clays And Clay Minerals*.

[8] Kochubey, A. Y., & Treninkov, I. A. (2021). White X-ray radiation diffraction in crystals analysis by Ewald method in determining crystal lattice angular parameters. *Vestnik Permskogo Universiteta. Seriâ, Fizika*, 1, 40-48.

[9] Kleemiss, F., Peyerimhoff, N., & Bodensteiner, M. (2024). Refinement of X-ray and electron diffraction crystal structures using analytical Fourier transforms of Slater-type atomic wavefunctions in Olex2. *Journal Of Applied Crystallography*, 57(1), 161-174.

[10] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017b). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal Of Chemical Education*, 95(2), 197-206.

[11] Bouslimani, N., Clément, N., Rogez, G., Turek, P., Bernard, M., Dagorne, S., Martel, D., Cong, H. N., & Welter, R. (2008). Synthesis and Magnetic Properties of New Mono- and Binuclear Iron Complexes with Salicyloylhydrazono Dithiolane Ligand. *Inorganic Chemistry*.

[12] Sadana, N. S., & Verma, N. S. (2024). Renewable energy. *International Journal Of Advanced Research In Science, Communication And Technology*, 112-120.

[13] Grosjean, N., Descorme, C., & Besson, M. (2010). Catalytic wet air oxidation of N,N-dimethylformamide aqueous solutions : Deactivation of TiO₂ and ZrO₂-supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis. B, Environmental*.

[14] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2017). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal Of Chemical Education*.

ANNEXE

Figure 1 : Kirsch, P. (2007). Etude et réalisation par lithographie électronique de dispositifs à ondes acoustiques de surface à structure multicouche : des filtres pour la bande X aux capteurs de liquide. ResearchGate.

Figure 2 : Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines, Christophe Aronica, Erwann Jeanneau, octobre 2009. CultureSciences Physique.

Figure 4 : Olex2 (1.5) [OlexSys Ltd.] (2004-2024). <https://www.olexsys.org/olex2/>

Figure 5 : Olex2 (1.5) [OlexSys Ltd.] (2004-2024). <https://www.olexsys.org/olex2/>

Figure 6 : Olex2 (1.5) [OlexSys Ltd.] (2004-2024). <https://www.olexsys.org/olex2/>.

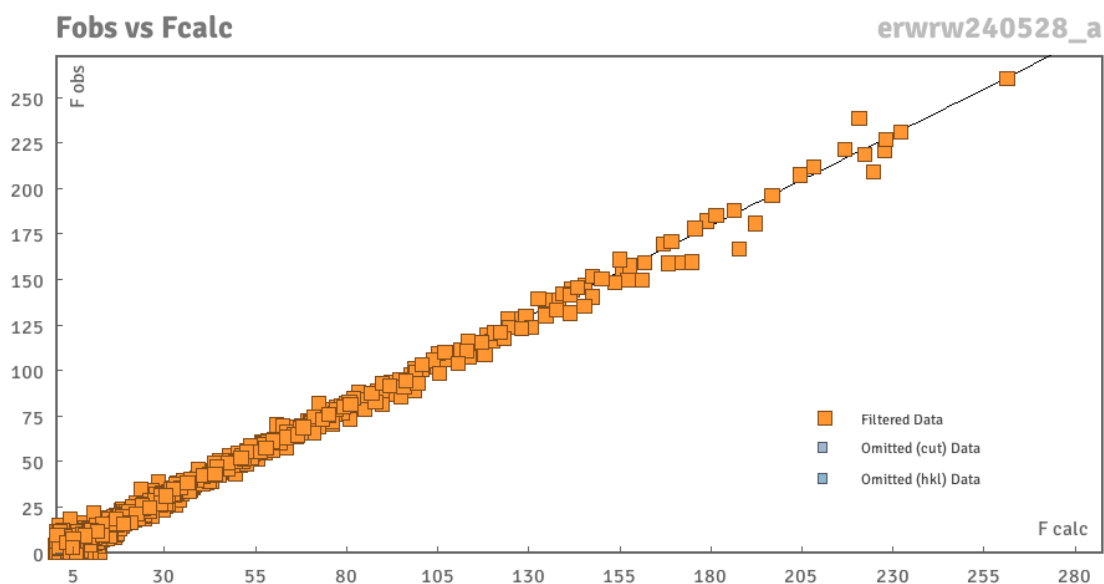
Figure 7 : Haselhorst, G., Wieghardt, K., Keller, S., & Schrader, B. (1993). The $(\mu\text{-oxo})\text{bis}[\text{trichloroferrate(III)}]$ dianion revisited. *Inorganic Chemistry*, 32(5), 520-525.

Figure 9 : Olex2 (1.5) [OlexSys Ltd.] (2004-2024). <https://www.olexsys.org/olex2/>

Figure 10 : Olex2 (1.5) [OlexSys Ltd.] (2004-2024). <https://www.olexsys.org/olex2/>

Figure 11 : Image structure similaire (avec Cuivre) : Xu, S., & Li, J. (2009). Crystal structure of catena-(dimethylammonium)tris($\mu\text{-2}$ -formato)copper(II), $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}][\text{Cu}(\text{CHO}_2)_3]$. *Zeitschrift Für Kristallographie. New Crystal Structures*/Zeitschrift Für Kristallographie. New Crystal Structures.

Figure 12 : Comparaison entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés de la structure de Fer(III) :



Facteurs de structure observés en fonction des facteurs de structure calculés

Figure 13 : Haselhorst, G., Wieghardt, K., Keller, S., & Schrader, B. (1993). The (.mu.-oxo)bis[trichloroferrate(III)] dianion revisited. *Inorganic Chemistry*, 32(5), 520-525.

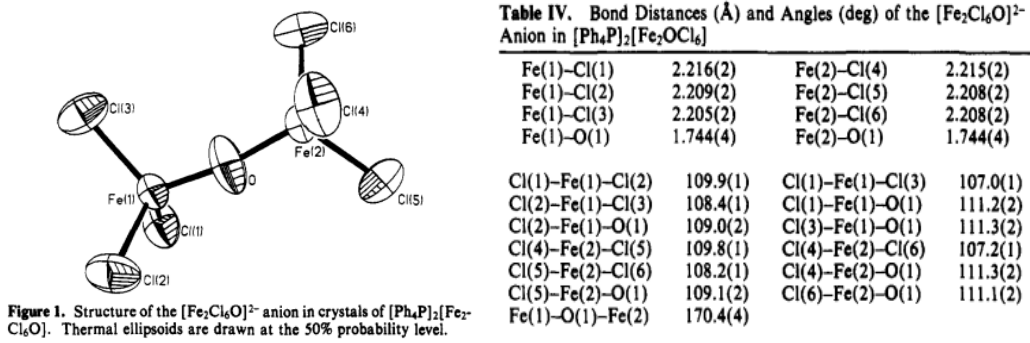


Figure 14 : Les valeurs des distances (en Å) et des angles (en °) sont les moyennes de toutes les liaisons respectives de la molécule. Pour Fe—Cl par exemple, une moyenne a été réalisée entre toutes les liaisons Fe—Cl de la molécule.

Tableau 2 : Comparaison des longueurs et angles de liaisons dans le complexe Fe₂OCl₆

	$d(\text{Fe—Cl})$	$d(\text{Fe—O})$	$\Theta(\text{Cl—Fe—O})$	$\Theta(\text{Fe—O—Fe})$
Structure Fer(II)	2,2112	1,740	109,8	168,3
Littérature	2,2102	1,744	109,05	170,4

Figure 15 : Comparaison entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés de la structure de Fer(II) :

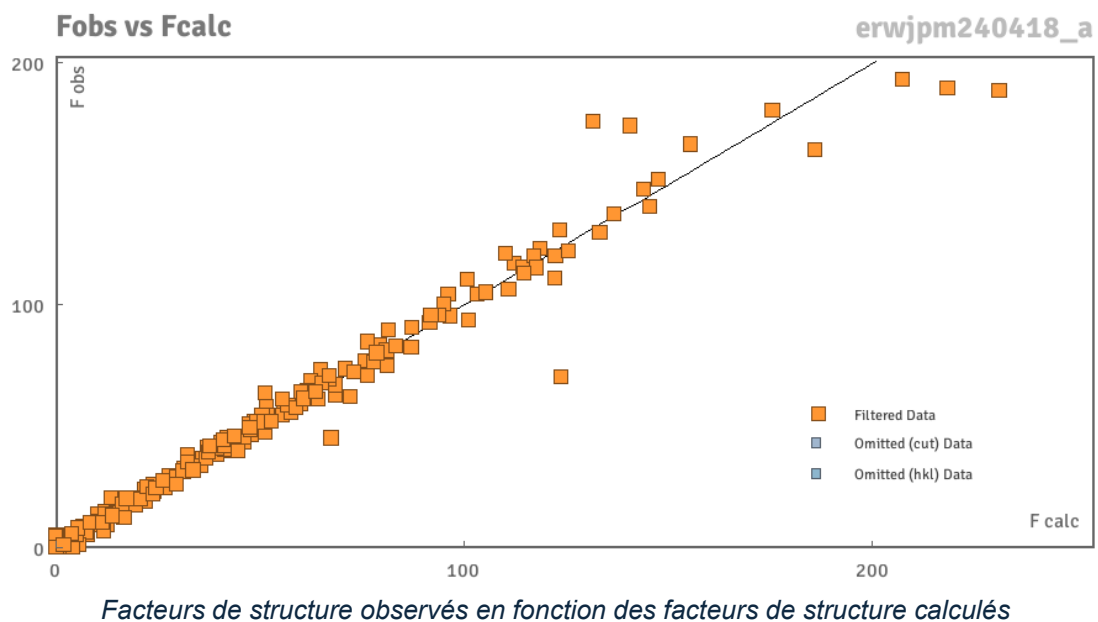
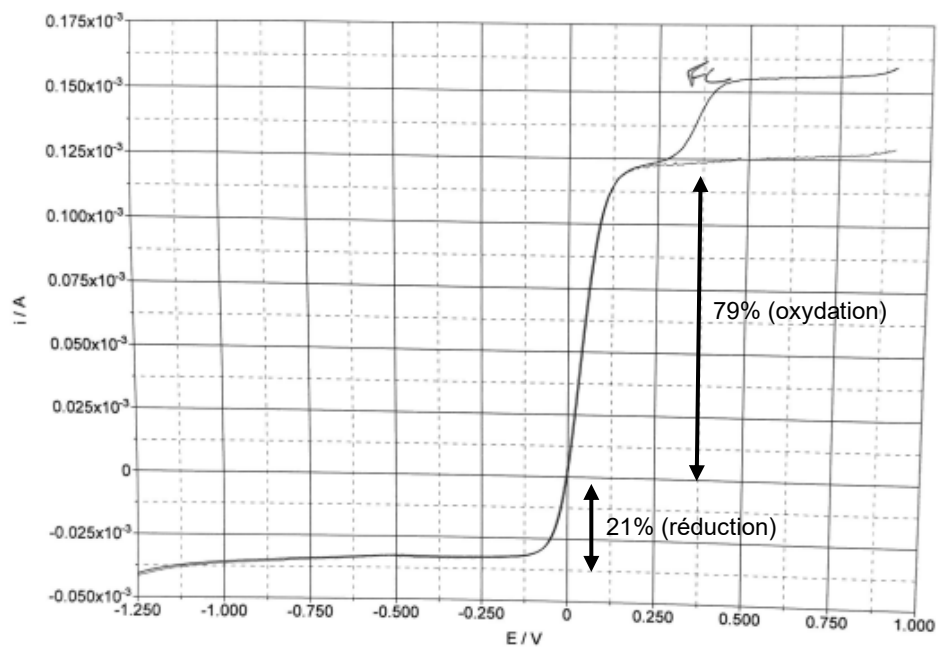


Figure 16 : Comparaison entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés de la structure de Fe(II) :



Courbe $i=f(E)$ d'une solution de terre (Fe_2O_3) réduite