



Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters d'éléments de transition

Aurore Gandubert

► To cite this version:

Aurore Gandubert. Nanomatériaux hybrides luminescents à clusters d'éléments de transition. Matériaux. Université de Rennes, 2015. Français. NNT : 2015REN1S101 . tel-01311106

HAL Id: tel-01311106

<https://theses.hal.science/tel-01311106>

Submitted on 3 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Sciences De La Matière

présentée par

Aurore Gandubert

Préparée à l'institut de recherche UMR 6226 - CNRS
Institut de Sciences Chimiques de Rennes
Chimie du Solide et Matériaux (CSM)

Nanomatériaux
hybrides
luminescents à
clusters d'éléments
de transition

Thèse soutenue à Rennes
le 10 septembre 2015

devant le jury composé de :

Guillaume Pilet

Maître de conférence HDR, Claude Bernard Université
Lyon 1 / *rapporteur*

David Rondeau

Professeur, Université de Brest / *rapporteur*

Emmanuel Cadot

Professeur, Université de Versailles / *examineur*

Aziz Ghoufi

Maître de conférence HDR, Université de Rennes 1 /
examineur

Stéphane Cordier

Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1 /
directeur de thèse

Yann Molard

Maître de conférence HDR, Université de Rennes 1 /
co-directeur de thèse

Chapitre I : Clusters et cristaux liquides

1	Les clusters d'éléments de transitions	11
1.1	Les clusters octaédriques.....	13
1.2	Structure électronique des motifs M_6L_{14}	14
1.2.1	Le diagramme d'orbitales moléculaires	14
1.2.2	Définition du VEC	15
1.3	Cohésion structurale et interactions inter-motifs dans les composés inorganiques à motifs M_6L_{14} obtenus par chimie du solide à haute température ...	16
1.4	Propriétés physico-structurales des motifs M_6L_{14} en solution et à l'état solide	18
1.4.1	Les propriétés optiques	18
1.4.2	Les propriétés d'oxydoréduction	27
1.4.3	Les propriétés magnétiques	29
1.4.4	Les propriétés de transport	29
2	Des solides inorganiques aux assemblages moléculaires supramoléculaire et nanomatériaux	31
2.1	Synthèse de précurseurs solubles à motifs M_6L_{14}	31
2.1.1	Chimie du solide	31
2.1.2	Préparation du ternaire $Cs_2Mo_6Br_{14}$	31
2.1.3	Réaction de métathèse, formation du composé $(n-Bu_4N)_2Mo_6Br_{14}$	33
2.1.4	Préparation du précurseur quaternaire $K_4Re_6Q^{i_8}(OH)^{a_6}$ à clusters Re_6	33
2.2	Fonctionnalisation des clusters Re_6 et Mo_6	34
2.2.1	Fonctionnalisation des clusters octaédriques de molybdène	35
2.2.2	Fonctionnalisation des clusters octaédriques de rhénium	41
2.2.3	Assemblages moléculaires et supramoléculaires	43

3	Elaboration de nanomatériaux à clusters d'éléments de transition	45
3.1	Elaboration de nano-composites hybrides à clusters d'éléments de transition	45
3.1.1	L'encapsulation	45
3.1.2	Les composites à base de cluster	46
3.2	Matériaux hybrides polymères dopés par des motifs à cluster.....	47
4	Les Clustomésogènes	51
4.1	Généralités sur les cristaux liquides	52
4.1.1	Les différents états de la matière et leurs propriétés	52
4.1.2	Historique	54
4.1.3	Les cristaux liquides : pour quelles molécules ?	55
4.2	L'organisation des cristaux liquides thermotropes à faible masse moléculaire	57
4.2.1	Les cristaux liquides calamitiques	58
4.2.2	Les molécules cristal-liquides en forme de disque	63
4.3	Les méthodes d'analyse	65
4.3.1	La microscopie à lumière polarisé (ou POM)	66
4.3.2	La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC)	68
4.3.3	La diffusion des rayons-X aux petits angles (ou SAXS)	70
5	Les cristaux liquides fonctionnels	71
5.1	Métallomésogènes	71
5.2	Les cristaux liquides supermoléculaires.....	77
5.2.1	Contrôle de processus d'auto-organisation	79
5.2.2	Dendrimères et cristaux liquides	80
5.2.3	Stratégie d'intégration d'entités encombrantes dans des phases cristal-liquides	84
5.3	Matrice cristal-liquide contenant des nanomatériaux.....	89
5.3.1	Nanoparticules d'or	89
5.3.2	Quantum-dots	90
5.3.3	Nanotubes de carbone	94
5.4	Les clustomésogènes.....	95
5.4.1	Approche ionique	95
5.4.2	Approche supramoléculaire	96
5.4.3	Approche covalente	97

Chapitre II : Synthèse et caractérisation du composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1	Synthèse et caractérisation du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
1.1	Synthèse du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
1.2	Caractérisation par EDS	103
1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	103
1.4	Caractérisation par étude Infra-Rouge	109
2	Etude du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	112
2.1	Propriétés électrochimiques	112
2.2	Propriétés de luminescence et rendement quantique.....	113
3	Etude théorique	117
4	Conclusion	121

Chapitre III : Les clustomésogènes

1	Stratégie de synthèse	125
2	Synthèse et caractérisation des ligands organiques	126
2.1	Synthèse des synthons 1Cn	127
2.2	Synthèse des synthons 2Cn	128
2.3	Synthèse des ligands HLn.....	128
3	Synthèse des composés hybrides $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6$	130
3.1	Synthèse du composé à cluster	131
3.2	Greffage des ligands HLn sur les clusters de Molybdène à cœur $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$	131
3.3	Purification des composés $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6$	132

4	Caractérisations analytiques des clustomésogènes	133
4.1	Analyse par spectroscopie RMN.....	133
4.2	Analyse par spectroscopie infra-rouge.....	135
4.3	Analyses par spectrométrie de masse	135
4.4	Analyses par EDS et analyses élémentaires	138
5	Etude des propriétés cristal-liquides des composés obtenus	139
5.1	Etudes des propriétés mésomorphes des ligands HLn	139
5.1.1	Etude par calorimétrie différentielle à balayage	139
5.1.2	Etude par microscopie optique sous lumière polarisée.	141
5.2	Etudes des propriétés mésomorphes des composés à cluster hybrides	143
5.2.1	Etude par calorimétrie différentielle à balayage	143
5.2.2	Etude par microscopie optique sous lumière polarisée	144
5.2.3	Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	147
6	Propriétés de luminescence	152
6.1	Etudes de l'influence de la température sur les propriétés de luminescence des composés hybrides	153
6.2	Rendement quantique.....	156
7	Discussion	157
8	Conclusion	158

Chapitre IV : Prospective, les clustomésogènes sont-ils modélisables par dynamique moléculaire ?

1	Méthode de dynamique moléculaire	166
---	----------------------------------	-----

1.1	Principe	166
1.2	Champ de forces	167
1.2.1	Interactions intramoléculaires	168
1.2.2	Interactions intermoléculaires	168
1.2.3	Equations du mouvement et intégrations numériques	170
1.3	Ensembles statistiques	171
1.4	Mise en place d'une simulation	172
2	Protocole	173
2.1	Equilibration.....	175
2.2	Configuration de départ	175
3	Résultats et Discussion	176
4	Conclusion	181
	Conclusion générale	183

Annexes

1	Section expérimentale du Chapitre III	188
1.1	Synthèse du composé 1Cn.....	189
1.2	Synthèse du composé 2Cn.....	189
1.3	Synthèse de l'acide HLn	190
1.4	Synthèse du composé (nBu ₄ N) ₂ Mo ₆ Br ₈ (Ln) ₆ - LCn	191
2	Section expérimentale Chapitre IV	192
2.1	Les liaisons harmoniques (414).....	192
2.2	Les liaisons avec distances contraintes (288)	193
2.3	Les angles.....	193

Liste des abréviations :

λ_{EM} : longueur d'onde d'émission

λ_{EXC} : longueur d'onde d'excitation

λ_{MAX} : longueur d'onde maximale d'absorption

Φ_{EM} : rendement quantique d'émission

BV : Basse Vacante, pour l'orbitale moléculaire vacante la plus basse

Col : Colonnaire

Col_L : Lamello-colonnaire

CB : Cyanobiphényle

DCM/CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

DM : Dynamique Moléculaire

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

EDS : Microscopie Electronique à Balayage

HO : Haute Occupée, pour l'orbitale moléculaire occupée la plus haute

IR : Infra-Rouge

N : Nématique

POM : Microscope Optique à lumière Polarisée

POMs : Polyoxométallates

PPM : Partie par million

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

s : singulet

d : doublet

t : triplet

m : multiplet

RQA : Rendement Quantique Absolu

SAXS : *Small Angle X-rays Scattering* ou Diffusion des rayons X aux petits angles

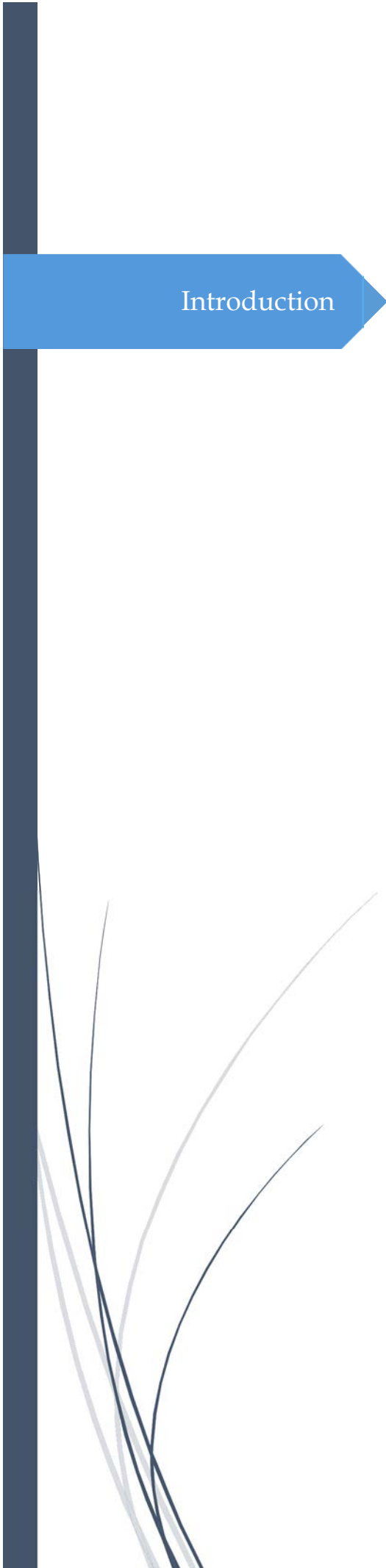
Sm : Smectique

T_G : Température de transition vitreuse

THF : Tétrahydrofurane

UV : Ultra-Violet

VEC : *Valence Electron Concentration* ou nombre d'électrons de valence

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow-shaped banner points to the right from this bar, containing the word 'Introduction'. In the bottom left corner, there are several thin, curved, light blue lines that sweep upwards and to the right.

Introduction

Introduction générale

Aurore Gandubert
UNIVERSITE DE RENNES 1

Ces travaux de thèse sont dédiés à l'élaboration et la caractérisation de clustomésogènes, une nouvelle famille de nanocomposés hybrides contenant des clusters de métaux de transition octaédriques dispersés dans une matrice cristal-liquide.

Les clusters sont des agrégats de dimensions finies d'atomes métalliques reliés entre eux par des liaisons métal-métal. Ces agrégats métalliques sont associés à différents types de ligands pour former des motifs de taille nanométrique. Ils sont obtenus sous forme de poudre par synthèse à l'état solide à haute température. Leur caractère céramique peut être compensé par la fonctionnalisation d'entités organiques qui mène à des briques moléculaires à cluster de métaux de transition. Les clusters octaédriques à métaux de transition possèdent des propriétés optiques dans le rouge et proche infra-rouge dont l'efficacité et les temps de vie de luminescence se sont révélés des plus intéressants ^[1] et plus particulièrement les dérivés fluorés de molybdène. ^[2] Leur propriété de photoluminescence dans le rouge et l'infra-rouge en fait un matériau intéressant pour être inséré dans des dispositifs optiques comme l'affichage ou encore comme marqueur biologique.

Malgré la géométrie octaédrique des composés à cluster, qui ne favorise pas la formation de composés à caractère cristal-liquide, les clustomésogènes ont été obtenus et publiés en 2010 par le laboratoire CSM. ^[3] L'avantage d'une matrice cristal-liquide est la facilité de mise en forme des composés, propriété très utile pour une perspective d'applications dans les domaines de l'affichage et de l'éclairage. Différentes voies sont développées au laboratoire pour associer au cœur métallique des propriétés cristal-liquides.

Ce travail est divisé en quatre parties :

- Le chapitre I présente l'état de l'art des clusters à métaux de transition, en particulier les clusters octaédriques de molybdène et de rhénium de formule $M_6L_8L^a_6$. Un rappel non-exhaustif décrit la fonctionnalisation de clusters par des ligands organiques dans le but

¹ (a) Maverick, A. W.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1298–1300 ; (b) Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1878–1882.

² Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. *Dalton Trans.* **2013**.

³ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3351–3355.

d'en faire des briques moléculaires pour des matériaux hybrides. Une deuxième partie introduit les cristaux liquides utilisés ici comme matrice pour les clusters. Elle décrit les connaissances de base, les analyses nécessaires pour l'étude des matériaux cristallins en particulier les cristaux liquides luminescents déjà décrits dans la littérature.

- Le chapitre II porte sur la synthèse, la caractérisation, les études de luminescence et d'oxydo-réduction ainsi que les calculs DFT du composé à cluster $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6] \cdot 4H_2O$. La synthèse et l'étude de ce composé portant des groupements azotures N_3 placés en positions apicales sont dans la continuité des travaux sur le motif $[Mo_6Br_8(N_3)_6]^{2-}$. En effet, les études de ce composé montraient des propriétés photocatalytiques^[4] intéressantes pour la dégradation des polluants organiques ainsi que des possibilités de greffage sur des oxydes de graphène pour des nanocomposites originaux. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire du Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Russie.
- Le chapitre III introduit une stratégie de modulation pour l'organisation des clustomésogènes. Ces molécules contiennent un octaèdre métallique jouant le rôle du cœur encombrant et rigide tandis que les promoteurs cristal-liquides organiques sont greffés en position terminale. Basée sur les études^[5] de I. Saez et J. Goodby de l'Université de York (UK), la stratégie implique de modifier la densité en groupements mésogéniques autour du cœur à cluster pour passer d'une géométrie cylindrique à une géométrie discotique. Pour cela, il a été choisi de moduler l'espaceur présent entre le cœur inorganique et l'unité mésogénique. Ainsi, dans ce projet, les composés à cluster synthétisés : LC3, LC6 et LC9, possèdent respectivement des chaînes aliphatiques de 3, 6 et 9 carbones entre le cluster et les unités mésogéniques de type cyanobiphényles. Les résultats obtenus et l'étude du premier clustomésogène discotique sont exposés.

⁴ Barras, A.; Cordier, S.; Boukherroub, R. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 123–124, 1–8.

⁵ Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Struct Bond* **2008**, 128, 1–62.

- Le chapitre IV achève mes travaux sur les clustomésogènes par une prospective de simulation par dynamique moléculaire sur les trois composés étudiés expérimentalement, le but étant de comprendre les interactions entre ces macromolécules cristal-liquides que sont les clustomésogènes afin de prévoir les processus d'auto-assemblage de ces composés hybrides.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A teal arrow points to the right from this bar, containing the text 'Chapitre I'. In the bottom left corner, there are several thin, curved, light grey lines that sweep upwards and to the right.

Chapitre I

Clusters et cristaux liquides

Aurore Gandubert
UNIVERSITE DE RENNES 1

Table des matières

1	Les clusters d'éléments de transitions.....	11
1.1	Les clusters octaédriques.....	13
1.2	Structure électronique des motifs M_6L_{14}	14
1.2.1	Le diagramme d'orbitales moléculaires.....	14
1.2.2	Définition du VEC.....	15
1.3	Cohésion structurale et interactions inter-motifs dans les composés inorganiques à motifs M_6L_{14} obtenus par chimie du solide à haute température. ..	16
1.4	Propriétés physico-structurales des motifs M_6L_{14} en solution et à l'état solide.....	18
1.4.1	Les propriétés optiques	18
1.4.2	Les propriétés d'oxydoréduction.....	27
1.4.3	Les propriétés magnétiques.....	29
1.4.4	Les propriétés de transport.....	29
2	Des solides inorganiques aux assemblages moléculaires supramoléculaire et nanomatériaux.....	31
2.1	Synthèse de précurseurs solubles à motifs M_6L_{14}	31
2.1.1	Chimie du solide.....	31
2.1.2	Préparation du ternaire $Cs_2Mo_6Br_{14}$	31
2.1.3	Réaction de métathèse, formation du composé $(n-Bu_4N)_2Mo_6Br_{14}$	33
2.1.4	Préparation du précurseur quaternaire $K_4Re_6Q^{i8}(OH)^{a_6}$ à clusters Re_6	33
2.2	Fonctionnalisation des clusters Re_6 et Mo_6	34
2.2.1	Fonctionnalisation des clusters octaédriques de molybdène.....	35
2.2.2	Fonctionnalisation des clusters octaédriques de rhénium	41
2.2.3	Assemblages moléculaires et supramoléculaires	43
3	Elaboration de nanomatériaux à clusters d'éléments de transition.....	45
3.1	Elaboration de nanocomposites hybrides à clusters d'éléments de transition.....	45
3.1.1	L'encapsulation.....	45
3.1.2	Les composites à base de cluster	46

3.2	Matériaux hybrides polymères dopés par des motifs à cluster	47
4	Les clustomésogènes.....	51
4.1	Généralités sur les cristaux liquides	52
4.1.1	Les différents états de la matière et leurs propriétés.....	52
4.1.2	Historique.....	54
4.1.3	Les cristaux liquides : pour quelles molécules ?	55
4.2	L'organisation des cristaux liquides thermotropes à faible masse moléculaire.....	57
4.2.1	Les cristaux liquides calamitiques	58
4.2.2	Les molécules cristal-liquides en forme de disque.....	63
4.3	Les méthodes d'analyse	65
4.3.1	La microscopie à lumière polarisée (ou POM).....	66
4.3.2	La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC)	68
4.3.3	La diffusion des rayons-X aux petits angles (ou SAXS)	70
5	Les cristaux liquides fonctionnels.....	71
5.1	Métallomésogènes	71
5.2	Les cristaux liquides supermoléculaires	77
5.2.1	Contrôle de processus d'auto-organisation.....	79
5.2.2	Dendrimères et cristaux liquides	80
5.2.3	Stratégie d'intégration d'entités encombrantes dans des phases cristal-liquides	84
5.3	Matrice cristal-liquide contenant des nanomatériaux.....	89
5.3.1	Nanoparticules d'or	89
5.3.2	Quantum-dots.....	90
5.3.3	Nanotubes de carbone	94
5.4	Les clustomésogènes	95
5.4.1	Approche ionique.....	95
5.4.2	Approche supramoléculaire	96
5.4.3	Approche covalente	97

- Introduction

En chimie, le terme anglais **cluster** est souvent utilisé pour définir de façon indifférenciée des agrégats d'atomes -métalliques et/ou non métalliques- en solution ou à l'état solide. De nombreuses structures de composés inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques, rapportées dans la littérature, sont basées sur des clusters. La chimie des clusters est très riche au niveau structural et au niveau des propriétés physico-chimiques. En effet, les clusters forment des édifices complexes, pouvant aller de quelques atomes jusqu'à plusieurs dizaines de milliers avec des propriétés très variées (ex. : électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques). L'origine de ces dernières est directement liée à la nature des atomes composant le cluster (métalliques, non-métalliques, chalcogènes, halogènes ...) et au type de liaison entre les atomes. À titre d'illustration, différents exemples de clusters sont donnés sur la **Figure 1**.

Le fullerène C_{60} ^[1] peut être considéré comme un cluster homonucléaire de charge nulle dans lequel les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons covalentes (σ et π).

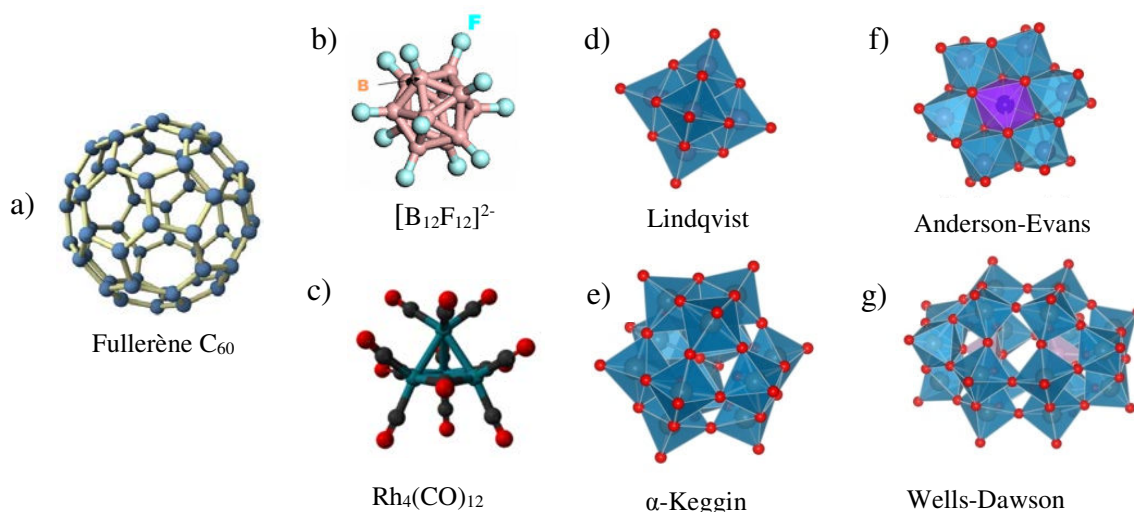


Figure 1 : Exemples de quelques types d'agrégats : non-métalliques^[1-2] [a] le fullerène C_{60} b) le borane $[B_{12}F_{12}]^{2-}$; et contenant des métaux : c) $Rh_4(CO)_{12}$ ^[4]. Exemples de polyoxométallates^[3] : d) Lindqvist, e) α -Keggin, f) Anderson-Evans ; g) Wells-Dawson

¹ Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162–163.

Dans le composé $K_2B_{12}F_{12}$,^[2] les agrégats $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ sont composés de 2 éléments différents dans lesquels les 12 atomes de bore sont reliés entre eux par des liaisons covalentes formant ainsi un cluster dont chaque sommet est lié à un atome de fluor. Le rôle de ces atomes de fluor, qui peuvent être considérés comme des ligands, est de stabiliser le cluster B_{12} . En solution, les cations K^+ et les entités $[B_{12}F_{12}]^{2-}$ sont totalement dissociés.

Dans les deux exemples précédents, le cluster est constitué d'atomes non-métalliques. Cependant, la majorité des composés à clusters sont basés sur des entités contenant des atomes métalliques. Ils peuvent être différenciés par l'existence ou non de liaisons métal-métal. Par exemple, les polyoxométallates ne présentent pas de liaisons métal-métal. Ils sont considérés comme une classe d'oxydes de métaux solubles se situant entre les oxydes monomériques et les oxydes métalliques tridimensionnels. Ce sont des arrangements de cations métalliques dans un haut degré d'oxydation et d'atomes d'oxygène. Les plus connus sont les polyoxométallates de Lindqvist, Keggin ou encore Dawson à base de molybdène (Mo), niobium (Nb) ou tantale (Ta).^[3]

Pour des degrés d'oxydation des métaux moins hauts et quand le recouvrement d'orbitales le permet, les atomes métalliques sont liés les uns aux autres par des liaisons métal-métal. Par exemple, $Rh_4(CO)_{12}$ est constitué d'un cluster tétraédrique de Rh^0 dont chaque sommet est lié à 3 ligands CO.^[4]

Une autre famille représentative de la chimie des clusters métalliques est celle des oxydes à motifs Nb_6O_{18} . Ces derniers sont caractérisés par des clusters Nb_6 à liaisons Nb-Nb dont les arêtes sont pontées par des atomes d'oxygène et les sommets reliés à des oxygènes terminaux. Pour bien appréhender la différence entre les clusters métalliques et les clusters non métalliques, nous avons représenté sur la **Figure 2** un polyoxométallate $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ ^[5] de type Lindqvist (a) et un motif Nb_6O_{18} ^[6] (b) contenant des clusters Nb_6 dans MNb_8O_{14} ($M = K, Sr$ ou La).

Dans le cas du polyoxométallate, les atomes de niobium possèdent un environnement octaédrique alors que dans le cas du cluster, leur environnement est pyramidal à base carrée. La

² Pitochelli, A. R.; Hawthorne, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3228–3229.

³ Putaj, P.; Lefebvre, F. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1642–1685.

⁴ Fumagalli, A.; Martinengo, S.; Galli, D.; Allevi, C.; Ciani, G.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1408–1413.

⁵ Kaledin, A. L.; van Duin, A. C. T.; Hill, C. L.; Musaev, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 6967–6974.

⁶ Köhler, J.; Tischtan, R.; Simon, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 829–832.

différence principale entre ces deux entités provient de la présence d'un atome d'oxygène interstitiel $\mu_6\text{-O}$ dans le polyoxométallate.

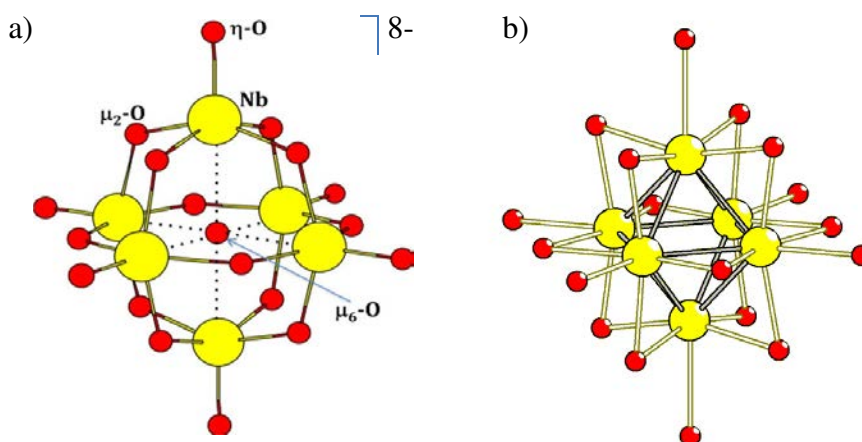


Figure 2 : Représentation du a) polyoxométallate $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ de type Lindqvist [5]; b) motif à cluster Nb_6O_{18} dans $\text{MNb}_8\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Sr}$ ou La) [6] constitué du cluster Nb_6

L'oxygène central a des conséquences majeures sur la stabilité chimique des espèces $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ qui existent en solution contrairement à leurs homologues à motif Nb_6O_{18} stabilisés dans des composés de l'état solide préparés à haute température. En fonction du pH, les espèces protonées de formule $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{H}_x]^{(8-x)-}$ peuvent être obtenues avec un degré d'oxydation +5 pour le niobium, identique à celui de l'espèce non protonée. Dans cet exemple, l'absence de liaison Nb-Nb s'explique d'un côté par un degré d'oxydation maximum de +5 pour le niobium ($[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$) et d'un autre côté par l'absence de recouvrement orbitalaire entre les atomes de niobium malgré une symétrie favorable. A l'inverse de $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, l'espèce Nb_6O_{18} à clusters métalliques n'a jamais été obtenue en solution. Si elle existait en solution, cela impliquerait une charge 20^- conduisant à un motif $[\text{Nb}_6\text{O}_{18}]^{20-}$. En effet, des calculs quantiques réalisés par Vajenine et Simon^[7] ont montré que cette espèce ne serait stable que pour 14 électrons de valences délocalisés sur le cluster, c'est-à-dire un degré d'oxydation moyen de +2.66 pour le niobium. Pour stabiliser le motif Nb_6O_{18} , sa charge doit être diminuée par la mise en commun de ligands oxygène, la formule du motif peut être développée ainsi : $[(\text{Nb}_6\text{O}_8^i\text{O}_{2/2}^{i-a}\text{O}_{2/2}^{i-i})\text{O}_{4/2}^{a-a}\text{O}_{2/2}^{a-i}]$ selon la notation de Schäfer (voir **paragraphe 1.3**). Au moins une vingtaine de

⁷ Vajenine, G. V.; Simon, A. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3463–3473.

composés basés sur des motifs Nb_6O_{18} condensés ont déjà été reportés dans la littérature comme par exemple $\text{KNb}_8\text{O}_{14}$ ou $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$.^[8] Ces derniers n'ont jusqu'à présent été obtenus que par chimie du solide à haute température. Contrairement au polyoxométallate $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, les distances Nb-Nb sont inférieures à 3 Å dans les motifs Nb_6O_{18} des structures $\text{KNb}_8\text{O}_{14}$ ou $\text{K}_4\text{Al}_2\text{Nb}_{11}\text{O}_{21}$. Ainsi, l'absence de $\mu_6\text{-O}$ permet le recouvrement orbitalaire entre atomes de niobium et la présence d'électrons de valence sur ce dernier, non-engagés dans des liaisons Nb-O, permet la formation de liaisons métalliques.

Les composés à clusters métalliques sont présents et sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la chimie de coordination^[9], la chimie organométallique, la catalyse^[10] homogène et hétérogène ou la chimie du solide, la chimie des matériaux^[11] et la physique. L'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes est spécialisée dans la synthèse et caractérisation de composés à clusters. Elle développe en parallèle deux axes de recherche concernant d'une part les composés à clusters inorganiques préparés par chimie du solide à haute température et d'autre part les matériaux multifonctionnels hybrides organiques-inorganiques préparés par chimie en solution. Mes travaux de thèse ont porté sur la synthèse et l'étude de nouveaux clustomésogènes, matériaux auto-assemblés de briques fonctionnelles à clusters d'éléments de transition.

1 Les clusters d'éléments de transitions

F.A. Cotton a proposé d'utiliser le terme 'Metal Atom Cluster' ^[12], qui par la suite s'est réduit à 'clusters', pour définir un agrégat d'atomes métalliques reliés les uns aux autres par des liaisons directes entre ces atomes : **“a finite group of metal atoms which are held together**

⁸ Kohler, J.; Tischat, R.; Simon, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 0, 829–832 ; Simon, A.; Köhler, J.; Tischat, R.; Miller, G. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1695–1696.

⁹ Selby, H. D.; Zheng, Z. P.; Gray, T. G.; Holm, R. H. *Inorg Chim Acta* **2001**, 312, 205–209 ; Fedorov, V. E.; Naumov, N. G.; Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Artemkina, S. B.; Brylev, K. A.; Yarovoi, S. S.; Efremova, O. A.; Peak, U. H. *J. Struct. Chem.* **2002**, 43, 669–684.

¹⁰ Johnson, B. F. G.; Raynor, S. A.; Brown, D. B.; Shephard, D. S.; Mashmeyer, T.; Thomas, J. M.; Hermans, S.; Raja, R.; Sankar, G. *J. Mol. Catal. Chem.* **2002**, 182–183, 89–97 ; Hermans, S.; Khimyak, T.; Raja, R.; Sankar, G.; Johnson, B. F. G.; Thomas, J. M. In *Studies in Surface Science and Catalysis* ; Masakazu Anpo, M. O.; Hiromi, Y., Eds.; Elsevier, **2003**; Volume 145, pp. 181–184.

¹¹ Cordier, S.; Dorson, F.; Grasset, F.; Molard, Y.; Fabre, B.; Haneda, H.; Sasaki, T.; Mortier, M.; Ababou-Girard, S.; Perrin, C. *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 9–21.

¹² Cotton, F. A. *Inorg Chem* **1964**, 3, 1217–1220.

entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms even though some non-metal atoms may be associated intimately with the cluster.”

Les distances entre les atomes métalliques dans les clusters sont proches des distances rencontrées dans le métal lui-même. Les clusters, mettant en jeu des éléments de la droite du tableau périodique, sont en général obtenus par les voies de synthèse utilisées en chimie organométallique. Les clusters mettant en jeu des éléments de la gauche du tableau périodique sont en général obtenus par les techniques de chimie du solide à haute température. L'architecture la plus simple est le dimère, et, pour des nucléarités (i.e. le nombre d'atomes formant le cluster) supérieures à deux, quasiment tous les types de polyèdres ont été rapportés dans la littérature, qu'il s'agisse de cluster homo- ou hétérométallique. Comme indiqué dans la définition de Cotton et représenté sur la **Figure 3**, des ligands non métalliques sont associés au cluster pour assurer sa stabilité. Le cluster et les ligands, auxquels il est lié, constituent un motif.

Pour les clusters obtenus par chimie du solide, les ligands associés aux métaux sont généralement des halogènes et/ou des chalcogènes. H. Schäfer et H.G. Schnering ont développé une notation^[13] qui facilite la description des motifs et des composés à cluster. Pour un motif donné, on distingue 2 types de ligands qui se différencient par leur position par rapport au cluster M_n (M = métal, n = nucléarité).

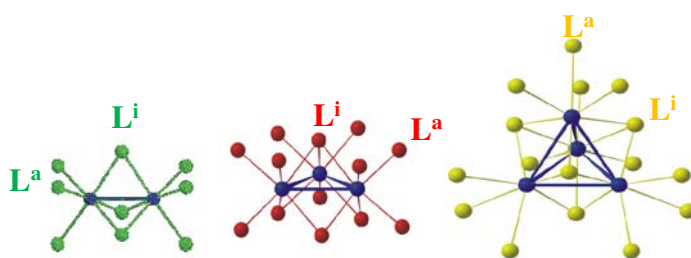


Figure 3 : Représentation de différents motifs à cluster présentant des géométries linéaires, triangulaires ou tétraédriques (de gauche à droite). Les clusters métalliques sont représentés en bleu et les ligands non métalliques en vert (= halogènes), rouge (= O), et jaune (= S)

¹³ Schäfer, H.; Schnering, H. G. *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833–849.

Les ligands « inners » notés L^i pontent les arêtes (μ_2) ou coiffent les faces (μ_3) du cluster. Le cluster et les ligands inners auxquels il est lié constituent le cœur du motif. Le cœur est stabilisé par des ligands dit apicaux ou terminaux notés L^a en formant des liaisons $M-L^a$, plus ioniques que les liaisons $M-L^i$. La terminologie qui sera utilisée au cours de cette thèse est résumée dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Récapitulatif de la terminologie utilisée pour les clusters octaédriques contenant des métaux de transitions de type Mo ou Re

Cluster	M_6
Cœur de motif à cluster	$\{M_6L^i_8\}$
Motif à cluster	$[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$
Composé à cluster	$A_nM_6L^i_8L^a_6$

M : Métal (Re ou Mo) ; L : Ligand ; n : charge ; A : cation ; i : inner ;
a : apical

Ainsi, les clusters se différencient les uns des autres par leur nucléarité, la nature des ligands auxquels ils sont liés et la géométrie du motif. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes exclusivement intéressés aux clusters octaédriques.

1.1 Les clusters octaédriques

La chimie des clusters octaédriques est basée sur deux types de motifs M_6L_{18} et M_6L_{14} représentés sur la **Figure 4**. Les motifs M_6L_{18} , de formule $M_6L^i_{12}L^a_6$ selon la notation de Schäfer et Schnering, sont obtenus préférentiellement avec le niobium, le tantale et le zirconium associés à des ligands oxygène, chalcogène et/ou halogène. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, de nombreux oxydes sont basés sur ce type de motif. La condensation tridimensionnelle ultime des motifs $M_6O^i_{12}O^a_6$ correspond à l'oxyde NbO. Si ces oxydes à clusters sont insolubles, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes d'halogène conduit à des espèces $[M_6L^i_{12}L^a_6]^{n-}$ solubles.^[14]

¹⁴ Naumov, N. G.; Cordier, S.; Perrin, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002–3004.

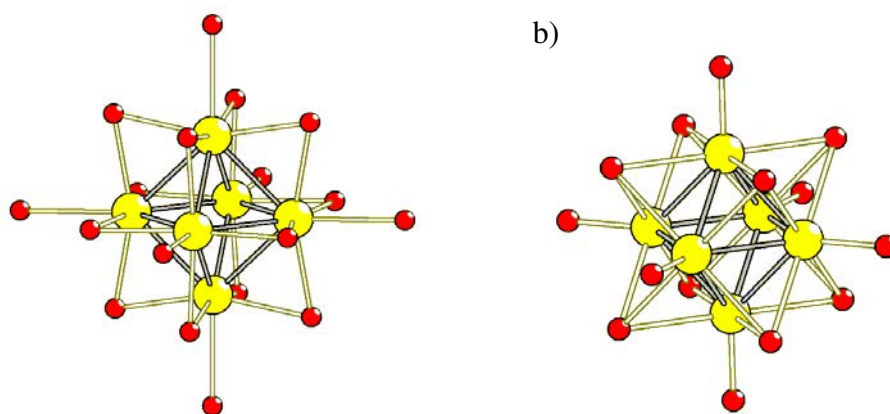


Figure 4 : Schéma de motifs à cluster octaédriques
a) de type $[M_6L_{12}L^a_6]^{n-}$ et b) de type $[M_6L_8L^a_6]^{n-}$

Dans les motifs M_6L_{14} auxquels nous allons maintenant nous intéresser, chaque face du cluster est coiffée par un ligand inner et chaque sommet est lié à un ligand terminal pour conduire à la formule $M_6L_8L^a_6$ selon la notation de Schäfer. Ces motifs sont généralement obtenus pour le molybdène, tungstène et rhénium associés aux ligands halogènes et/ou chalcogènes.

1.2 Structure électronique des motifs M_6L_{14}

1.2.1 Le diagramme d'orbitales moléculaires

Les propriétés physiques du motif à cluster M_6L_{14} dépendent du nombre d'électrons disponibles pour la formation des liaisons métal-métal. Le calcul de la structure électronique des motifs à cluster octaédrique a fait l'objet de nombreuses études théoriques. Les premières réalisées dans les années 1960 ne considéraient que le cœur M_6L_8 du motif $M_6L_8L^a_6$ sans tenir compte de l'influence des ligands apicaux.^[15] Ce n'est qu'en 1983 que T. Hughbanks et R. Hoffman ont démontré l'importance de ces derniers dans les calculs des diagrammes d'orbitales moléculaires. Le diagramme d'orbitales du motif à cluster octaédrique $[M_6L_8L^a_6]$ se construit à partir de la combinaison linéaire des orbitales frontières de 6 fragments ML_5 pyramidaux à base carrée en considérant une symétrie O_h . Chaque fragment ML_5 possède un atome métallique M, quatre ligands inners et un ligand apical. Les orbitales frontières consistent en une orbitale

¹⁵ Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorg Chem Wash. DC U S* **1964**, 3, 10–17.

hybride de symétrie radiale (σ) située au-dessus d'un bloc t_{2g} d'orbitales moléculaires à caractères d dominant (deux orbitales moléculaires dégénérées π et une orbitale δ).

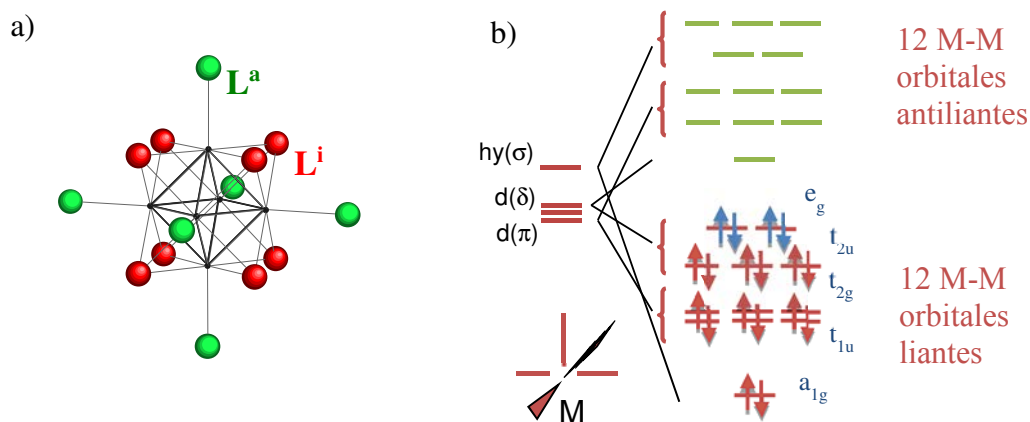


Figure 5 : Représentation a) du motif $M_6X_8X_6$ (motif M_6L_{14}) et b) de son diagramme d'orbitales moléculaires construit à partir des orbitales frontières de 6 fragments ML_5

La construction des diagrammes d'orbitales moléculaires des motifs se fait à partir de l'interaction de six fragments ML_5 . L'interaction des six orbitales frontières (OF) conduit à la formation d'orbitale moléculaire (OM) liante de symétrie a_{1g} et de 5 OM antiliantes ($e_g^* + t_{1u}^*$) et la combinaison des douze OF π donne 6 OM liantes ($t_{1g} + t_{2g}$) et 6 OM antiliantes ($t_{1g}^* + t_{2g}^*$). On obtient ainsi un bloc de 12 orbitales moléculaires métal-métal liantes et un bloc de 12 OM métal-métal antiliantes.

1.2.2 Définition du VEC

Dans un cluster, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des atomes métalliques grâce aux liaisons métalliques. Les clusters de métaux de transition sont caractérisés par leur VEC (Valence Electron Counter), c'est-à-dire le nombre d'électrons remplissant les orbitales moléculaires liantes à caractère métal-métal. Dans le cas du motif $[M_6L_{14}]^{2-}$ (avec $M = Re, Mo$ et $L = \text{halogène ou chalcogène}$), le remplissage des 12 niveaux à caractère M-M liants conduit à un nombre d'électrons de valence de 24. Cette valeur peut être calculée simplement et sans tenir compte du diagramme d'orbitales moléculaires à partir de la formule chimique du composé en

considérant un modèle de liaisons ioniques. Dans ce modèle, il faut considérer un transfert électronique total du cluster vers les ligands et des contre-cations vers le cluster.

Par exemple, comme schématisé dans la **Figure 6**, dans le composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, les six atomes de molybdène ($[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$) apportent 36 électrons, 2 électrons supplémentaires des deux cations césium ($[\text{Xe}] 6s^1$) sont transférés sur le cluster et 14 électrons sont transférés vers les ligands. Il reste donc 24 électrons sur le cluster. Cela correspond à une valeur du VEC de 24.

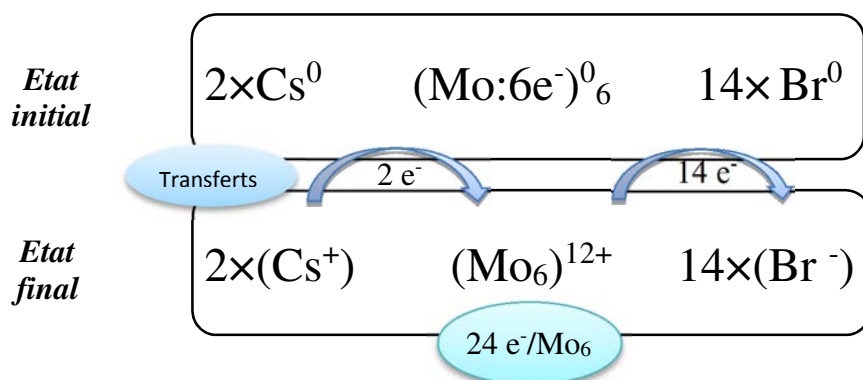


Figure 6 : Représentation schématique du calcul du VEC du cluster Mo_6 dans le composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$: la valeur du VEC est de 24

1.3 Cohésion structurale et interactions inter-motifs dans les composés inorganiques à motifs M_6L_{14} obtenus par chimie du solide à haute température.

En chimie du solide, les motifs sont chargés négativement voire neutres. Pour les composés à motifs isolés, la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les motifs et les contre-cations ou par des interactions de van der Waals entre motifs. Par exemple dans le ternaire $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$,^[16] la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les motifs anioniques $[(\text{Mo}_6\text{Br}_{12})\text{Br}_6]^{2-}$ et les cations Cs^+ alors que dans $\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_{10}$ ^[17] noté $[(\text{Re}_6\text{Se}_4\text{Cl}_4)\text{Cl}_6]^0$, la cohésion est assurée uniquement par des contacts de van der Waals inter-motifs. Dans de nombreux composés de la chimie du solide, des ligands sont mis en commun entre les motifs pour former des réseaux de motifs 1D, 2D ou 3D. Le formalisme de H. Schäfer et H. G. von Schnering prend en compte le nombre et la position

¹⁶ Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. *Z Anorg Allg Chem* **2005**, 631, 411–416.

¹⁷ Fedorov, V. E.; Mishchenko, A. V.; Kolesov, B. A.; Gubin, S. P.; Slovokhotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim* **1984**, 2159–2160.

(apicale ou inner) des ligands engagés dans les ponts entre motifs. La condensation des motifs peut se faire par l'intermédiaire de ponts apical-apical (noté L^{a-a} , **Figure 7-a**), apical-inner et inner-apical (L^{a-i} et L^{i-a} respectivement, **Figure 7-b**) ou inner-inner (L^{i-i} , **Figure 7-c**). Ces trois types de ponts se retrouvent par exemple dans le composé $Mo_6Br_6S_3 [(Mo_6Br_4^i S^{i-i}_{2/2} S^{i-a}_{2/2}) S^{a-i}_{2/2} Br^{a-a}_{4/2}]$.^[18]

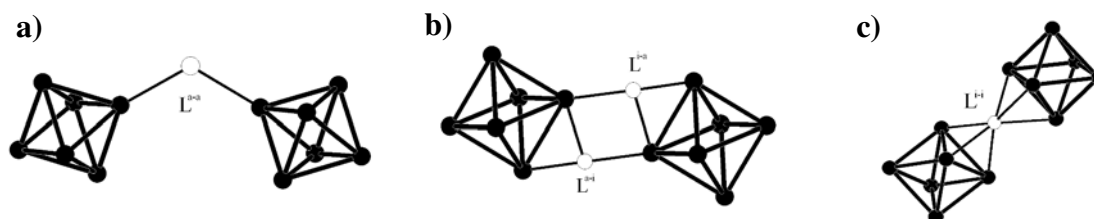


Figure 7 : Représentation des différents types de ponts interclusters :
a) pont L^{a-a} , b) double pont L^{i-a}/L^{a-i} et L^{a-i} et c) pont L^{i-i}

Par ailleurs, il existe des composés dans lesquels plusieurs modes d'interactions cations/motifs ou motifs/motifs précédemment décrits peuvent coexister comme par exemple dans le composé $Cs_2Re_6S_8Br_4$.^[19] Pour ce dernier, la cohésion est assurée par des interactions coulombiennes entre les cations Cs^+ et les motifs anioniques $[Re_6S^i_8Sa_2Br^a_4]^{2-}$ ainsi que par des ponts S^{i-a} et S^{a-i} , conduisant alors à un réseau de cluster noté $[(Re_6S^i_6S^{i-a}_{2/2}) S^{a-i}_{2/2} Br^a_4]^{2-}$. Les composés présentant de faibles interactions entre motifs ou entre cations et motifs ont un caractère très moléculaire. Ainsi leurs propriétés sont corrélées au diagramme d'orbitales moléculaires du motif M_6L_{14} décrit dans le paragraphe précédent. Elles dépendent de la nature du métal et des ligands constituant le motif, de la géométrie du motif et de la valeur du VEC. En revanche, quand les interactions électroniques entre les motifs sont suffisamment fortes (par exemple par la formation de ponts inter-motifs), la structure électronique est caractérisée par une structure en bande. La modélisation des propriétés se fera alors à partir de calculs plus adaptés qui prendront en compte la délocalisation des électrons sur l'ensemble du solide.

¹⁸ Perrin, C.; Potel, M.; Sergent, M. *Acta Crystallogr Sect C Cryst Struct Commun* **1983**, C39, 415–418.

¹⁹ Pilet, G.; Perrin, A. *Solid State Sci* **2004**, 6, 109–116.

1.4 Propriétés physico-structurales des motifs M_6L_{14} en solution et à l'état solide

La recherche sur les clusters d'éléments de transition constitue une des thématiques principales de l'équipe « Chimie du solide et Matériaux » de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes depuis la découverte au sein du laboratoire des phases de Chevrel en 1971.^[20] Nous allons décrire ici quelques propriétés rencontrées dans différents composés présentant des motifs M_6L_{14} : les halogénures à motifs isolés et les phases de Chevrel à motifs condensés.

1.4.1 Les propriétés optiques

Les halogénures de formule $A_2Mo_6X_{14}$ (ex. : A = alcalin, $(n-C_4H_9)_4N^+$ et X = halogène) à motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ isolés présentent des propriétés optiques intéressantes d'absorption et d'émission dans le visible à l'état solide et en solution. La largeur des fenêtres d'absorption et les intensités d'absorption dépendent de la valeur du VEC et de la nature des ligands. Un VEC de 23 conduit généralement à une coloration marron/verte tandis qu'un VEC de 24 à une coloration qui varie du jaune clair au rouge foncé.



Figure 8 : Composés $((n-C_4H_9)_4N)_2Mo_6X_{14}$ à motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ avec
a) X = Cl, b) X = Br et c) X = I

Les couleurs des solides et des solutions contenant des motifs $Mo_6X_{14}^{2-}$ (X = Cl, Br et I) varient en fonction de l'halogène. Un composé à motifs $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ est jaune pâle, un composé contenant des motifs $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ est jaune foncé pour passer au rouge pour les composés à motifs $[Mo_6I_{14}]^{2-}$. Les spectres d'absorption pour ces motifs, étudiés pour la première fois par Sheldon,^[21] présentent de larges bandes dans l'ultraviolet (**Figure 9**) ainsi

²⁰ Chevrel, R.; Sergent, M.; Prigent, J. *J Solid State Chem* **1971**, 3, 515–519.

²¹ (a) Sheldon, J. C. *J. Chem. Soc. Resumed* **1962**, 410–415 ; (b) *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, 1007–1014 ; (c) *Nature* **1959**, 184, 1210–1213.

que des épaulements dans une partie du visible.^[22] L'origine de cette absorption est liée à des transferts de charge des ligands (inner et apicaux) vers les métaux.

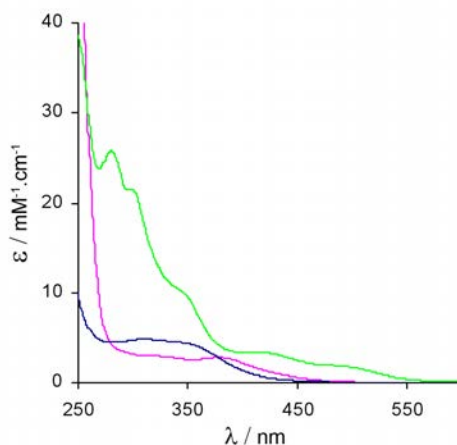


Figure 9 : Spectres d'absorption dans l'acétonitrile à 298 K des motifs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ (bleu), $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ (vert) et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ (magenta) ^[22]

En 1981, Maverick *et al.*^[23] mettent en évidence la forte luminescence du motif $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ à cluster Mo_6 en solution aqueuse et organique ainsi qu'à l'état solide. Rappelons que les molécules phosphorescentes ou fluorescentes ont la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse. Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve dans un état excité. La molécule revient à l'état fondamental par émission de lumière.

Sur la **Figure 10** sont représentés les spectres d'émission du composé à cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (avec $\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$). On remarque que le composé émet de 600 à 900 nm avec un $\lambda_{\text{max}} = 720$ nm à température ambiante, ce qui correspond à une émission dans le rouge et proche infra-rouge puis se décale légèrement, de 650 à 900 nm avec $\lambda_{\text{max}} = 790$ nm à 20K.

²² (a) Nocera, D. G.; Gray, H. B. *J Am Chem Soc* **1984**, *106*, 824–825 ; (b) Honda, H.; Noro, T.; Tanaka, K.; Miyoshi, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10791–10797.

²³ Maverick, A. W.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1298–1300.

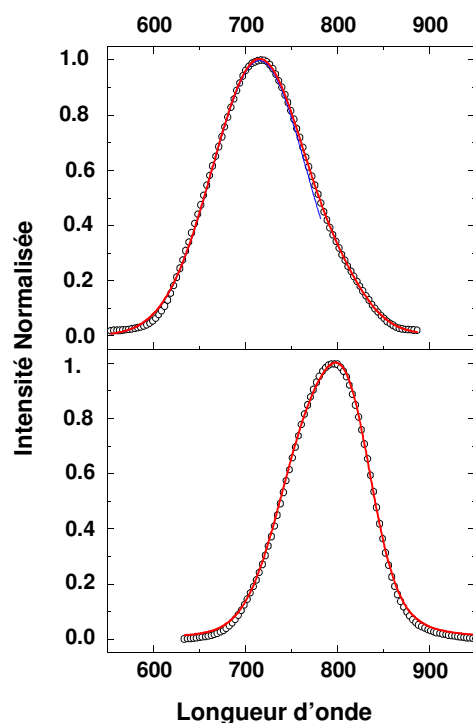


Figure 10 : Spectres d'émission du composé $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ à l'état solide mesurés à température ambiante (haut) et à 20 K (bas) pour $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$

Quelques années après la mise en évidence des propriétés de luminescence des motifs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, Maverick *et al.* quantifient le rendement quantique de photoluminescence par comparaison avec le composé $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ et trouvent que $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ ont un rendement quantique absolu de 19% et de 23% avec un temps de vie, à une température de 300K, de 180 μs et de 130 μs respectivement.^[24]

Nocera *et al.* ont démontré que l'état excité est hautement énergétique et capable de participer à de nombreuses réactions de transfert d'énergie^[25] et d'électrons.^[24, 26] Les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HO) et les plus basses vacantes (BV) sont principalement centrées sur le métal.^[24]

Les motifs anioniques à cluster de rhénium présentent des propriétés optiques voisines de celles de leurs homologues à clusters de molybdène. Les spectres d'absorption des motifs à

²⁴ Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1878–1882.

²⁵ Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4500–4507.

²⁶ (a) Mussell, R. D.; Nocera, D. G. *Inorg Chem* **1990**, *29*, 3711–3717 ; (b) *J Phys Chem* **1991**, *95*, 6919–6924 ; (c) Jackson, J. A.; Mussell, R. D.; Nocera, D. G. *Inorg Chem* **1993**, *32*, 4643–4645.

cluster $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^{4-}$ (**Figure 11**) sont similaires aux spectres d'absorption des motifs à clusters de molybdène. Ainsi de multiples bandes d'absorption se superposent pour donner une très large fenêtre d'absorption de 210 à 500 nm. Ces motifs présentent également des propriétés de photoluminescence dans le rouge et le proche infrarouge à l'état solide cristallin comme en solution.

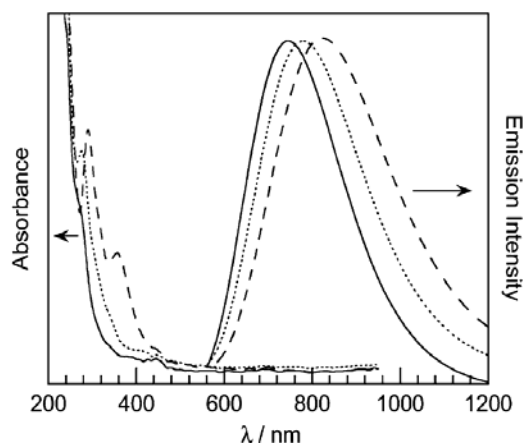


Figure 11 : Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 436 \text{ nm}$) des motifs à cluster $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ (X = Cl, ligne pleine ; X = Br, ligne pointillée ; X = I, tiret) [27]

En 1999, le groupe d'Arratia-Pérez [28] découvre les propriétés de photoluminescence des motifs $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ par calculs quantiques puis suivront les preuves expérimentales par les groupes de N. Kitamura, [29] P. Batail [30] et D.G. Nocera. [31] Ces 3 équipes ont reporté indépendamment l'émission du motif à cluster $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ (X = Cl, Br, I) à température ambiante avec des longueurs d'onde allant de 550 et 1000 nm. L'extinction de la bande d'émission par l'ajout d'oxygène moléculaire confirme le caractère triplet de l'état excité. En utilisant le même concept que Y. Saito [32], N. Kitamura a démontré que le spectre d'émission ainsi que le temps de vie de $[\text{Re}_6\text{S}_8\text{X}_6]^{4-}$ à l'état solide cristallin peuvent être expliqués par plusieurs états excités triplets du cluster. [33] T. Gray a montré par des études spectroscopiques,

²⁷ Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4755–4770.

²⁸ Arratia-Pérez, R.; Hernández-Acevedo, L. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2529–2532.

²⁹ Yoshimura, T.; Ishizaka, S.; Umakoshi, K.; Sasaki, Y.; Kim, H.-B.; Kitamura, N. *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 697–698.

³⁰ Guilbaud, C.; Deluzet, A.; Domercq, B.; Molinie, P.; Coulon, C.; Boubekur, K.; Batail, P. *Chem Commun* **1999**, 1867–1868.

³¹ Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Nocera, D. G.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5932–5933.

³² Saito, Y.; Tanaka, H. K.; Sasaki, Y.; Azumi, T. *J Phys Chem* **1985**, *89*, 4413–4415.

³³ Kitamura, N.; Ueda, Y.; Ishizaka, S.; Yamada, K.; Aniya, M.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6308–6313.

photo-physiques et par calculs quantiques que l'émission n'est pas due à un transfert de charge des ligands vers le métal, mais majoritairement à des transitions électroniques associées au cœur $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Il suggère que l'écart entre la HO et la BV n'est pas sensible à la nature des ligands apicaux en raison du caractère métallique dominant de la HO et de la BV. Ainsi, le temps de vie et la forte luminescence des composés à cluster peuvent être obtenus dès lors que le cœur $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ n'est pas perturbé. On peut toutefois rappeler que des études expérimentales et théoriques, comme celle d'H. Honda *et al.*^[34], ont conclu que les bandes d'absorption des composés à base de cluster Re_6 correspondait à des transferts de charges des ligands (inners et apicaux) vers le métal suggérant ainsi que des conversions internes et des échanges dans le système sont présents et efficaces pour tous les motifs à clusters.

- Discussion sur les propriétés de luminescence des différents luminophores émettant dans le rouge et le NIR.

Il existe deux familles importantes de complexes émettant dans le rouge et proche IR :

- La première famille est composée de cations trivalents de type lanthanide (Ln^{3+}) portant des ligands chromophoriques tels que la porphyrine ou ses dérivés pour favoriser le transfert excitation-énergie vers le cation lanthanide.^[35] Le groupe de T.S. Kang a reporté un complexe de Nd(III) dispersé dans du polystyrène.^[36] Ce dernier (**Figure 12-a**) montre une photoluminescence en solution entre 850 et 1150 nm et un rendement quantique (Φ_{EM}) de 0.0024.

Bien que les lanthanides soient intéressants pour leurs étroites bandes f-f d'émission, leur rendement quantique (Φ_{EM}) dans la région rouge-infrarouge est habituellement faible (<0.005) ce qui rend leur utilisation en tant que luminophores phosphorescents plutôt limitée. Ce problème peut être partiellement résolu en coordinant des ligands organiques fortement absorbants qui vont être utilisés comme des « antennes » pour l'absorption de lumière.^[37]

³⁴ Honda, H.; Noro, T.; Tanaka, K.; Miyoshi, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10791–10797.

³⁵ Bettencourt-Dias, A. de. *Dalton Trans.* **2007**, 2229–2241.

³⁶ Kang, T.-S.; Harrison, B. s.; Foley, T. j.; Knefely, A. s.; Boncella, J. m.; Reynolds, J. r.; Schanze, K. s. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1093–1097.

³⁷ Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 189–227.

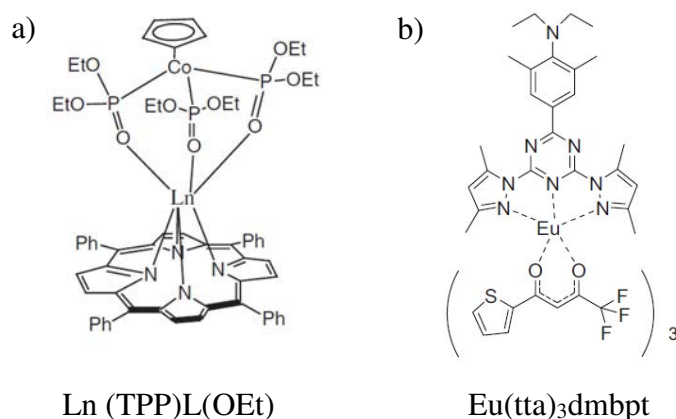


Figure 12 : Complexes de lanthanide a) complexe de Néodyme : Ln (TPP)L(OEt) avec (TPP) : Tetrathénylporphyrin - ($\phi_{\text{EM}} = 0.0024$)^[37] et b) complexe d'Europium $\text{Eu(tta)}_3\text{dmbpt}$ avec (tta) : henoyltrifluoroacetate et (dmbpt) : 2-(N,N-diethyl-2,6-diméthylanilin-4-yl)-4,6-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)-1,3,5-triazine) - ($\phi_{\text{EM}} = 0.59$, $\lambda_{\text{ex}} = 406 \text{ nm}$)^[38]

J.C.G. Bunzli ^[38] a publié les principales avancées dans le domaine des lanthanides luminescents avec par exemple des composés à base d'europium (**Figure 12-b**) possédant des rendements quantiques allant jusqu'à 0.59 ($\lambda_{\text{ex}} = 406 \text{ nm}$).^[39]

- La seconde famille est celle des complexes à base de métaux de transition (Pd^{2+} , Pt^{2+} ou Ir^{3+}). Ils se caractérisent par une intense phosphorescence et une sensibilité du métal à l'environnement chimique. Ainsi C. Borek ^[40], par exemple, a synthétisé un complexe à base de platine : Pt(II)-métalloporphyrine (**Figure 13**) émettant à 765 nm avec un rendement quantique $\Phi_{\text{PL}} = 0.7$, ce qui jusqu'à maintenant reste la valeur la plus haute reportée pour ce type de complexes. On peut cependant préciser que l'émission provenant de l'état excité du

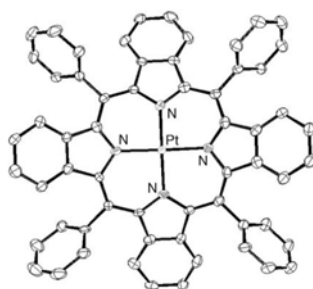


Figure 13 : Complexe à base de Platine Pt(II)-tétrathényltétrabenzoporphyrine ($\phi_{\text{em}} = 0,7$)^[40]

³⁸ Bunzli, J. C. G. *Chem Rev* **2010**, *110*, 2729–2755.

³⁹ Hao, R.; Li, M.; Wang, Y.; Zhang, J.; Ma, Y.; Fu, L.; Wen, X.; Wu, Y.; Ai, X.; Zhang, S.; Wei, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3663–3669.

⁴⁰ Borek, C.; Hanson, K.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Aznavour, K.; Bau, R.; Sun, Y.; Forrest, S. R.; Brooks, J.; Michalski, L.; Brown, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1109–1112.

bloc d n'est pas centrée sur le métal. Ainsi l'émission se retrouve fortement affectée par la nature des ligands et par les interactions inter- et intramoléculaire qu'il peut y avoir dans le matériau final. Les complexes à base d'iridium possèdent de bonnes propriétés de luminescence. Selon la nature des ligands et/ou de l'environnement, ils vont être luminescents dans le rouge, orange, bleu^[41] ou encore dans le vert. Ainsi, l'équipe de Y. Zhou^[42] en 2014 présente une série de complexes d'iridium avec différents ligands et comportant des spectres d'émission allant du vert ($\lambda_{\text{max}} = 536 \text{ nm}$) au proche infrarouge ($\lambda_{\text{max}} = 663 \text{ nm}$) en passant par le jaune et le rouge avec des rendements quantiques allant de 0.014 à 0.224.

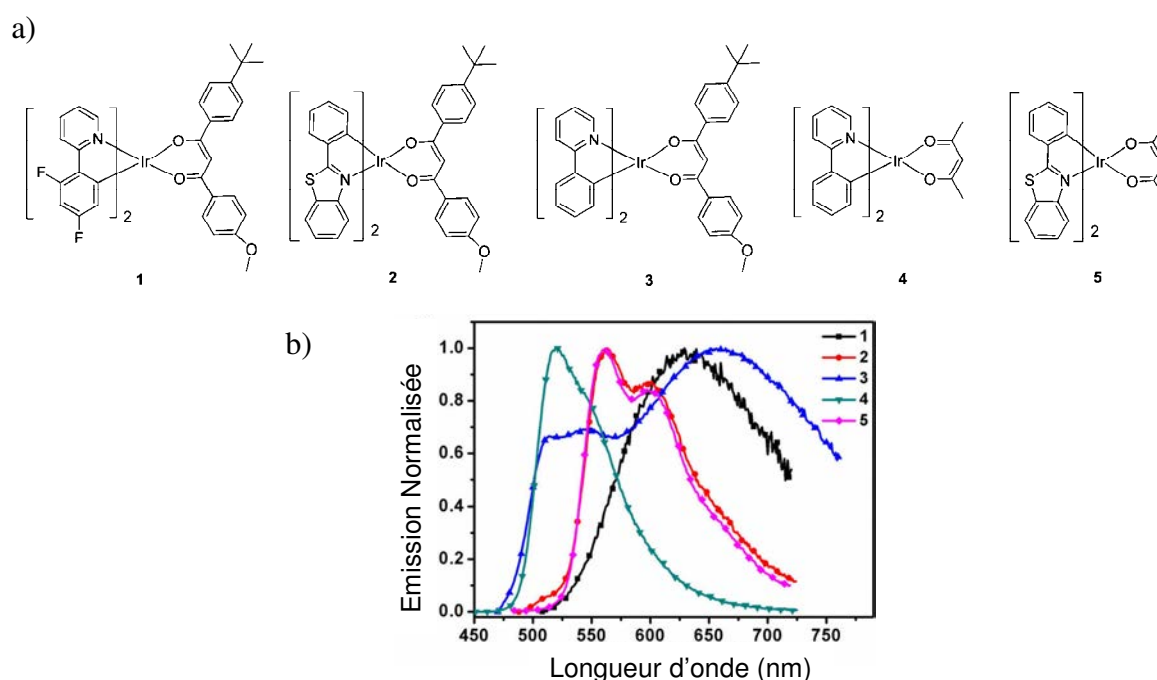


Figure 14 : a) Représentation de complexes d'iridium $(C^N)_2Ir(O^O)$ avec (C^N) représentant le carbone et l'azote des ligands de gauche liés à Ir et (O^O) les oxygènes des ligands de droite et b) spectres de luminescence normalisés, dans le dichlorométhane dégazé ^[42]

Les composés, émissifs dans le rouge et le proche infrarouge (**Figure 14**, composés 1 et 3), possèdent des rendements quantiques relatifs mesurés en solution dans le dichlorométhane dégazé respectivement de 0.014 et de 0.017 (avec comme référence : *fac*-Ir(ppy)₃ ; $\phi_{\text{EM}} = 0,4$).

⁴¹ Zhang, W. G.; Qin, L.; Zhao, S. M. *Adv. Mater. Res.* **2014**, 1033-1034, 1158–1162.

⁴² Zhou, Y.; Gao, H.; Wang, X.; Qi, H. *Inorg. Chem.* **2015**.

De même, l'équipe de S. Ikawa^[43] en 2013 présente un complexe d'iridium tris-cyclométallé photoluminescent (**Figure 15**) dans le rouge-proche IR ($\lambda_{\text{max}} = 694 \text{ nm}$) avec un rendement quantique de 0.014.

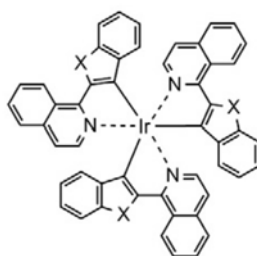


Figure 15 : Structure chimique du complexe d'iridium tris-cyclométallé avec $X = S$ ^[43]

Les complexes de palladium sont aussi capables d'émettre dans le rouge et proche IR. C'est le cas par exemple du complexe de palladium tetraphenylporphyrin (TPP) ainsi que de son dérivé comportant des groupements fluorenyls attachés directement en position -mésos du phényle (TFP).^[44] Bien qu'assez proche dans leur structure, la photoluminescence des deux composés, à une longueur d'onde d'excitation de 350 nm, diffère par un déplacement vers le rouge du composé TFP : $\lambda_{\text{max TPP}} = 705 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max TFP}} = 715 \text{ nm}$ comme on peut le voir sur la **Figure 16**. Les rendements quantiques relatifs des deux composés sont de $\phi_{\text{em TPP}} = 0,012$ et $\phi_{\text{em TFP}} = 0,009$ (à 298K, référence : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ dans H_2O).

⁴³ Ikawa, S.; Yagi, S.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Fujiwara, H.; Koseki, S.; Sakurai, Y. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 38, 14–19.

⁴⁴ Drouet, S.; Paul-Roth, C. O.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *New J. Chem.* **2011**, 35, 438–444.

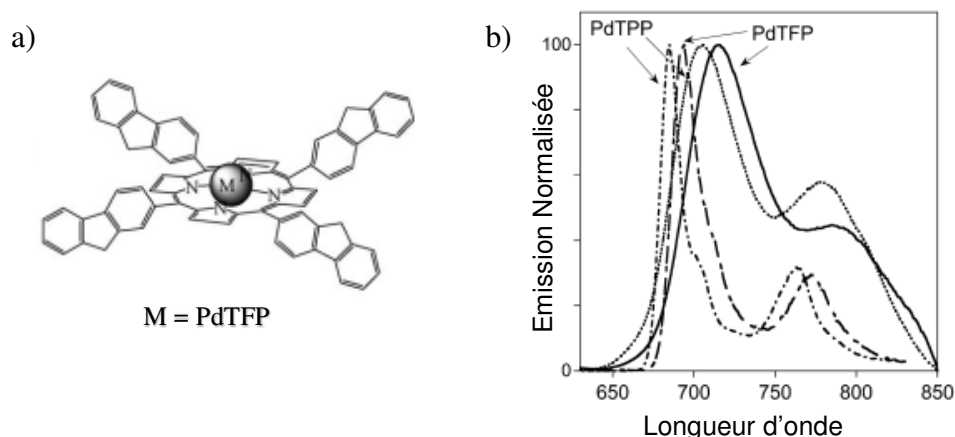


Figure 16 : a) Représentation du complexe de palladium PdTFP avec TFP = Tetraphenylporphyrin b) spectres de photoluminescence PL des composés PdTPP et PdTFP dans le dichlorométhane dégazé (lignes pleines) et dans un mélange de solvants (lignes pointillées) pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ [44]

- Comparaison des propriétés de luminescence des composés à clusters octaédriques avec les propriétés de luminescence des complexes d'ions métalliques ou de terres rares.

Les clusters de métaux de transitions Mo_6 ou Re_6 luminescents présentent des avantages non négligeables sur les autres luminophores luminescents dans le rouge et proche infra-rouge :

- les propriétés d'émission des clusters M_6 ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mo}$) sont intéressantes pour leurs fortes intensités avec des rendements quantiques supérieurs à 0,8 pour des motifs de type $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OOC}\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_6]^{2-}$ ($n = 1, 2, 3$), atteignant même la valeur limite de 1 pour $n = 1$ [45]
- la gamme d'émission des clusters à métaux de transition sera peu affectée par l'environnement et la nature des ligands comparativement aux autres composés à métaux de transition (Pd^{2+} , Ir^{3+} , $\text{Pt}^{2+} \dots$) car l'origine de luminescence est liée à des transitions électroniques dans le cœur $\{\text{M}_6\text{X}_8\}$
- les clusters de métaux de transition sont moins coûteux comparativement aux complexes de platine, palladium ou iridium ; ce qui les rend très attractifs pour des applications dans les domaines de l'affichage et de l'éclairage

⁴⁵ (a) Sokolov, M. N.; Mihailov, M. A.; Peresypkina, E. V.; Brylev, K. A.; Kitamura, N.; Fedin, V. P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6375–6377 ; (b) Kirakci, K.; Kubát, P.; Dušek, M.; Fejfarová, K.; Šícha, V.; Mosinger, J.; Lang, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 3107–3111.

- les clusters à métaux de transition, synthétisés à haute température, sont plus stables et ne sont pas sujets au photoblanchiment, contrairement aux luminophores organiques.

1.4.2 Les propriétés d'oxydoréduction

Les motifs $[M_6X^i_8L^a_6]^{n-}$ ($M = Mo$ ou Re ; $X =$ halogènes ou S ; $L =$ halogènes, chalcogènes, CN , CF_3COO^- ; $n = 2, 3, 4$) rapportés dans le **Tableau 2** sont caractérisés par une vague d'oxydation réversible correspondant au passage de 24 à 23 électrons par cluster. Les potentiels d'oxydation diffèrent en fonction de la nature du métal et des ligands inners ou apicaux.

En ce qui concerne les motifs à clusters de molybdène $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{n-}$ ($X = Cl, Br, I$), on remarque que plus l'halogène est électronégatif plus le potentiel d'oxydation du composé est haut. Ainsi, avec du chlore, l'oxydation a lieu à 1,53 V alors que pour l'iode l'oxydation se fait à 0,97 V.

Pour la série $[Mo_6X^i_8(CF_3COO)^a_6]^{n-}$ ($X = Cl, Br$ et I), les propriétés d'oxydo-réduction sont peu influencées par le remplacement de l'halogène apical par le groupement CF_3COO^- . Par exemple, le potentiel d'oxydation de $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ est de 1,53 V alors qu'il est de 1,56 V pour le motif $[Mo_6Cl^i_8(CF_3COO)^a_6]^{2-}$.

Tableau 2 : Potentiel d'oxydoréduction pour les couples $[Mo_6X^i_8Y^a_6]^- / [Mo_6X^i_8Y^a_6]^{2-}$. ΔE_p est la différence entre le pic d'oxydation et le pic de réduction. La vitesse de balayage est de 0,1 V.s⁻¹

Composé	ΔE_p (V)	Solvant	Référence	Ref
$[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{-2-}$	1.53	Acétonitrile	ECS	[26b]
$[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-/3-}$	-1.56	Acétonitrile	ECS	[26b]
$[Mo_6Br^i_8Br^a_6]^{-2-}$	1.38	Acétonitrile	ECS	[24, 46]
$[Mo_6I^i_8I^a_6]^{-2-}$	0.97 ^b	Acétonitrile	ECS	[47]
$[Mo_6Cl^i_8(CF_3COO)^a_6]^{-2-}$	1.565 ^b	Acétonitrile	Fc ⁺ /Fc	[48]
$[Mo_6Br^i_8(CF_3COO)^a_6]^{-2-}$	1.228	Acétonitrile	Fc ⁺ /Fc	[48]
$[Mo_6I^i_8(CF_3COO)^a_6]^{-2-}$	0.926 ^c	Acétonitrile	Fc ⁺ /Fc	[48]

⁴⁶ Ebihara, M.; Toriumi, K.; Saito, K. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 13–18.

⁴⁷ Ababou-Girard S.; Cordier S.; Fabre B.; Molard Y.; C., P. *Chem Phys Chem* **2007**, 8, 2086–2090.

⁴⁸ Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. *Dalton Trans.* **2013**.

$[(\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{S})\text{Cl}_6]^{3-}$	0.55	Acétonitrile	ECS	[49]
$[(\text{Mo}_6\text{Br}_6^i\text{S}_2^i)(\text{CN})_6^a]^{4-}$	-0.056	Acétonitrile	ECS	[50]
$[(\text{Mo}_6\text{Br}_6^i\text{Se}_2^i)(\text{CN})_6^a]^{4-}$	-0.068	Acétonitrile	ECS	[50]
$[\text{Re}_6\text{S}_8^i\text{Cl}_6^a]^{3-/4-}$	0.27	Acétonitrile	ECS	[51]
$[\text{Re}_6\text{S}_8^i\text{Br}_6^a]^{3-/4-}$	0.31	Acétonitrile	ECS	[51]
$[\text{Re}_6\text{S}_8^i(\text{CN})_6^a]^{3-/4-}$	0.55	Acétonitrile	ECS	[52]
$[\text{Re}_6\text{Se}_8^i(\text{CN})_6^a]^{3-/4-}$	0.33	Acétonitrile	ECS	[52]
Ferrocène (Fc) ^{+1/0}	0.40	Acétonitrile	ECS	[53]

i = inner a= apical ; ^b Le premier pic d'oxydation. ^c Le premier couple d'oxydoréduction ; ECS : électrode au calomel saturé

La comparaison des potentiels d'oxydation des chalcobromures de molybdène avec les bromures de molybdène met en évidence que ceux-ci diminuent lorsque le brome est remplacé par un chalcogène (+1.38 V pour $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ et +0.55 V pour $[\text{Mo}_6\text{Br}_7\text{S}]^{3+}$ et -0.056 V pour $[\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{S}_2]^{2+}$). La nature du chalcogène ne modifie que peu le potentiel d'oxydation (-0.068 V pour $[\text{Mo}_6\text{Br}_6\text{Se}_2]^{2+}$).

Les différents composés à clusters de rhénium possèdent des potentiels d'oxydo-réduction plus bas que les clusters de molybdène. En général, on peut noter que le potentiel d'un cluster de molybdène sera au-dessus de 0,9V alors que le potentiel d'un cluster de rhénium sera en dessous (de 0,20 à 0,60V dans les exemples).

La nature du ligand halogène en position apicale fait peu varier la valeur du potentiel (+0,27 pour $[\text{Re}_6\text{S}_8^i\text{Cl}_6^a]^{3-/4-}$ et +0,31 pour $[\text{Re}_6\text{S}_8^i\text{Br}_6^a]^{3-/4-}$). Le remplacement de ligands apicaux de type halogène par des groupements cyanures conduit à une augmentation du potentiel d'oxydation (ex : $[\text{Re}_6\text{S}_8^i(\text{CN})_6^a]^{3-/4-}$ possède un potentiel de 0.55V). De même, la modification du cœur à cluster entraîne des variations importantes. En effet le remplacement

⁴⁹ Ebihara, M.; Toriumi, K.; Saito, K. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 13–18.

⁵⁰ Cordier, S.; Naumov, N. G.; Salloum, D.; Paul, F.; Perrin, C. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 219–226.

⁵¹ Long, J. R.; McCarty, L. S.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4603–4616.

⁵² Yoshimura, T.; Ishizaka, S.; Sasaki, Y.; Kim, H.-B.; Kitamura, N.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. E. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 1121–1122.

⁵³ Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.

d'atomes de soufre inners du motif $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ par des atomes de sélénium conduit à une diminution du potentiel d'oxydation de 0.2 V pour $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

1.4.3 Les propriétés magnétiques

Lorsque les interactions entre les motifs sont faibles, les composés sont isolants et les électrons d sont localisés sur le cluster. Si le nombre d'électrons de valence par cluster est pair, alors le composé est diamagnétique car tous les électrons sont appariés. En revanche, si le VEC est impair, le cluster est magnétique du fait de la présence d'un électron célibataire sur la plus haute orbitale occupée (HO) du diagramme d'orbitales moléculaires. Ainsi, les motifs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ayant un VEC de 24 électrons dans le ternaire $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$ ^[54] sont diamagnétiques et les motifs W_6Br_{14} ayant un VEC de 23 électrons dans le ternaire $\text{NaW}_6\text{Br}_{13}$ ^[55] sont magnétiques. Jusqu'à présent, aucun ordre ni aucune interaction magnétique particulière n'ont été mis clairement en évidence dans les composés synthétisés par chimie du solide à motifs M_6L_{14} .

1.4.4 Les propriétés de transport

La substitution progressive des ligands halogènes par des ligands chalcogènes dans les motifs Mo_6L_{14} conduit à la condensation progressive des motifs M_6L_{14} . Du point de vue électronique, ceci se traduit par une transition progressive de solides moléculaires dans lesquels les électrons de valence sont localisés sur les clusters vers des composés à structure de bande dans lesquels les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble du solide. Au niveau des propriétés physiques, cette transition se traduit par le passage d'isolants luminescents à des composés conducteurs non luminescents. Les phases de Chevrel correspondent à la condensation ultime de motifs $\text{Mo}_6\text{Q}_i^i\text{Q}_6^a$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se} \text{ et } \text{Te}$) dans les trois directions de l'espace selon des doubles connexions $\text{L}^{i-a}/\text{L}^{a-i}$ pour former un réseau de formule développée $\text{Mo}_6\text{Q}_i^{i-a/2}\text{Q}_6^{a-i/2}\text{Q}_2^a$ selon la notation de Schäfer (**Figure 17-a**).

⁵⁴ Boesch, S.; Keller, H. L. *Z Krist.* **1992**, 200, 305–315.

⁵⁵ Zheng, Y.-Q.; Peters, K.; Hönl, W.; Grin, Y.; von Schnering, H. G. *Z. Für Krist.* **2010**, 212, 453–457.

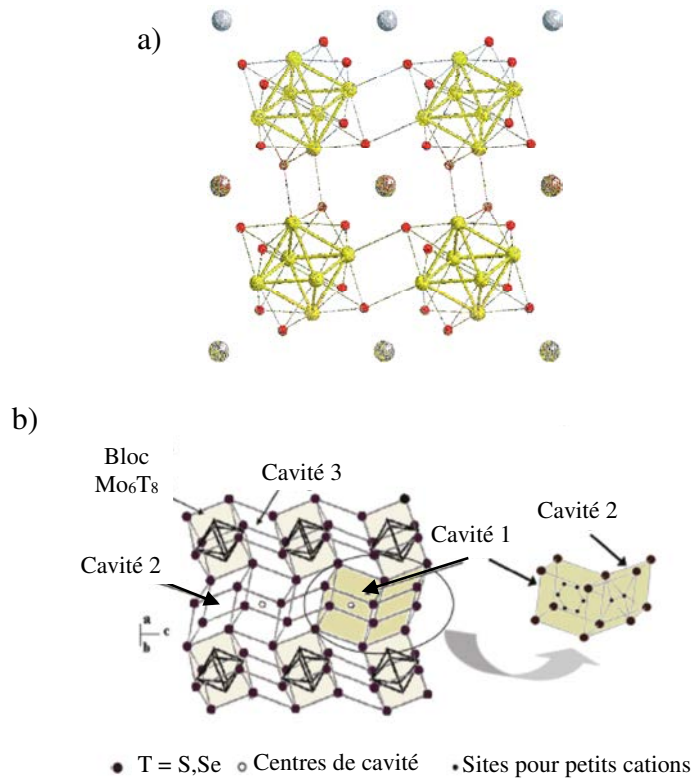


Figure 17 : a) Représentation des connexions $\text{La}^{\text{a-a}}/\text{La}^{\text{a-i}}$ dans les phases de Chevrel
b) Représentation des cavités dans lesquelles sont localisés les cations [56]

Ce type de condensation conduit d'une part à la formation d'une structure de bande et d'autre part à la formation de canaux dans lesquels des contre-cations A peuvent s'insérer (**Figure 17-b**). En fonction du VEC et de la nature des contre-cations, ce type de matériau présente des propriétés de conduction électronique et de conduction ionique. La formule générale des phases de Chevrel est $\text{A}_y^{\text{n+}}\text{Mo}_6\text{Q}_8$ où M est un cation (alcalin, alcalino-terreux, élément 3d, terre rare, Pb, Sn, Cd, Ag...) et X est un chalcogène (S, Se, Te). Selon leur composition (la nature, la taille et la stœchiométrie cationique), ces matériau peuvent présenter des propriétés remarquables, physiques et chimiques (ex. : superconductivit , conduction électronique et ionique, thermoélectricité, magnétisme...).^[57]

⁵⁶ Aurbach, D.; Suresh, G. S.; Levi, E.; Mitelman, A.; Mizrahi, O.; Chusid, O.; Brunelli, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4260–4267.

⁵⁷ (a) Mulhern, P. J.; Haering, R. R. *Can. J. Phys.* **1984**, *62*, 527–531 ; (b) Fischer, O.; Jones, H.; Bongi, G.; Sergent, M.; Chevrel, R. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1974**, *7*, L450 ; (c) Matthias, B. T.; Marezio, M.; Barz, H. E.; Corenzwil, E.; Cooper, A. S. *Science* **1972**, *175*, 1465 – &.

2 Des solides inorganiques aux assemblages moléculaires, supramoléculaires et nanomatériaux

La préparation d'assemblages moléculaires et supramoléculaires à partir de clusters d'éléments de transition nécessite plusieurs étapes. La première étape consiste à synthétiser les précurseurs par chimie du solide à haute température. La seconde consiste à effectuer des réactions d'excision par chimie du solide ou en solution. Le but de cette étape est d'obtenir des espèces moléculaires solubles à motifs anioniques associés à des contre-cations inorganiques ou organiques. Le composé pourra ensuite être modifié par l'échange de ses ligands apicaux par des ligands fonctionnels pour obtenir de nouvelles propriétés. Si besoin, la nature des contre-cations pourra être adaptée afin d'obtenir des intermédiaires dont la solubilité sera compatible avec les modes de synthèses pour des assemblages moléculaires ou matériaux ciblés.

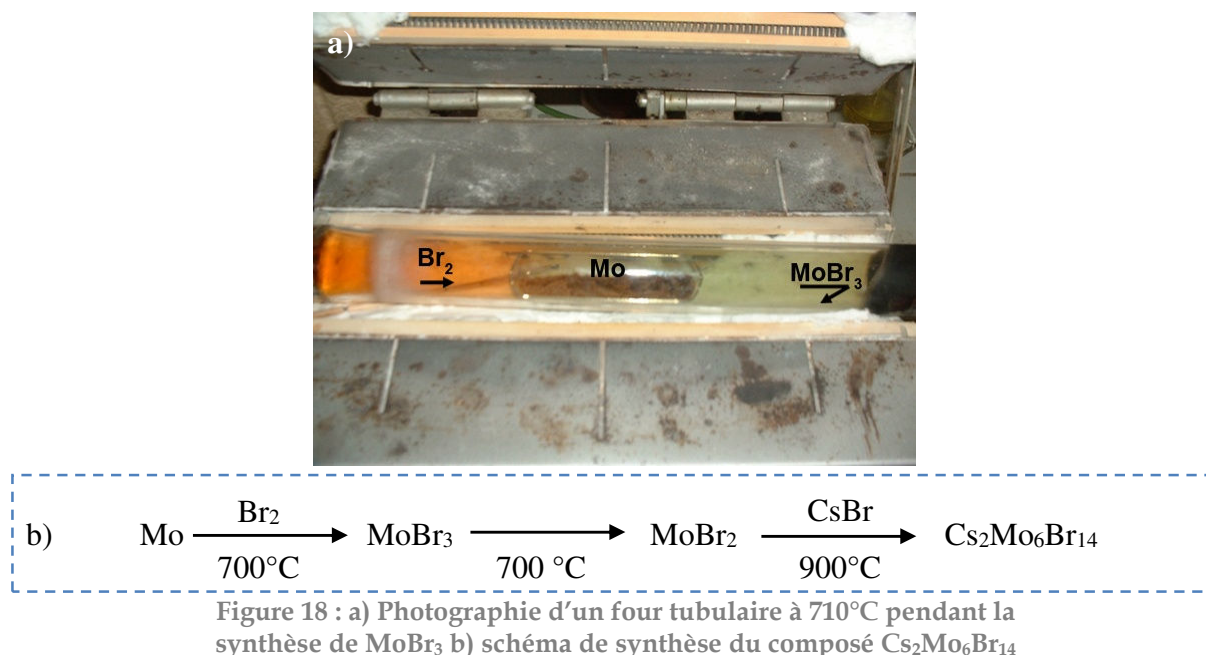
2.1 Synthèse de précurseurs solubles à motifs M_6L_{14}

2.1.1 Chimie du solide

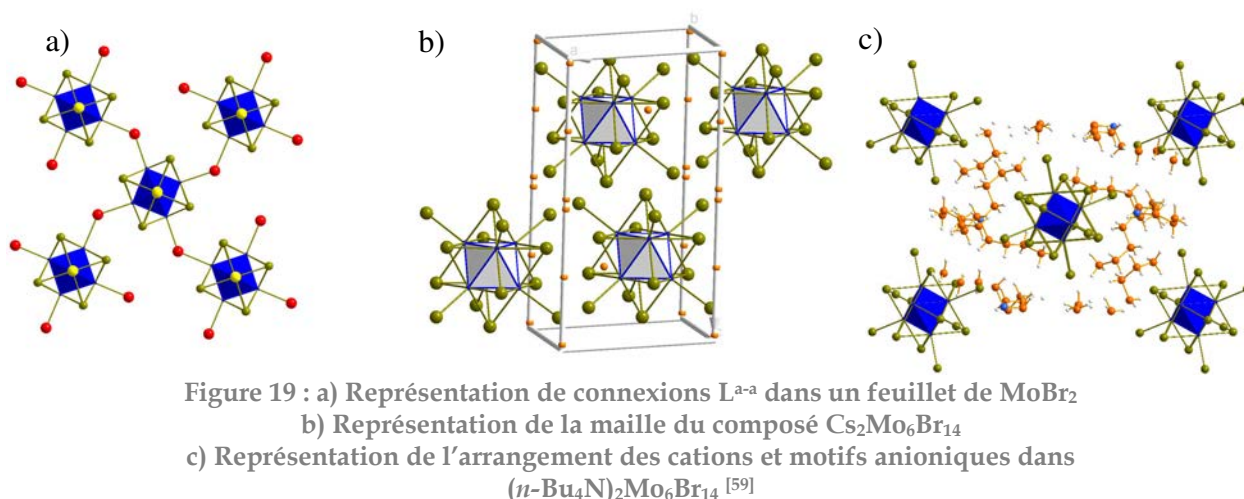
Les composés à motifs M_6L_{14} dans lesquels les clusters octaédriques sont associés à des ligands halogènes et/ou chalcogènes sont obtenus par chimie du solide. Dans cette partie, nous ne décrivons que les préparations de composés présentant des cœurs $\{Mo_6Br_8\}$ et $\{Re_6Se_8\}$. Plusieurs protocoles expérimentaux sont reportés dans la littérature pour obtenir les ternaires $Cs_2Mo_6Br_{14}$ et $Re_6Q_8Br_2$ utilisés comme précurseurs de clusters octaédriques dans la chimie des clusters de molybdène et de rhénium respectivement.

2.1.2 Préparation du ternaire $Cs_2Mo_6Br_{14}$

La première étape de cette synthèse consiste à préparer le binaire Mo_6Br_{12} ($MoBr_2$). La structure de ce dernier est basée sur la condensation de motifs $[Mo_6Br_8Br^a_6]$ par 4 ligands apicaux pour donner des feuillets $Mo_6Br_8Br^{a-a}_{4/2}Br^a_2$. $MoBr_2$ s'obtient en faisant réagir un courant de Brome (Br_2) sur du Molybdène métallique à 700°C.



L'intermédiaire MoBr₃ formé au cours de cette étape est ensuite décomposé à 700°C sous courant d'azote en MoBr₂ et MoBr₄ facilement séparables dans le tube réactionnel.^[58] En raison de la connectivité des motifs (**Figure 19-a**), ce composé est peu soluble. Pour augmenter la solubilité du cluster, il est nécessaire d'effectuer une réaction d'excision consistant à isoler les motifs [Mo₆Br₁₄]²⁻ (**Figure 19-b**).



⁵⁸ Schäfer, H.; Schnering, H. G. V.; Tillack, J.; Kuhn, F.; Wöhrle, H.; Baumann, H. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281–310.

⁵⁹ Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 411–416.

Cette réaction consiste à faire réagir le composé MoBr_2 avec du CsBr à 900°C dans un tube de silice pour obtenir le ternaire $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$. $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (**Figure 20**) est un précurseur soluble et stable en solution hydro-alcoolique et dans une moindre mesure dans l'acétone et l'acétonitrile.

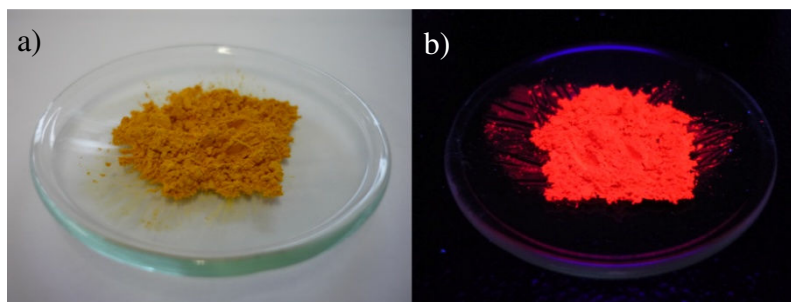


Figure 20 : Poudre de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ a) après purification, photographiée à la lumière du jour et b) sous excitation à 365 nm

2.1.3 Réaction de métathèse, formation du composé $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$

Par une réaction de métathèse cationique, le cation Cs^+ est facilement changé en $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ($\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$) par précipitation de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ qui est très soluble en milieu organique.^[59] Pour réaliser cette métathèse, le composé $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ est simplement mis en solution dans un mélange eau/éthanol (ratio volumique 1/1), en présence d'un excès de $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$. Un précipité de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ est rapidement obtenu et est récupéré par sédimentation. Le produit est ensuite lavé plusieurs fois avec des mélanges eau/éthanol afin d'éliminer l'excès de $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$. Le composé à cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, soluble en milieu organique grâce aux contre-cations $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ et stable à l'air est un bon précurseur pour la synthèse de composés hybrides.

2.1.4 Préparation du précurseur quaternaire $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6$ à clusters Re_6

Dans le cas du rhénium, les précurseurs inorganiques les plus utilisés pour la chimie en solution sont les quaternaires $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_8\text{Br}_6\text{-CsBr}$ ou $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}_6\text{-2CsI}$ obtenus par réaction entre les éléments (Re , S ou Se) et les sels de césium correspondants en tube de silice à haute température. Un autre précurseur de plus en plus utilisé est $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ ($\text{Q} = \text{S}$ et Se) qui s'obtient directement à partir des éléments en tube scellé à haute température. Ainsi, du rhénium

métallique est mélangé avec du sélénium (ou du soufre). Du brome liquide est ajouté en proportion stœchiométrique dans une ampoule de silice scellée sous vide et chauffée à 850°C pendant deux jours pour obtenir le composé $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$. Les composés $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6$ et $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6$ ont ensuite été synthétisés d'après les protocoles décrits par Yarovoi *et al.*^[60] $\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_2$ est mélangé avec de l'hydroxyde de potassium et chauffé à l'air à 200°C pour le soufre (ou 280°C pour le sélénium) dans un creuset de platine. Les protocoles de synthèses de ces composés sont schématisés sur la **Figure 21**.

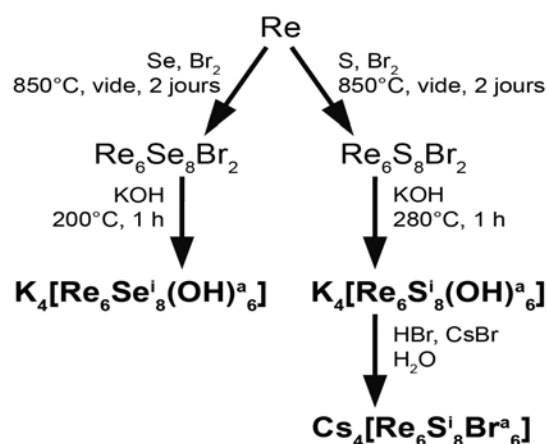


Figure 21 : Représentation schématique de la synthèse des composés à cluster de rhénium (Re_6)

2.2 Fonctionnalisation des clusters Re_6 et Mo_6

Comme nous l'avons vu dans les rappels, les motifs à cluster M_6L_{14} sont constitués d'un cœur $\text{M}_6\text{L}_8^{\text{i}}$ caractérisé par des liaisons covalentes M-L^{i} . Ce dernier est stabilisé par six ligands terminaux L^{a} liés au cœur par des liaisons M-L^{a} , plus ioniques que les liaisons M-L^{i} . La liaison M-L^{a} étant plus faible, le ligand apical sera donc plus labile et plus facile à substituer par des ligands organiques par chimie douce. Les clusters octaédriques de métaux de transitions se prêtent donc particulièrement bien à l'élaboration d'assemblages moléculaires. L'utilisation de clusters octaédriques permet la coordination de gros ligands selon un arrangement octaédrique. La taille du cœur métallique diminue effectivement l'encombrement stérique entre les ligands

⁶⁰ Yarovoi, S. S.; Mironov, Y. V.; Naumov, D. Y.; Gatilov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Kim, S.-J.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3945–3949.

et sa géométrie impose l'arrangement des ligands entre eux, ce qui est difficilement réalisable avec un seul centre métallique. Les réactions utilisées en chimie de coordination permettent, dans des conditions douces, de substituer un ou plusieurs ligands apicaux du cluster par des ligands organiques fonctionnels en une ou plusieurs étapes. La plupart des réactions de substitution par des ligands fonctionnels se font en milieu organique. L'objectif d'associer des ligands organiques à des clusters est double : d'une part, obtenir des assemblages moléculaires structurés dans lesquels les propriétés des clusters et des ligands peuvent éventuellement interagir ; d'autre part, greffer sur le cluster des fonctions qui pourront être impliquées dans l'élaboration de matériaux hybrides, dans le but d'y introduire des propriétés physiques propres aux clusters (notamment des propriétés optiques).

2.2.1 Fonctionnalisation des clusters octaédriques de molybdène

2.2.1.1 Hexa-fonctionnalisation du motif à cluster $[Mo_6X_{14}]^{2-}$

La substitution de l'ensemble des six ligands halogènes apicaux des motifs $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$) par d'autres ligands inorganiques ou des ligands organiques a été largement étudiée ces cinquante dernières années.^[17c] Par exemple, les travaux de D.W. Shriver et de W. Preetz ont montré que l'ajout de sels d'argent de type $AgBF_4$ à une solution de $(n-Bu_4N)_2Mo_6X^i_8X^a_6$ permettait de substituer les ligands apicaux du cluster par des molécules de solvants de façon concomitante à la formation d'un précipité AgX . Les molécules de solvants de l'espèce solvatée $[Mo_6X^i_8(solvant)^a_6]^{4+}$ sont ensuite facilement remplacées par des atomes d'halogènes voire des groupement de type CN^- , SCN^- ou N_3^- par ajout d'un sel d'ammonium. Cependant, pour obtenir des produits finaux de plus grande pureté, il est préférable d'utiliser le trifluorométhanesulfonique d'argent pour isoler l'intermédiaire $(n-Bu_4N)_2Mo_6X^i_8(CF_3SO_3)^a_6$ par recristallisation. Cet intermédiaire est le précurseur idéal pour la fonctionnalisation des clusters par des pyridines fonctionnelles.

En effet, les solutions de $(n-Bu_4N)_2Mo_6X^i_8(solvant)$ contiennent toujours des ions Ag^+ qui se complexent très facilement avec les pyridines de façon irréversible. Les ligands triflates sont facilement échangés par une grande variété de ligands anioniques comme des halogènes,

les pseudo-halogènes comme les groupements -CN, alkoxides, phénates et carboxylates ^[61] ou alors par des ligands neutres tels que les phosphines, oxydes de phosphines ou encore des pyridines oxydés. ^[62]

Par exemple, le groupe d'Astruc ^[63] a coordonné un cœur $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$, par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène de phénolate, avec un groupement organique dendritique $p\text{-NaO-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{Fc})_3$ pour donner un dendrimère octadecylferrocenyl à cluster de Molybdène (**Figure 22**).

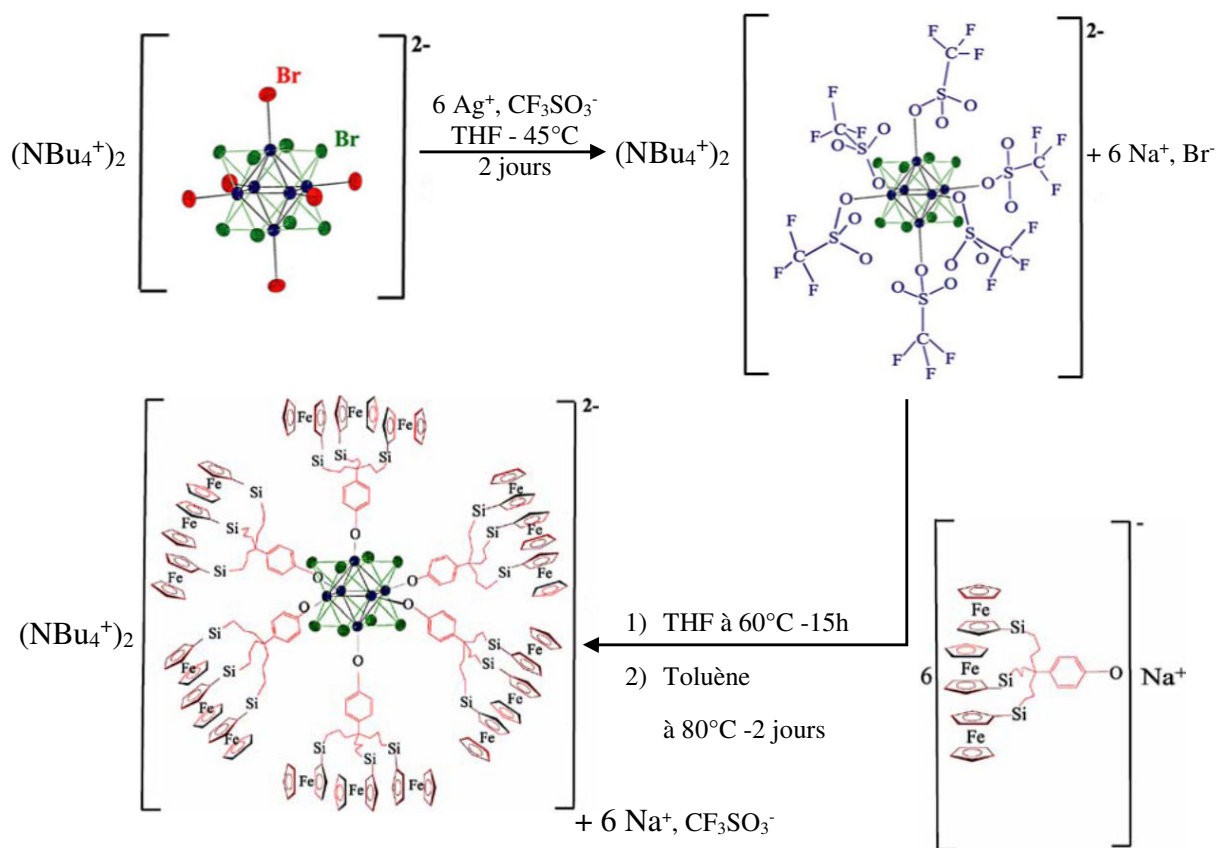


Figure 22 : Synthèse du cluster hexa-substitué $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OC}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_6\text{SiC}_2\text{H}_6\text{Fc})_3)_6$ ^[64]

⁶¹ Gorman, C. B.; Su, W. Y.; Jiang, H. W.; Watson, C. M.; Boyle, P. *Chem Commun* **1999**, 877–878.

⁶² Johnston, D. H.; Gaswick, D. C.; Lonergan, M. C.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg Chem* **1992**, *31*, 1869–1873.

⁶³ Mery, D.; Ornelas, C.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Rodrigues, J.; Astruc, D.; Cordier, S.; Kirakci, K.; Perrin, C. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8*, 1789–1797.

⁶⁴ Mery, D.; Plault, L.; Nlate, S.; Astruc, D.; Cordier, S.; Kirakci, K.; Perrin, C. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2746–2750.

Un groupement tetrathiafulvalène (TTF) a aussi pu être greffé avec succès à différents clusters de molybdène $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[65] Le groupement tetrathiafulvalène est lié à une pyridine par l'intermédiaire d'un groupement éthylénique dans le but de favoriser la communication électronique entre le TTF et le cluster. La coordination des ligands par l'intermédiaire d'un atome d'azote du groupement pyridinyle en position apicale du cluster est mise en évidence par ^1H RMN avec un décalage vers les champs faibles des signaux des protons de la pyridine et par ^{15}N RMN.

La liaison entre le groupement pyridine et le cluster est accompagnée d'un transfert de charge partant du cluster. Par conséquent, l'habilité électro-accepteur du groupement pyridine diminue et dans le même temps le transfert de charge intermoléculaire du groupement TTF vers la pyridine. Cela amène une déstabilisation de l'énergie de la HO du groupement TTF qui se traduit par un déplacement vers le rouge des bandes caractéristiques de transfert de charge du spectre d'absorption. Le groupement TTF possède quant à lui la capacité intrinsèque de faire des interactions π - π pouvant mener à la construction de réseaux organiques.

Une seconde méthode pour l'hexafonctionnalisation des clusters met en jeu le composé $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{MeO})_6$ préparé à partir de Mo_6X_{12} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) et de méthoxyde de sodium^[66] selon la méthode publiée par Nanelli et Block.^[67] Ce composé réagit avec les acides carboxyliques avec libération d'une molécule de méthanol pour donner les carboxylates correspondant qui se greffent in situ sur le cluster via une liaison covalente Mo-O. Cette réaction a été mise en jeu par Gorman et Boyle pour la préparation d'assemblages dendritiques à cœur Mo_6X_8 . En effet, des motifs à cluster intermédiaires $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OMe})_6$, ainsi que $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_6$ décrits initialement par D.F. Shriver en 1992 ont permis le greffage de dendrons phénoxydes encombrants de génération 0, 1 et 2.^[61] C. Gorman a ainsi montré que les motifs à clusters peuvent être utilisés dans la préparation de dendrimères hybrides organiques/inorganiques.

⁶⁵ Prabusankar, G.; Molard, Y.; Cordier, S.; Golhen, S.; Le Gal, Y.; Perrin, C.; Ouahab, L.; Kahlal, S.; Halet, J.-F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 2153–2161.

⁶⁶ Mery, D.; Plault, L.; Nlate, S.; Astruc, D.; Cordier, S.; Kirakci, K.; Perrin, C. *Z Anorg Allg Chem* **2005**, 631, 2746–2750 ; Bain, R. L.; Shriver, D. F.; Ellis, D. E. *Inorganica Chim. Acta* **2001**, 325, 171–174.

⁶⁷ Nannelli, P.; Block, B. P. *Inorg Chem* **1968**, 7, 2423 – & *Inorg Chem* **1969**, 8, 1767 – &.

Ce matériau dendritique à 6 branches, avec un cœur à cluster et une haute symétrie, ne possède pas de propriétés physiques particulières par ses ligands mais il est démontré ici que le greffage de dendrons encombrants ne modifie pas la stabilité du motif à cluster.

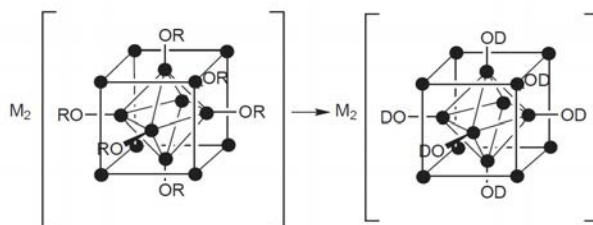


Figure 23 : Motif à cluster $\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8(\text{OR})_6$ utilisé pour la synthèse de dendrimères ($\text{OR}=\text{OMe}$ et OSO_2CF_3) pour les composés initiaux puis $\text{R} = \text{dendron (OD)}$ de génération 0, 1 ou 2 après greffage [61]

En outre et tout comme les dérivés triflatés, les clusters hexa-méthoxy permettent le greffage de dérivés alkoxydes^[68], de phénates^[69] ou de groupements carboxylates^[70]. En 2008, L.Szczepura *et al.*^[71] ont utilisé ce type de précurseur pour obtenir le cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SEt})_6]^{2-}$ et ont démontré que ce précurseur hexa-méthoxy substitué peut être le composé de départ pour de nombreux autres dérivés, contenant des thiolates sur les positions apicales $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SR}_6)]^{2-}$ ($\text{R}=\text{Bu}$, Bn , 3-indolyl and Ph).

Les intermédiaires $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)^a_6$ et $\text{Na}_2\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{MeO})_6$ sont sensibles à l'air et nécessitent donc de travailler sous atmosphère contrôlée et l'utilisation des techniques de Schlenk. Une autre méthode utilisant des intermédiaires stables à l'air a été développée dans l'équipe CSM. Elle consiste à faire réagir le fluorure $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ avec des acides carboxyliques dans du THF.

Le composé à cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ est obtenu par réaction entre le précurseur $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6]^{[59]}$ et AgBF_4 dans un mélange acétone/éthanol (50/50) suivi de l'addition de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{F}$ comme on peut le voir sur la **Figure 24**.

⁶⁸ Perchenek, N.; Simon, A. *Z Anorg Allg Chem* **1993**, 619, 98–102 ; *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 2354–2356.

⁶⁹ Prokopuk, N.; Weinert, C. S.; Siska, D. P.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2000**, 39, 3312 – +.

⁷⁰ Prokopuk, N.; Shriver, D. F. *Inorg Chem* **1997**, 36, 5609–5613.

⁷¹ Szczepura, L. F.; Ketcham, K. A.; Ooro, B. A.; Edwards, J. A.; Templeton, J. N.; Cedeño, D. L.; Jircitano, A. *J. Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7271–7278.

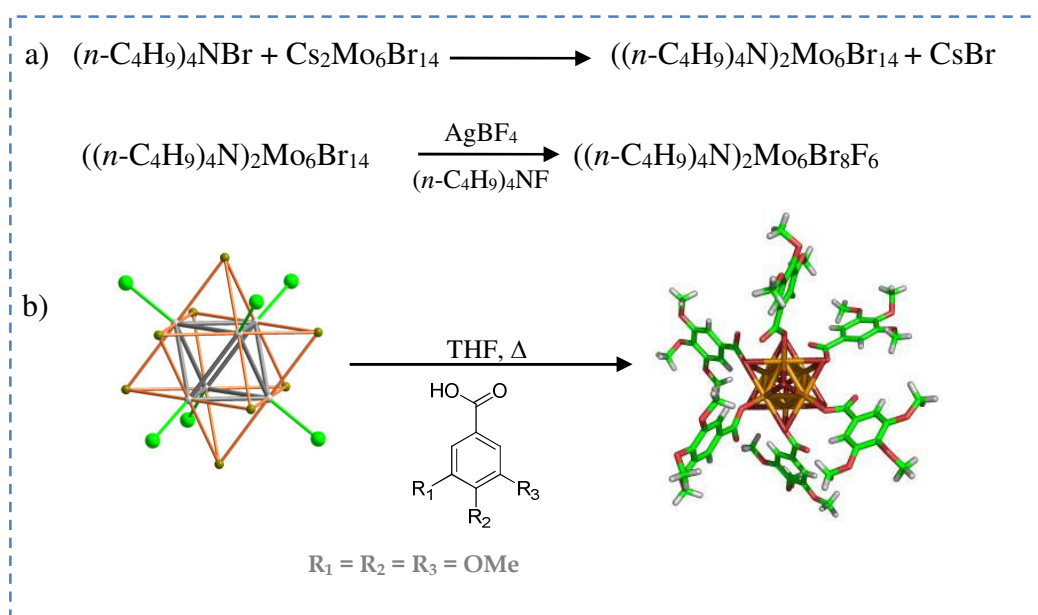


Figure 24 : Synthèse a) du composé $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ et b) du greffage de l'acide 3,4,5 triméthoxybenzoïque par l'intermédiaire d'une fonction carboxylate

Le composé $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ est stable à l'air et est obtenu sous sa forme cristalline.^[72] $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ réagit quantitativement avec les acides carboxyliques pour former les carboxylates correspondants qui se greffent in-situ sur le cluster pour former des liaisons Mo-O covalentes avec libération de HF. En effet, comme discuté par J.H.Clark^[73] pour d'autres réactions entre des complexes fluorés et des acides carboxyliques, les ions F^- réagissent comme une base de Bronsted avec l'acide carboxylique pour former une molécule de HF et le carboxylate correspondant.

2.2.1.2 Fonctionnalisation sélective du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$

La fonctionnalisation des clusters par moins de six ligands est particulièrement intéressante pour l'élaboration d'assemblages supramoléculaires. Dans le cas de la chimie du molybdène, des clusters di-substitués sont obtenus par réactions de ligands coordinants avec du $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ préalablement dissous dans du méthanol. Ainsi, $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ de formule développée $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a-a}}_4\text{Cl}^{\text{a}}_2$ se dissout dans le méthanol pour former l'espèce solvatée $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}^{\text{a}}_4(\text{MeOH})^{\text{a}}_2$. Les molécules de méthanol sont ensuite facilement substituées par des

⁷² Preetz, W.; Bubltz, D.; Von Schnering, H. G.; Saßmannshausen, J. Z. Für Anorg. Allg. Chem. **1994**, 620, 234–246.

⁷³ Clark, J. H. Chem Rev **1980**, 80, 429–452.

ligands organiques fonctionnels.^[74] Les clusters sont liés entre eux par des ponts apical-apical, partageant ainsi 4 ligands chlores entre eux. Ces réactions de fonctionnalisations sélectives mènent à la formation d'isomères -trans et -cis. Par exemple, T.Saito a synthétisé une nouvelle famille de cluster directement greffée à un atome de phosphore $\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_4$ ($\text{R} = n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$ and $n\text{-Pen}$) en faisant réagir une phosphine ternaire avec le cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$.^[74a] Les isomères peuvent être séparés par colonne chromatographique. Plus tard, cette même équipe fonctionnalisera l'isomère-trans en faisant réagir les 4 chlores dans du toluène pour donner des composés tel que $[\text{Mo}_6(\text{C}\equiv\text{C-bz})_4(\text{PR}_3)_2]$.

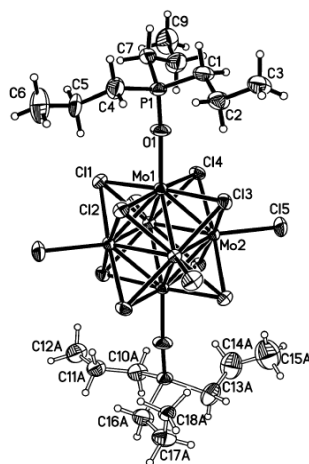


Figure 25 : Représentation du motif trans- $[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\{\text{OP}(n\text{-Pr})_3\}_2\text{Cl}_4]$ ^[74b]

De même, des ligands neutres tel que la pyridine, le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou encore l'oxyde de phosphine peuvent réagir avec le cluster $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ pour générer des composés à cluster de type $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{L}_2\text{Cl}_4]$ ^[74b-75] comme le montre le composé obtenu sur la **Figure 25**.

⁷⁴ (a) Saito, T.; Nishida, M.; Yamagata, T.; Yamagata, Y.; Yamaguchi, Y. *Inorg Chem* **1986**, 25, 1111–1117 ; (b) Szczepura, L. F.; Ooro, B. A.; Wilson, S. R. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2002**, 3112–3116.

⁷⁵ (a) Cotton, F. A.; Curtis, N. F. *Inorg Chem* **1965**, 4, 241 – & ; (b) Fergusson, J. E.; Robinson, B. H.; Wilkins, C. J. *J Chem Soc A* **1967**, 486–490.

2.2.2 Fonctionnalisation des clusters octaédriques de rhénium

2.2.2.1 Hexa-substitution du composé à cluster de rhénium

De façon analogue aux clusters de molybdène, des clusters hexafonctionnalisés de rhénium sont obtenus par chimie de coordination. Les charges des motifs $[\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}_6^a]$ étant inférieures à la charge des motifs $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6^a]^{4+}$, les intermédiaires de synthèse n'impliquent pas les mêmes ligands apicaux. En chimie de coordination du rhénium, un des précurseurs utilisé par les équipes de Z. Zheng ^[76] est le $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4\text{Re}_6\text{Se}_8\text{I}^a_6$ qui permet l'accès à des clusters hexasubstitués, avec des ligands neutres tels que -PEt_3 , -MeCN mais aussi des ligands dendritiques greffés de façon covalente (**Figure 26**).

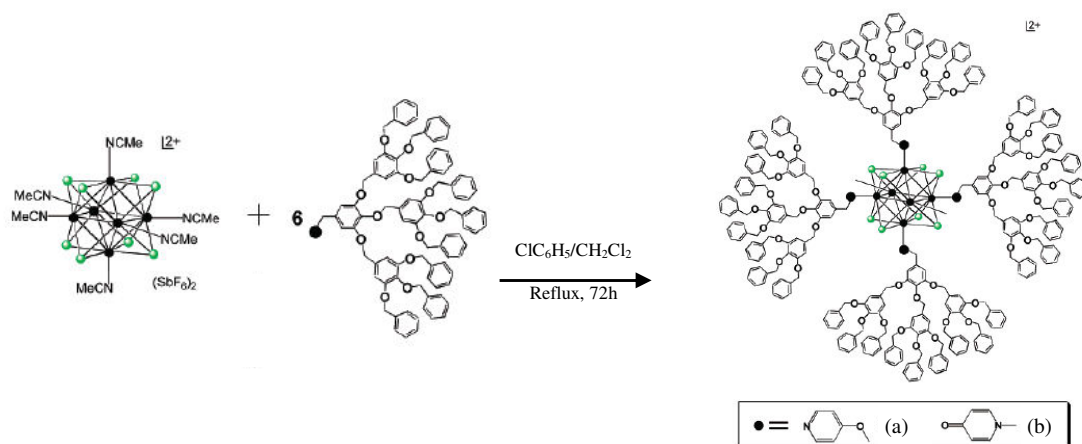


Figure 26 : Schéma de synthèse des composés $(\text{SbF}_6)_2\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{dendron})_6$ réalisés avec différents connecteurs a) pyridine b) pyridone ^[76]

Les analyses ont montré que les propriétés photophysiques sont profondément affectées par le ligand dendritique. Alors que dans un cas, avec un pont pyridine (**Figure 26-a**) les propriétés électroniques ne varient pas par rapport au cluster de départ, le dendrimère avec le pont pyridone (**Figure 26-b**) montre une nouvelle bande sur le spectre électronique entre 700 et 550 nm qui se traduit par une variation de la couleur du composé : d'un composé orange-rouge pour le cluster de départ à un composé vert pour le composé final. Cette couleur verte étant similaire aux composés à cluster oxydés en général, l'hypothèse formulée par Z. Zheng

⁷⁶ Selby, H. D.; Roland, B. K.; Zheng, Z. *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 933–944.

est que l'association du motif à cluster avec le dendron à base de pyridone mène à un déplacement du potentiel d'oxydation du cluster et donc à son oxydation spontanée.

2.2.2.2 Fonctionnalisation sélective du composé à cluster de rhénium

La collaboration entre l'Institut Nikolaev pour la Chimie Inorganique de Novossibirsk et l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'ISCR a permis de mettre au point la fonctionnalisation sélective des clusters de rhénium.^[77] Les composés de formule générale $K_4Re_6Q_8(OH)_6 \cdot 8H_2O$ ^[78] solubles dans l'eau et contenant des motifs $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$ ont été synthétisés avec un rendement élevé par réaction entre $Re_6Q_8Br_2$ et KOH fondu. Ce composé a ensuite réagi dans l'eau avec du *p*-tert-butylpyridine (TBP) pour donner un composé neutre : le trans- $[Re_6Q_8(TBP)_4(OH)_2]$ (**Figure 27-a**).

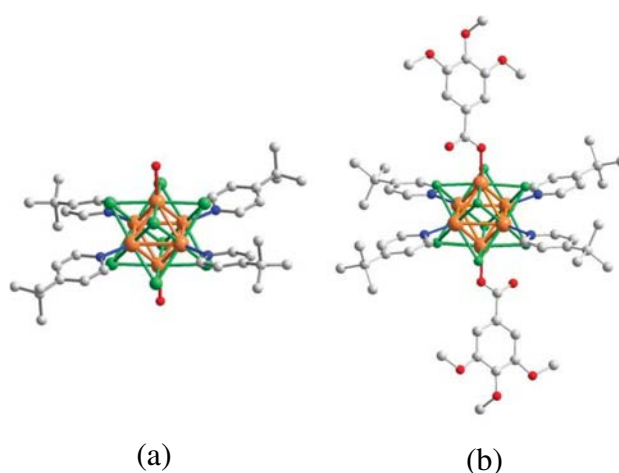


Figure 27 : Représentation des composé à cluster (a) $Re_6Se_8(TBP)_4(OH)_2$ et $Re_6Se_8(TBP)_4(L^1)_2$ ^[78]

L'Equipe de Z. Zheng ^[76, 79] utilise des cœurs à cluster à métaux de transitions Re_6Q_8 ($Q=S, Se, Te$) comme briques moléculaires fonctionnelles pour l'élaboration d'assemblages moléculaires et supramoléculaires, le but étant d'élaborer des assemblages hybrides capables

⁷⁷ Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Fabre, B.; Efremova, O.; Rondeau, D.; Mironov, Y.; Cîrcu, V.; Naumov, N.; Perrin, C. *Dalton Trans.* **2009**, 1297–1299.

⁷⁸ Yarovoi, S. S.; Mironov, Y. V.; Naumov, D. Y.; Gatilov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Kim, S.-J.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3945–3949.

⁷⁹ Zheng, Z.; Long, J. R.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2163–2171.

d'exécuter des fonctions physico-chimiques sophistiquées. Ils ont utilisé le cluster $[(\text{Re}_6\text{Se})_8(\text{PEt}_3)_n(\text{MeCN})_{6-n}]^{2+}$ avec $n = 5, 4$ (cis et trans) et 0.

Ce cluster est préparé à partir du correspondant iodé $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_n\text{I}_{6-n}]^{(n-4)+}$ et dé-iodé par réaction avec AgSbF_6 dans l'acétonitrile (**Figure 28**). La liaison Re- PEt_3 est très forte alors que la liaison Re-I est plus ionique, permettant de précipiter AgI en milieu organique pour remplacer l'iode par une molécule d'acétonitrile CH_3CN peu coordinante.

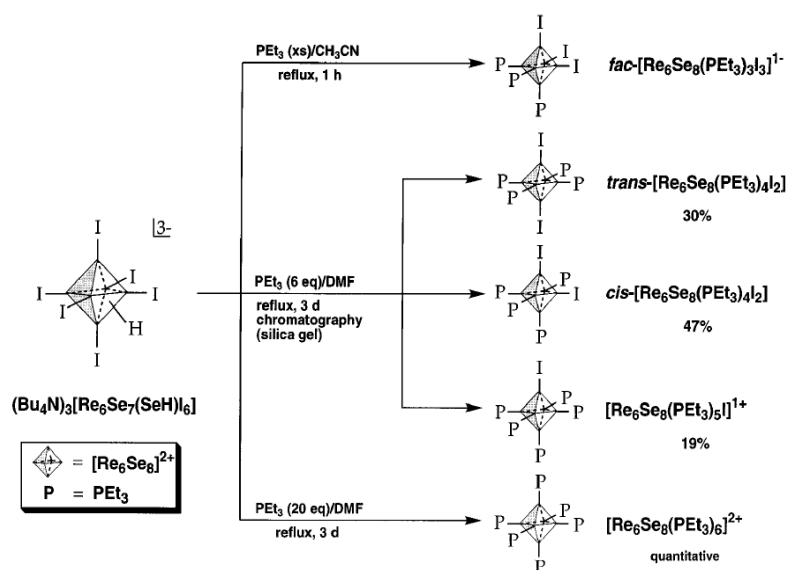


Figure 28 : Résumé des réactions de substitution de ligands terminaux de $[\text{Re}_6\text{Se}_7(\text{SeH})\text{I}_6]^{3-}$ produisant les clusters $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_n\text{I}_{6-n}]^{(n-4)+}$ ($n = 3-6$) [79]

Les groupes de R. H. Holm et Z. Zheng ont largement utilisé les clusters octaédriques contenant des cœurs de motif $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ (hexa-rhénium sélénides) comme briques de construction polyvalentes pour l'élaboration de différents types d'assemblages moléculaires et de réseaux supramoléculaires.

2.2.3 Assemblages moléculaires et supramoléculaires

La possibilité de fonctionnalisation sélective des motifs à cluster, comme vu précédemment, a permis de créer des assemblages et ainsi palier l'agrégation des espèces inorganiques : les clusters peuvent être « condensés » par les ligands qui servent de ponts inter-clusters. L'équipe de Z. Zheng a pu obtenir des assemblages de formes et de dimensions

prédéterminés avec des ligands dérivés de la pyridine, libérant ainsi des molécules d'acétonitrile.^[79] Les clusters ont ainsi pu être intégrés dans des carrés moléculaires, des formes d'étoile avec 3 ou 4 clusters ou encore des dendrimères de clusters.

Une deuxième approche consiste à produire des assemblages supramoléculaires par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes ou encore par une coordination métal-ligand en tant que ponts inter-cluster. En utilisant les sites différenciés des clusters, de nouvelles séries de composés à cluster ont pu être synthétisées.

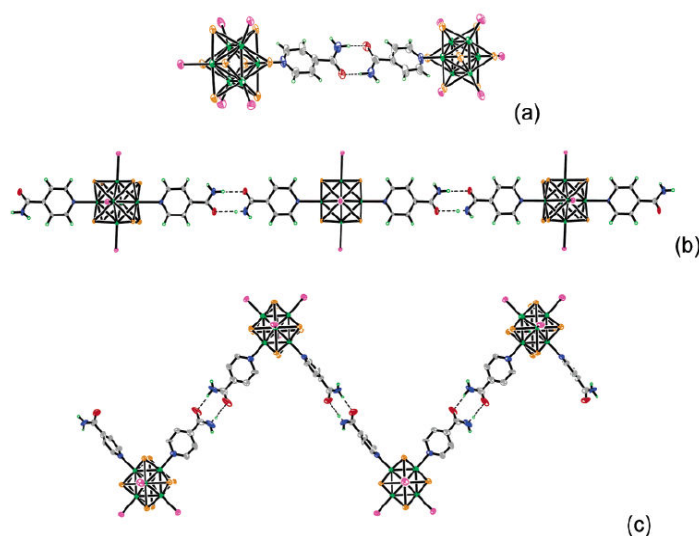


Figure 29 : Différents assemblages supramoléculaires de géométries variées permis grâce à la substitution des clusters et des assemblages par liaisons hydrogènes ^[79]

L'équipe de Z. Zheng a utilisé un ligand, l'isonicotinamine, en excès dans la synthèse, avec le cluster solvaté par des groupements nitriles,^[79] et a permis ainsi de créer de nouveaux dérivés fonctionnalisés par une fonction amide (**Figure 29**). Les fonctions amides peuvent créer des paires amide-amide par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Les clusters, par leurs structures, permettent le contrôle de la géométrie. Les structures de dimères à l'état solide de ces assemblages supramoléculaires ont pu être établies par cristallographie, alors que la formation de carrés moléculaires n'a pu être prouvée, probablement parce que la structure est thermodynamiquement défavorable. Le cluster, grâce à son ou ses sites différenciés, peut également réagir avec un excès de ligand 4,4'-dipyridyl. Le métal tel Co^{2+} ou Cd^{2+} est lié par l'azote libre du ligand 4,4'-dipyridyl et permet un pont avec l'unité suivante. Le greffage sur 2

sites du cluster de ces ligands permet une continuité et la formation d'un polymère avec enchaînement des composés à cluster et des métaux.

3 Elaboration de nanomatériaux à clusters d'éléments de transition

Les études sur les propriétés optique, électronique ou encore magnétique, des clusters octaédriques^[29,80] montrent qu'ils sont potentiellement intéressants pour être intégrés dans des dispositifs optiques ou des sondes biologiques en tant que pigments luminescents. Dans le cas des sondes biologiques, il est nécessaire d'intégrer les composés à cluster dans une matrice inerte biocompatible telle que la silice pour éviter la diffusion ionique, l'oxydation du cluster ou encore un échange de ligand apical en milieu aqueux (comme c'est le cas dans les milieux biologiques), ce qui mènerait à la précipitation du cluster en espèce hydroxo. Dans le cas de l'intégration des clusters dans des dispositifs optiques, la principale contrainte est la nature céramique des précurseurs synthétisés par chimie du solide à haute température. En effet les céramiques sont cassantes et difficiles à mettre en forme sur de grandes surfaces sans avoir recours aux techniques de frittage ou procédés tels que la pulvérisation cathodique. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une idée originale consiste à intégrer les clusters dans des matrices polymères afin de bénéficier des propriétés mécaniques et de mise en forme de la matrice organique tout en conservant les propriétés physiques des clusters inorganiques.

3.1 Elaboration de nanocomposites hybrides à clusters d'éléments de transition

3.1.1 L'encapsulation

F. Grasset *et al*^[81] ont étudié l'insertion de motifs à cluster de type $[M_6X_{14}]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$) associés à des cations césium Cs^+ dans des billes de silice. La silice a l'avantage d'être une matrice neutre utilisable en milieu biologique. Des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des clusters de tailles homogènes ont été préparées à basse température par technique de synthèse par microémulsion eau dans huile. Les synthèses sont reproductibles et permettent

⁸⁰ Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Nocera, D. G.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5932–5933.

⁸¹ Cordier, S.; Dorson, F.; Grasset, F.; Molard, Y.; Fabre, B.; Haneda, H.; Sasaki, T.; Mortier, M.; Ababou-Girard, S.; Perrin, C. *J. Clust. Sci.* **2009**, 20, 9–21.

d'obtenir des billes de silice d'un diamètre de 45 nm. La particularité de ces billes de silice est leurs propriétés de phosphorescence dans l'IR grâce à l'incorporation de cluster. La fenêtre d'émission des clusters correspond au minimum d'absorption des tissus et du milieu cellulaire permettant ainsi une réponse optimum en milieu biologique. De plus, il est possible de les conjuguer avec des molécules bio-actives. Ces nouveaux nano-objets sont ainsi potentiellement utilisables en tant que marqueurs fluorescents dans des techniques de détection pour les biosciences et les diagnostics médicaux. L'avantage de l'utilisation des clusters comme pigments luminescents est d'une part qu'ils sont moins toxiques que les luminophores inorganiques de type quantum-dot (ex. : CsSe) et d'autre part qu'ils ne sont pas sensibles au vieillissement par photoblanchiment comme leurs concurrents organiques. Par ailleurs, les clusters localisés à la surface des nanoparticules ont la particularité de générer de l'oxygène singulet ; ce qui permettrait d'utiliser ces objets non seulement pour localiser des cellules cancéreuses mais aussi pour les détruire.

Une autre approche tirant profit de la luminescence des clusters pour des applications dans les biotechnologies consiste à les incorporer dans des dendrimères de maltose-polypropylène amine.^[82]

3.1.2 Les composites à base de cluster

Des nanoparticules multifonctionnelles magnétiques et luminescentes, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ ^[83] ont été synthétisées en une étape à partir du composé à cluster $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ et de nanocristaux de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les billes de silice mesurent en moyenne 50 nm de diamètre, les clusters sont dispersés de façon homogène dans la bille de silice alors que les nanocristaux $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont localisés au centre de la nanoparticule. Le caractère bifonctionnel a été démontré par mesures de susceptibilité magnétique et de luminescence. Le caractère bifonctionnel est illustré sur la **Figure 30**. Une fois dispersées dans l'eau, les nanoparticules

⁸² Kubeil, M.; Stephan, H.; Pietzsch, H.-J.; Geipel, G.; Appelhans, D.; Voit, B.; Hoffmann, J.; Brutschy, B.; Mironov, Y. V.; Brylev, K. A.; Fedorov, V. E. *Chem. – Asian J.* **2010**, 5, 2507–2514.

⁸³ Grasset, F.; Dorson, F.; Molard, Y.; Cordier, S.; Demange, V.; Perrin, C.; Marchi-Artzner, V.; Haneda, H. *Chem. Commun.* **2008**, 4729–4731.

irradiées ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) émettent de la lumière rouge. Elles s'accumulent le long des parois de la cellule attirées par le champ magnétique d'un aimant.



Figure 30 : Images prises par microscopie optique ($\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$) montrant des nanoparticules $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}\text{@SiO}_2$ dispersées s'accumulant près d'un aimant en fonction du temps [83]

Les nanoparticules de fer n'inhibent pas la luminescence des cœurs à cluster $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}$ et la facile fonctionnalisation des billes de silice permet d'en faire un matériau intéressant pour les biotechnologies. La double fonctionnalité luminescence/magnétisme présente un intérêt potentiel pour le bio-marquage et l'imagerie IRM.

3.2 Matériaux hybrides polymères dopés par des motifs à cluster

Les co-polymères hybrides contenant des entités inorganiques luminescentes ont suscité beaucoup d'intérêt ces dix dernières années en raison de leurs applications potentielles dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage. Un des principaux challenges dans la préparation de ce type de matériaux hybrides est de prévenir les séparations de phases et l'agrégation des espèces inorganiques dans la matrice d'accueil. En effet, pour ces applications, le polymère hybride doit être transparent.

L'incorporation de motifs à cluster dans une matrice polymère par dispersion ne permet pas une bonne homogénéité en raison de la ségrégation de phases des parties organiques et inorganiques. Une des premières techniques pour obtenir une bonne homogénéité, et donc de la transparence, est de fonctionnaliser le cœur à cluster avant son incorporation dans la matrice polymère. La première méthode qui a été mise au point pour incorporer des clusters

octaédriques dans un polymère organique consistait au greffage de six unités polymérisables sur les positions apicales du cluster. Une fois le cluster fonctionnalisé, il est dissous dans un monomère et co-polymérisé. Cette méthode a été mise au point par J. H. Golden^[84]. Pour ce faire, il a substitué les six ligands triflates de $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OTf})_6]^{2-}$ par le N-vinylimidazole (NVI). Après dispersion dans le monomère NVI, un copolymère homogène a été obtenu par copolymérisation radicalaire.

L'équipe CSM^[85] a mis au point une stratégie pour incorporer des clusters de rhénium dans une matrice PMMA. Tout d'abord, une brique moléculaire polymérisable tétra-substituée est préparée en faisant réagir le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ avec de la tert-butylpyridine (TBP) (voir **Figure 31-a**). Les deux groupements OH restants subissent une réaction d'estérification avec l'acide méthacrylique (MAC) pour former un cluster fonctionnalisé avec deux groupements méthacrylates. Après avoir réagi avec MAC à reflux, le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]^{4-}$ est obtenu. Les analyses montrent la présence de composés isomères

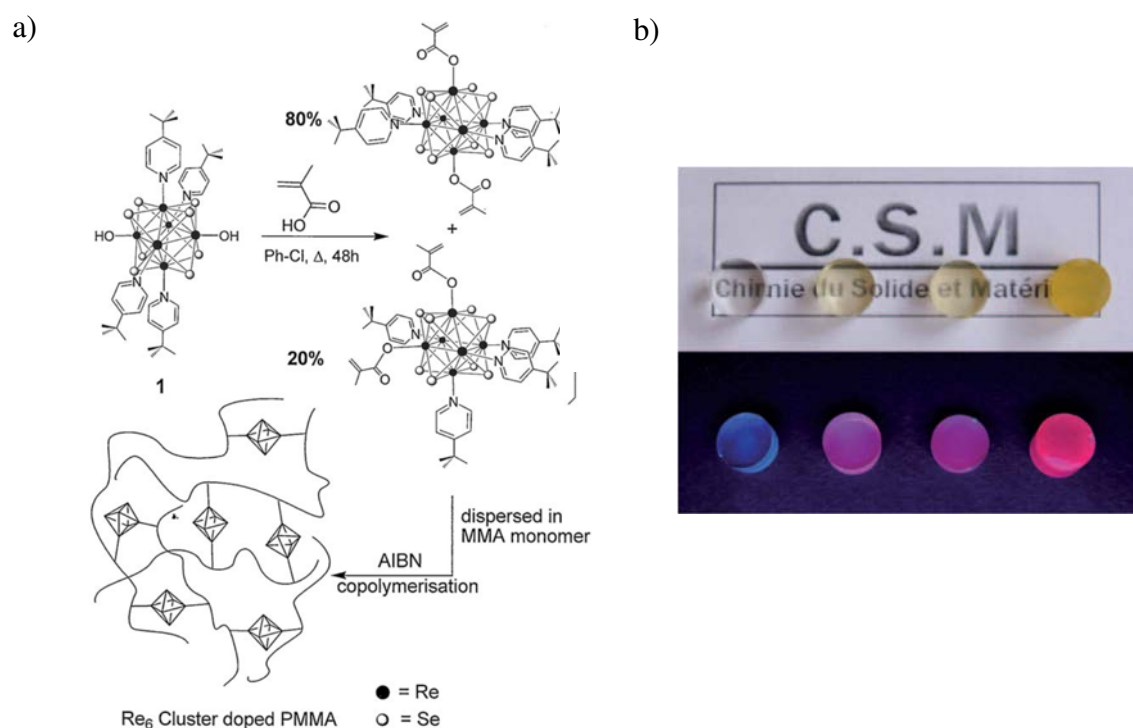


Figure 31 : a) Schéma de la synthèse du co-polymère PMMA dopé par des motifs à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]^{4-}$ b) Photographie de pastilles de PMMA dopées par un cluster de rhénium : 0, 0.025, 0.05 et 0.1% en masse sous lumière du jour puis sous irradiation à 365 nm^[85]

⁸⁴ Golden, J. H.; Deng, H.; DiSalvo, F. J.; Fréchet, J. M. J.; Thompson, P. M. *Science* **1995**, 268, 1463–1466.

⁸⁵ Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C. *Chem. – Eur. J.* **2010**, 16, 5613–5619.

trans- et cis- dans un ratio 80:20. Différentes pastilles de polymères sont réalisées par une copolymérisation avec du méthyl méthacrylate (MMA) et étudiées avec des dopages différents en cluster de rhénium. La faible solubilité du cluster de rhénium dans le polymère PMMA a limité le dopage à 0,1% en masse.

Une quantité plus importante de cluster entraîne un manque de transparence de la pastille. De plus, l'incorporation d'un faible ratio de clusters dans la matrice PMMA permet de garder les propriétés physiques du polymère. Le spectre d'émission montre que les propriétés optiques du cluster sont maintenues après la polymérisation, avec une bande de 600 à 950 nm comme on peut le voir sur la **Figure 31-b**. Le rendement quantique absolu est de 0.07 à l'état solide.

L'équipe CSM a mis au point un procédé similaire pour l'incorporation de clusters de molybdène dans une matrice PMMA.^[86] La stratégie mise au point consiste à tirer profit de la réaction du motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ avec les acides carboxyliques conduisant à la formation de carboxylates qui se greffent *in-situ* sur les positions apicales du cluster. Ainsi l'interaction entre $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ et l'acide méthacrylique conduit à la formation d'un cluster fonctionnalisé par six fonctions méthacrylates par échange des six ligands fluors.

Des pastilles de co-polymères hybrides cluster/PMMA ont ainsi pu être obtenues avec un dopage au cluster de molybdène de 0 à 0,36 % en masse (voir **Figure 32**). Le résultat montre un polymère transparent, ce qui exclut les possibilités de ségrégation macroscopique.

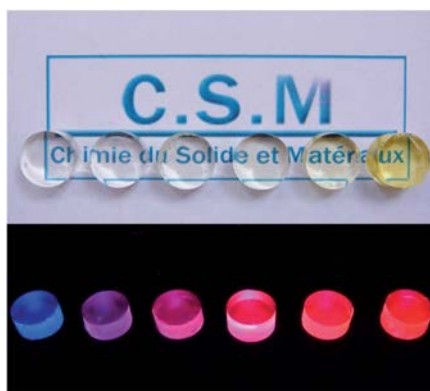


Figure 32 : Photographie de pastilles de PMMA modifiées avec un dopage au cluster de molybdène : de 0 à 0.36% en masse sous lumière du jour puis sous irradiation à 365 nm ^[86]

⁸⁶ Molard, Y.; Labbé, C.; Cardin, J.; Cordier, S. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 4821–4825.

Les analyses des matériaux hybrides dopés montrent que pour une faible quantité de molybdène, la température de transition vitreuse (T_g) diminue fortement. En augmentant la quantité de cluster de molybdène, la T_g ainsi que la masse moléculaire M_w augmente de manière significative. En effet, le monomère de molybdène agit comme un agent de réticulation car il possède 6 fonctions de greffage. Pour la même raison, à partir de 0.18 % en masse en cluster, le polymère ne se solubilise plus complètement dans le THF car il est trop réticulé.

Pour éviter ce problème de réticulation, les derniers travaux réalisés dans l'équipe CSM ont consisté à incorporer le cluster dans la matrice organique par assemblage ionique (**Figure 33**).^[87] En utilisant les contre-cations des clusters comme briques de polymérisation, les motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ peuvent être insérés sans modification et en grande concentration de façon homogène dans le polymère tout en conservant les propriétés du polymère PMMA d'origine. Le co-monomère hybride est synthétisé à partir du composé à cluster $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$. Par une réaction d'échange cationique, le césium est remplacé par un sel d'ammonium contenant une fonction méthacrylate.

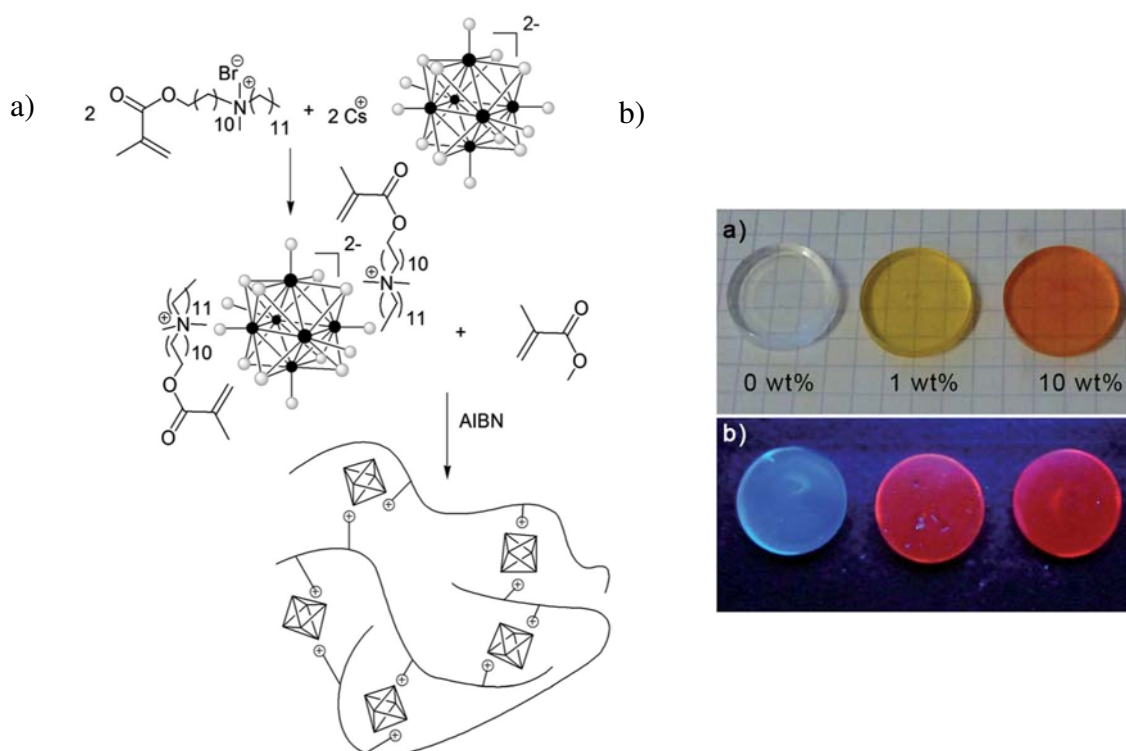


Figure 33 : a) Schéma de la synthèse d'un polymère hybride contenant des clusters de molybdène $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ b) photographie de pastilles de PMMA dopées par des cluster de molybdène : de 0 à 10% en masse sous lumière du jour puis sous irradiation à 365 nm ^[87]

⁸⁷ Amela-Cortes, M.; Garreau, A.; Cordier, S.; Faulques, E.; Duvail, J.-L.; Molard, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1545–1552.

Une co-polymérisation intervient enfin entre le contre-cation et le monomère méthylméthacrylate. La charge 2^- du cluster de molybdène prévient ainsi d'une trop grande réticulation. En effet, tout comme le rhénium dans le cas précédant mais en utilisant une approche différente, ce cluster de molybdène permet seulement deux fonctions de réticulation. En plus d'être plus luminescent que le rhénium (rendements quantiques plus élevés), le molybdène a l'avantage de présenter une meilleure homogénéité que le rhénium dans le PMMA. Les analyses montrent qu'il n'y a pas de variation significative pour la température de décomposition ou pour la transition vitreuse, même dans le cas d'un pourcentage élevé (jusqu'à 50 % en masse) en clusters inorganiques.

Cette méthode montre qu'un cluster avec une faible charge anionique peut être introduit en grande quantité dans une matrice polymère tout en restant homogène et stable après plusieurs mois.

4 Les clustomésogènes

Nous avons présenté précédemment des nanomatériaux composites dans lesquels sont dispersés des clusters inorganiques dans une matrice organique. Nous allons maintenant voir qu'il est possible d'obtenir une nano-structuration des clusters, au sein de la matrice hybride, en les fonctionnalisant par des ligands organiques leur permettant de s'auto-assembler à grande échelle. Ces ligands organiques ou mésogènes vont conférer à la brique moléculaire hybride des propriétés cristal-liquides donnant ainsi naissance aux clustomésogènes.

Cette nouvelle famille de cristaux liquides, découvert dans l'équipe CSM, a fait l'objet de nombreuses publications et d'un dépôt de brevet. La synthèse et la caractérisation de clustomésogènes est une étape préliminaire indispensable avant l'intégration des clusters dans des systèmes dédiés à l'affichage et à l'éclairage.

Après avoir défini ce qu'est un matériau à propriétés cristal-liquides, et par extension ce que sont les cristaux liquides, nous nous intéresserons aux différents types d'organisations supramoléculaires observés dans ces matériaux. Puis, nous présenterons les trois techniques propres à leurs caractérisations avant d'explorer les stratégies mises en œuvre pour y intégrer

des objets volumineux (organiques ou inorganiques) comme des fullerènes ou des nanoparticules.

4.1 Généralités sur les cristaux liquides

La matière existe sous trois états principaux, l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. L'état est déterminé par les interactions entre les particules qui composent la matière (ions, molécules ou atomes).

4.1.1 Les différents états de la matière et leurs propriétés

Il existe pourtant dans la nature des phases qui présentent plus d'organisation qu'un état liquide mais moins qu'un état solide cristallin (**Figure 34**). On regroupera ces phases sous le nom de « cristal liquide », un nouvel état de la matière. Cet oxymore fait d'ailleurs aussi bien référence à un état de la matière qu'à une famille de molécules.

Certaines propriétés physique, électronique ou optique, dépendent de chaque état de la matière et plus particulièrement découlent de l'organisation du matériau à l'échelle moléculaire. Ainsi, à l'état liquide ou gazeux, l'orientation aléatoire des particules engendre un état isotrope dans lequel les propriétés physiques ne varient pas en moyenne en fonction de la direction. A contrario, un matériau solide cristallin est majoritairement anisotrope, c'est-à-dire que les propriétés sont dépendantes de la direction.

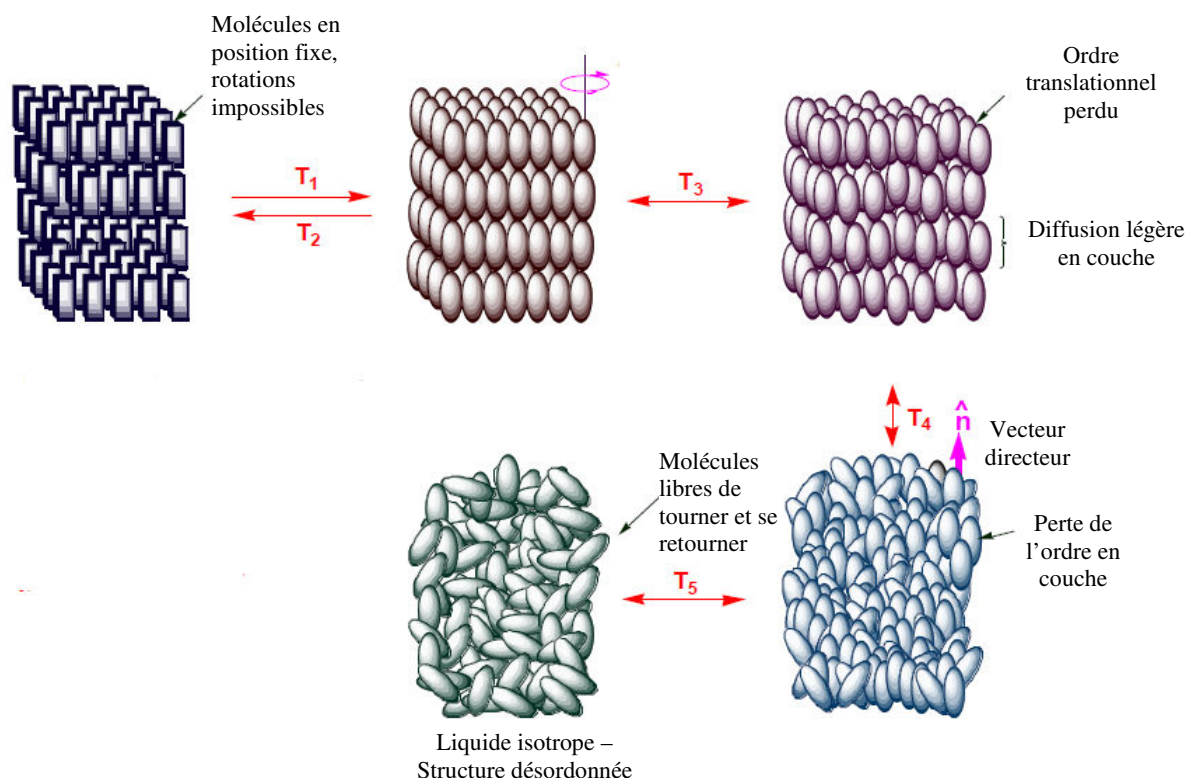


Figure 34 : Représentations schématiques des différents états d'un matériau dans les 3 directions de l'espace, procédé de fonte d'un composé cristal liquide calamitique

Comme l'indique son nom, la famille des cristaux liquides possède des propriétés qui sont à la fois spécifiques à l'état solide et à l'état liquide. Un composé pourra passer par tous les états de la matière - liquide - cristal liquide - solide -, suivant les conditions environnementales. L'état cristal liquide possède une organisation tridimensionnelle ; les particules interagissent fortement, ce qui entraîne des ordres de position et d'orientation tout en conservant une certaine fluidité. Ainsi, des propriétés physiques spécifiques comme la biréfringence qui résulte de l'effet d'anisotropie peuvent apparaître. La biréfringence est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon différente selon la direction dans l'espace (indices de réfraction différents).

Pour comprendre la différence d'ordre entre solide/cristal liquide et liquide/cristal liquide, on peut s'intéresser aux ordres de grandeurs des enthalpies de changement d'état (ΔH). La valeur de l'enthalpie correspondant à une transition solide à cristal liquide est autour de 250 J/g, les transitions solide/liquide possèdent une enthalpie du même ordre de grandeur alors que l'enthalpie correspondant à une transition entre un état cristal-liquide et l'état liquide est bien

plus petite, de l'ordre de 5 J/g.^[88] L'état cristal-liquide est donc très proche de l'état liquide par sa fluidité, l'interaction faible entre les molécules permettant une organisation à longue distance.

4.1.2 Historique

Le premier cristal liquide ^[89], le benzoate de cholestéryle (**Figure 35**), fut découvert par Friedrich Reinitzer (chimiste et botanique autrichien) au cours de ses études sur la fonction du cholestérol dans les végétaux. Il observa l'évolution de la substance en fonction de la température : le composé fond une première fois à 145,5°C pour devenir un liquide trouble puis une deuxième fois à 178,5°C pour donner un liquide transparent. Il remarqua également que cet effet était réversible au chauffage comme au refroidissement. Il découvrit ainsi deux propriétés étranges : l'existence de deux points de fusion et la biréfringence d'un fluide [l'effet trouble du liquide]. C'est ensuite le physicien allemand Otto Lehmann, qui, sur la demande de F. Reinitzer, reprit les études et, grâce à son invention de microscope polarisant à platine chauffante, en déduisit que c'était un nouvel ordre de la matière et l'appella « cristal liquide ».

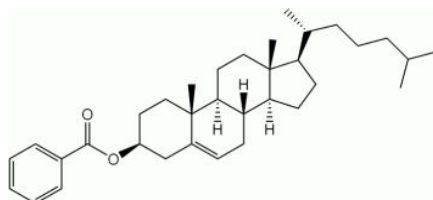


Figure 35 : Schéma du benzoate de cholestéryle ^[89]

En 1922, le Français G. Friedel établit la première classification des différents états des cristaux liquides (ou phases), ainsi que la nomenclature des phases les plus usuelles : état nématique, smectique et cholestérique ^[90] et préféra la notion de « mésomorphe » ou « mésophase » pour définir les cristaux liquides (mésos provient du grec 'mesos' qui veut dire 'au milieu'). Il insista sur le caractère discontinu des transformations : la substance passe d'une structure supramoléculaire à une autre sans transition.

⁸⁸ Collings, P.; Hird, M. *An Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*; Taylor & Francis, 1997.

⁸⁹ Reinitzer, F. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* **1888**, 9, 421–441.

⁹⁰ Friedel, G. *Ann Phys* **1922**, 18, 273–474.

Actifs jusqu'en 1930, les travaux sur les cristaux liquides se ralentissent jusqu'aux années 1960, où ils prennent un nouvel essor avec, comme conséquence les plus notables, l'industrialisation des nouveaux écrans LCD (Liquid Crystal Display). On pourra les trouver dans des applications simples, ne nécessitant que de petits écrans tels que les montres, radio-réveils ou encore calculatrices jusqu'aux applications les plus sophistiquées contenant des écrans de plus en plus larges comme les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les télévisions. Le champ d'études est multidisciplinaire, l'étude des cristaux liquides nécessitent de nombreuses collaborations, que ce soit en chimie, physique, biologie, mathématiques ou encore en ingénierie. Bien sûr, il n'y a pas que l'application LCD qui soit intéressante et de nombreuses autres ont commencé à voir le jour comme les cellules photovoltaïques, l'imagerie optique, les diodes organiques électroluminescentes, détecteurs thermiques et vitres intelligentes, les transistors organiques à effet de champ, le stockage de données ou encore des applications en biologie ou en catalyse hétérogène.^[91] Tout ceci ne tient pas compte des cristaux liquides naturels tels que les cristaux liquides dits cholestériques qui sont très présents dans la matière vivante comme la cellulose, le collagène ou la chitine (présents dans les carapaces de certains insectes), et ceux déjà enracinés dans notre environnement comme ceux déposés sur des billets de banques ou encore dans l'industrie cosmétique.

4.1.3 Les cristaux liquides : pour quelles molécules ?

Seules certaines molécules peuvent accéder à l'appellation « cristal liquide ». Elles ont toutes en commun d'être anisotropes et possèdent une structure spécifique. Elles sont formées d'une partie fluide, souvent sous la forme de chaînes alkyles, responsable du désordre, et d'une partie rigide, qu'on appelle aussi mésogène (en blanc, **Figure 36**).

⁹¹ (a) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832–4887; (b) Stasiek, J.; Stasiek, A.; Jewartowski, M.; Collins, M. W. *Opt. Laser Technol.* **2006**, *38*, 243–256; (c) Matharu, A. S.; Jeeva, S.; Ramanujam, P. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1868–1880.

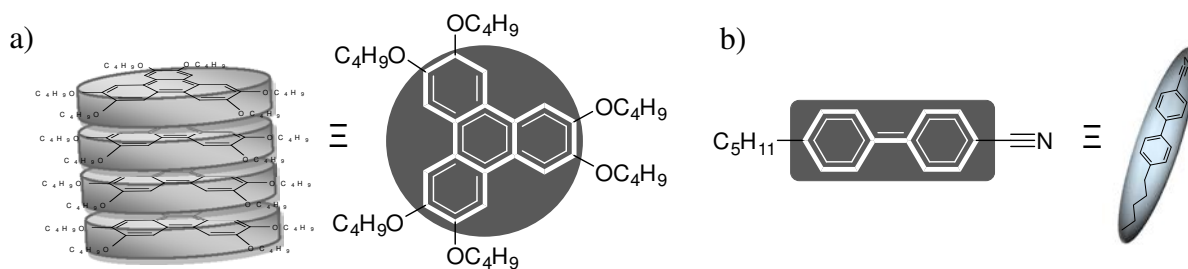


Figure 36 : Exemples de molécules mésogéniques : en noir correspondent les groupements mésogènes et les formes de molécules cristal-liquides qu'ils induisent : ex : a) Triphenylène, molécule discotique b) 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (ou 5CB), molécule cylindrique

Cette partie rigide va permettre d'introduire de l'ordre à grande distance. Ces molécules, globalement neutres, possèdent un moment dipolaire permanent, ce qui permet de les assimiler à un dipôle électrique permanent.

La forme la plus commune de molécules cristal-liquides est la forme dite cylindrique (elle peut aussi être appelée 'en bâtonnet'), c'est-à-dire qu'un des axes de la molécule est plus long que les deux autres comme le montre la **Figure 36-b**. On peut ainsi citer les molécules 5CB (4-cyano-4'-pentylbiphenyl) ou 5OCB (4'-pentyloxy-4-biphenylcarbonitrile) très utilisées dans la recherche et l'industrie pour leur température de transition cristal-liquide/liquide assez basse. Ainsi les transitions de phases cristal/cristal liquide du 5CB et 5OCB seront respectivement de 24 et 47 °C et les transitions de phases cristal liquide/liquide de 35 et 67 °C. On nommera ces composés des cristaux liquides calamitiques (du grec *calamos*, roseau) ; de nombreuses organisations pourront être obtenues à partir de ce type de composants moléculaires comme on le détaillera par la suite.

La forme en disque (ou discotique – **Figure 36-a**) est une autre forme couramment utilisée pour donner des phases cristal-liquides. De même que pour les molécules calamitiques, la partie rigide est essentielle pour conserver la forme de disque. Le corps plat est typiquement constitué de plusieurs cycles aromatiques : triphenylène, truxène... entourés d'au moins six ou huit chaînes alkyles. Ces chaînes flexibles périphériques permettent, de plus, d'abaisser le point de fusion de ces centres rigides. A ces formes de base, s'ajoutent des molécules aux formes plus complexes tels que les molécules coniques, bananes, dendrimères, etc.

L'interaction entre ces différentes molécules anisotropes amène à des ordres d'orientation et quelquefois des ordres de position. Ces cristaux liquides calamitiques et discotiques appartiennent aux groupes dits des cristaux liquides thermotropes, c'est-à-dire que leur organisation est fonction de la température.

Certaines molécules ne présenteront des phases mésomorphes qu'en présence d'un solvant, on les appelle les cristaux liquides lyotropes. La concentration devient alors une notion prédominante. Ces molécules sont principalement amphiphiles tels le savon ou encore les phospholipides, avec des groupements polaire/apolaire. Les molécules de types polymères peuvent aussi mener à des phases cristal-liquides, ils seront évoqués par la suite. Dans ce type de composés, les mésogènes de types discotiques ou calamitiques peuvent être portés par la chaîne principale ou alors par les chaînes latérales. Les polymères à cristaux liquides peuvent être de type thermotrope ou lyotrope. Nous nous intéresserons par la suite uniquement aux cristaux liquides thermotropes.

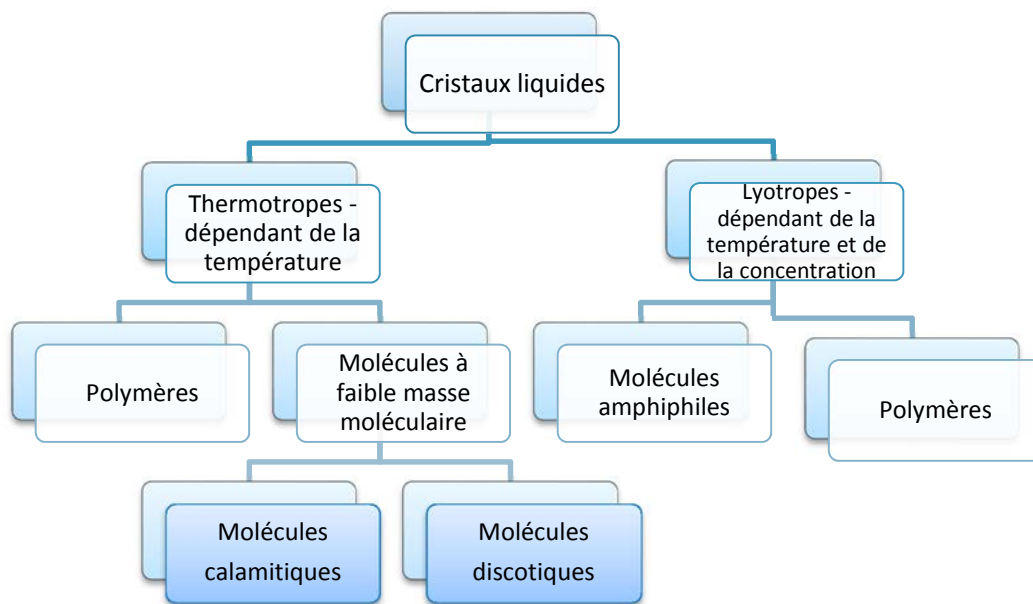


Figure 37 : Classification des cristaux liquides

4.2 L'organisation des cristaux liquides thermotropes à faible masse moléculaire

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux cristaux liquides thermotropes à faible masse moléculaire (comparativement aux polymères). De nombreuses

mésophases existent dans le domaine des cristaux liquides, elles se différencient par leur arrangement moléculaire.

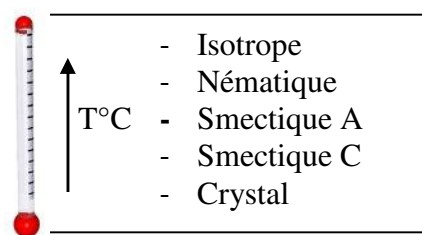


Figure 38 : Exemple d'ordre de différentes phases en fonction de la température

Bien qu'il n'y ait pas de corrélations précises entre les différentes phases et la température, on peut quand même noter que les phases les plus organisées apparaissent à basse température alors que les plus fluides apparaissent à plus haute température. De même, si un matériau possède plusieurs phases cristal-liquides,^[92] les différentes phases apparaîtront suivant un ordre logique par rapport à leur degré d'organisation (**Figure 38**). Nous citerons ici les plus connues et les plus caractéristiques par leur texture. On pourra les classer suivant la forme de la molécule, calamitique dans un cas, discotique dans l'autre.

4.2.1 Les cristaux liquides calamitiques

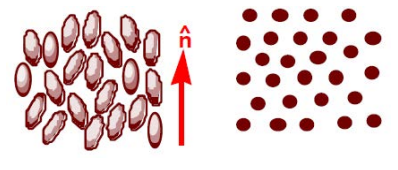
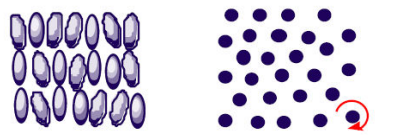
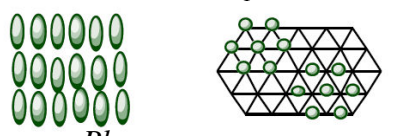
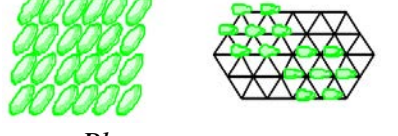
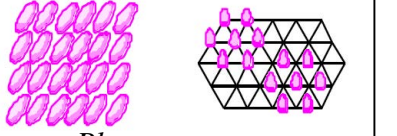
Une molécule calamitique se caractérise par un axe moléculaire plus long que les deux autres. Les molécules calamitiques peuvent s'organiser de différentes façons.

Le **Tableau 3**^[93] décrit, par une liste non exhaustive, différentes structures pouvant être obtenues à partir de ce type de molécules. Les phases smectiques sont classées en deux familles, la première représente les phases où les molécules possèdent un vecteur directeur moyen où la direction des molécules est perpendiculaire au plan des couches, la seconde où le vecteur directeur est incliné par rapport à la normale des couches. La première ligne montre une phase nématique, peu organisée. La deuxième ligne présente les différentes phases smectiques, plus organisées et spécifiques aux molécules calamitiques.

⁹² Mukherjee, P. K. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, 358, 666–673.

⁹³ John Goodby, Departement of Chemistry, University of York

Tableau 3 : Structures des différentes phases cristal-liquides calamitiques nématiques et smectiques (vue de côté et vue en coupe) [93]

 Phase nématique	
Phase orthogonale	Phase inclinée
 Phase smectique A  Phase smectique B	 Phase smectique C  Phase smectique I  Phase smectique F

4.2.1.1 Les phases nématiques



Figure 39 : Schéma d'un arrangement de molécules calamitiques en phase nématique

Dans une phase nématique, les molécules sont orientées de telle façon que leur axe moléculaire le plus long pointe statistiquement vers une même direction que l'on nomme le vecteur d'ordre n (ou vecteur directeur). Cet unique degré d'organisation en fait la phase la moins ordonnée avec un haut degré de fluidité. C'est la phase la plus employée pour les applications en électronique et dans l'affichage.

Pour ajuster les propriétés des cristaux liquides aux applications envisagées, les industriels utilisent des mélanges de composés. La **Figure 40** présente la composition du mélange E7 très couramment utilisé dans les applications liées à l'affichage et qui contient quatre composants dont trois comportant un groupement cyanobiphenyl relié à une chaîne alkyle ou alkyloxy plus ou moins longue. Alors que le composant majoritaire 5CB présente une

phase nématique sur une faible gamme de température (entre 18°C et 35°C), le mélange E7 est nématique entre -62°C et 58°C.

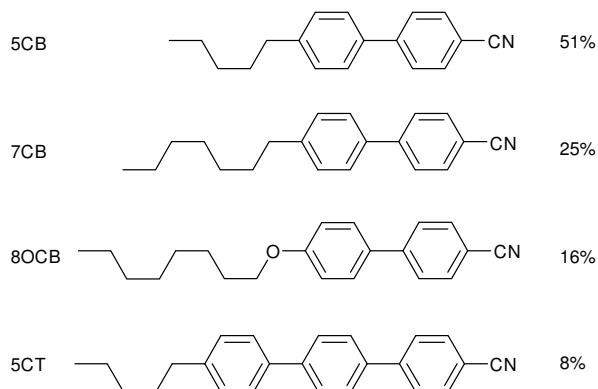


Figure 40 : Exemple de mélange commercial utilisé dans les technologies de l'affichage (E7, Merck)

Une deuxième organisation, proche de l'arrangement présent dans la phase nématique, se distingue par ses molécules calamitiques particulières. C'est la première phase cristal-liquide découverte par Friedrich Reinitzer grâce à l'étude du benzoate de cholestéryle. Cette organisation particulière a donc été nommée sous le nom de « phase cholestérique ». Ces molécules vont posséder un centre de chiralité qui va mener à un vecteur directeur n possédant une orientation périodique hélicoïdale (**Figure 41**). Cette phase est très intéressante pour les applications en électronique ^[94] car ces molécules allongées, s'organisant en forme d'hélice, ont la propriété de réfléchir certaines couleurs de la lumière en fonction du pas de l'hélice.

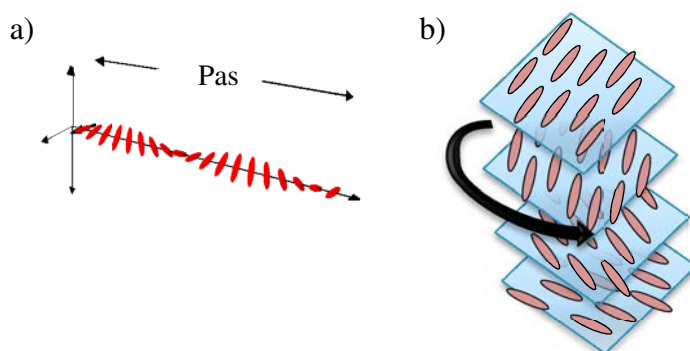


Figure 41 : Représentation schématique a) du pas d'une hélice d'un composé cholestérique b) d'une phase nématique chirale

⁹⁴ Gray, G. W.; Harrison, K. J.; Nash, J. A.; Raynes, E. P. *Electron. Lett.* **1973**, 9, 616–617.

Ces matériaux seront potentiellement utilisables comme détecteurs de pression et de température. En effet, l'organisation en hélice amène à des propriétés thermochromes pour le développement de nouvelles applications comme de nouveaux tests pendant la grossesse ou pour l'imagerie thermique, pertinent par exemple pour le dépistage, dans le cas de tumeur du sein, dans les régions en profondeur.

4.2.1.2 Les phases smectiques

Les phases smectiques, quant à elles, sont plus organisées et spécifiques aux molécules calamitiques. Le terme smectique provient du mot grec *smegma* qui veut dire savon, principalement à cause de l'aspect proche du savon que l'on peut observer à l'œil nu pour ces phases. Les molécules possèdent un ordre de position en plus de l'ordre de direction, comparativement à la phase nématique. Les molécules se positionnent dans une couche où elles sont libres de se déplacer ; par contre, passer d'une couche à une autre demande une énergie plus élevée. Il existe de nombreuses organisations pour une phase smectique comme l'a illustré le **Tableau 3**.

La nature lamellaire de l'organisation smectique permet d'avoir de nombreuses organisations internes dans une couche et entre les couches, ce qui va conduire à différents types de phases smectiques.

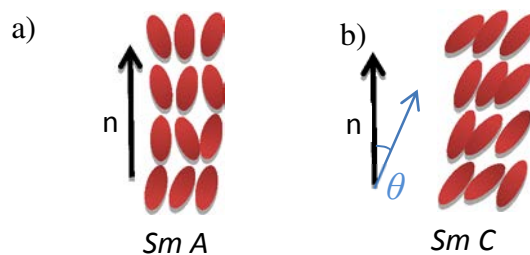


Figure 42 : Représentation schématique de phases smectiques ; position et orientation des molécules dans a) une phase smectique A et b) une phase smectique C

Ainsi, pour des molécules dont l'orientation moyenne est parallèle à la normale des couches (**Figure 42**), la phase sera décrite comme une phase smectique A. Si l'orientation moyenne des molécules est différente de la normale aux couches, alors la phase sera dite

smectique C. Ces deux phases sont les plus couramment étudiées. On trouvera aussi des phases smectiques plus organisées que la phase smectique A ou C : c'est le cas, par exemple, de la phase smectique B qui possède une organisation en couche avec un angle $\theta = 0^\circ$ mais où les molécules adoptent, en plus, un ordre hexagonal dans la couche. D'autres formes de phases smectiques existent également telles que les phases smectiques E, F, ou encore I où les molécules prennent des conformations orthorhombiques ou pseudo-hexagonales. Même si les phases smectiques sont moins recherchées que les phases nématiques, elles peuvent être intéressantes ; c'est le cas par exemple des composés smectiques C chiraux qui peuvent se révéler ferroélectriques ou encore anti-ferroélectriques. ^[95]

⁹⁵ Takezoe, H.; Gorecka, E.; Čepič, M. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, 82, 897–937.

4.2.2 Les molécules cristal-liquides en forme de disque

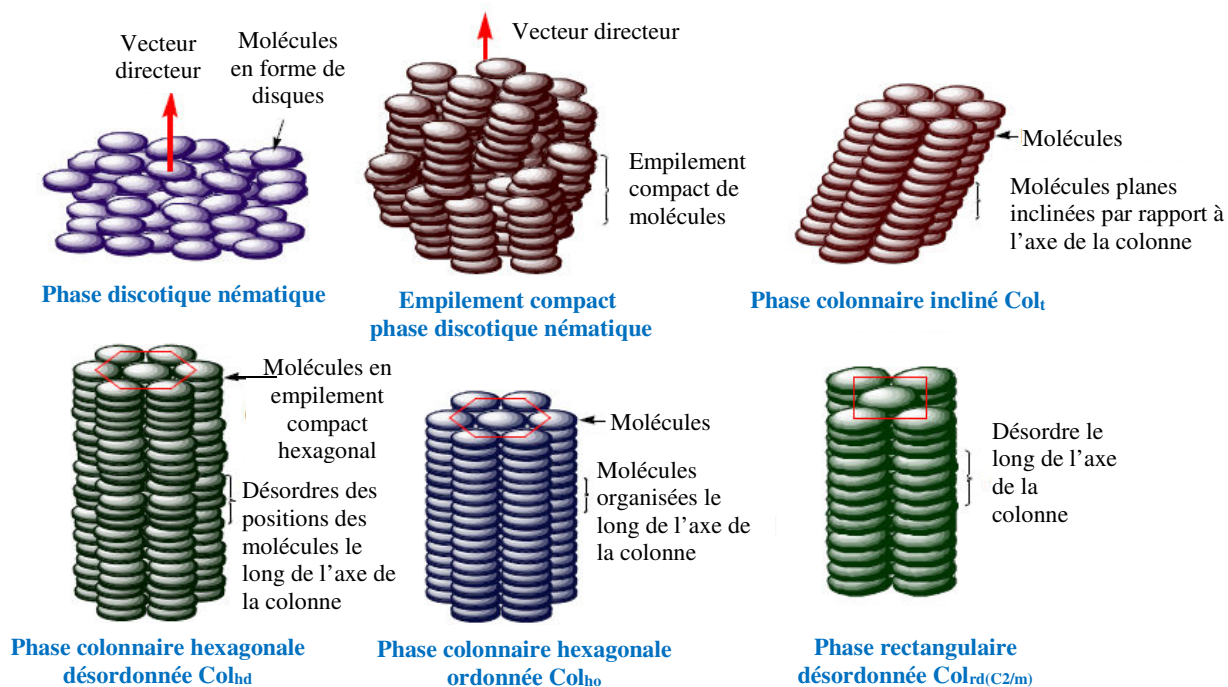


Figure 43 : Structures des phases cristal-liquides discotiques ^[96]

4.2.2.1 Les phases discotiques nématiques

L'organisation nématique est aussi possible dans le cas de molécules discotiques (**Figure 43**), on appelle ce cas une phase discotique nématique. Comme dans le cas des molécules calamitiques, les molécules qui forment cette phase ont une orientation moyenne suivant un axe directeur n mais ne possèdent pas d'autres ordres tel qu'un ordre de position.

4.2.2.2 Les phases colonnaires

Il existe également des phases spécifiques aux molécules dites discotiques : ces phases sont dites colonnaires. Bien qu'elles aient été prédites de façon théorique depuis 1970, elles furent observées pour la première fois en 1977 ^[97] par l'équipe de Chandrasekhar (**Figure 44**) pour des composés hexa-benzyloxy avec des chaînes de 4 à 9 carbones.

⁹⁶ Goodby, J. W. , *Department of Chemistry, University of York*.

⁹⁷ Chandrasekhar, S.; Ranganath, G. S. *Rep. Prog. Phys.* **1990**, 53, 57.

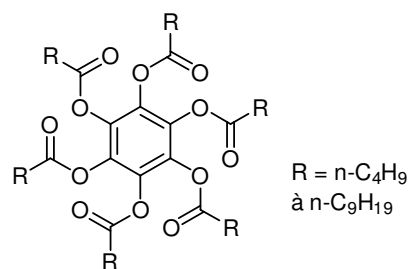


Figure 44 : Une des premières structures chimiques de molécules s'organisant en cristal liquide discotique : benzene-hexa-n-alkanoates^[98]

Les phases colonnaires sont souvent obtenues avec des molécules en forme de disque, superposées en colonnes. Alors que dans la phase nématique, les molécules n'avaient qu'un ordre d'orientation, elles ont ici une tendance à s'arranger en colonne, de façon plus ou moins régulière : elles présentent donc un ordre de position en plus de l'ordre d'orientation. Le polymorphisme des phases colonnaires est dans un sens, analogue au polymorphisme aperçu dans les phases smectiques car les colonnes peuvent s'arranger de diverses façons et les molécules peuvent s'orienter pour donner autant de phases différentes. Les organisations les plus communes consistent en un arrangement de colonnes en forme hexagonale ou encore rectangulaire (**Figure 45**).

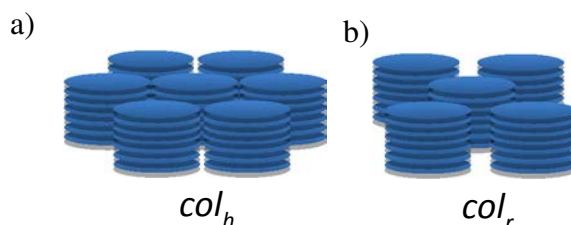


Figure 45 : Schéma de molécules dans des phases colonnaires
a) hexagonale et b) rectangulaire

L'équipe de C. Nuckolls^[99] a utilisé les propriétés d'assemblage et de mise en forme facile des cristaux liquides discotiques pour la fabrication de transistor à effet de champ. Elle a utilisé des composés π -conjugués plans bidimensionnels et ainsi présenté une nouvelle classe d'hexabenzocoronène (**Figure 46**) qui forment des cristaux liquides colonnaires s'organisant spontanément en phase colonnaire hexagonale. Ces matériaux présentent de bonnes propriétés

⁹⁸ Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, 9, 471–480.

⁹⁹ Xiao, S.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7390–7394.

électroniques et assurent une bonne mobilité des charges.^[100] De plus, la facilité d'en faire des films de qualité laisse penser que ces molécules sont des candidats prometteurs pour l'élaboration de transistors à effet de champ efficaces et plus particulièrement les transistors à film mince.

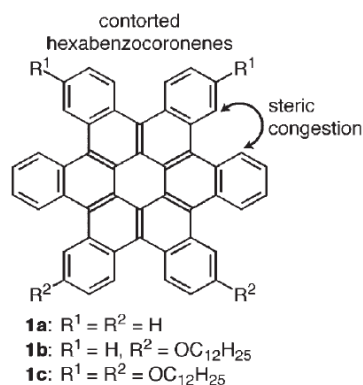


Figure 46 : Dérivés d'hexabenzocoronène utilisés pour la fabrication de transistor à effet de champ ^[99]

4.3 Les méthodes d'analyse

Les cristaux liquides sont caractérisés par trois méthodes complémentaires. La microscopie optique à lumière polarisée à température variable permet d'avoir une idée rapide des températures de transitions et du type de mésophases que présente le matériau. Cependant, malgré les règles d'identification qui existent, cette technique reste subjective et demande beaucoup d'expériences. Il est en effet parfois très difficile de faire la différence entre les textures observées pour des organisations différentes. La calorimétrie différentielle à balayage révèle la présence de mésophases et la quantité d'ordre perdue ou gagnée lors des changements de phase, elle ne permet pas d'avoir accès au type d'organisation de celles-ci. La dernière analyse est la diffusion des rayons X aux petits angles à température variable, c'est le moyen d'analyse le plus complet qui informe sur l'arrangement moléculaire des phases cristal-liquides. Nous détaillerons à présent chacune de ces méthodes d'analyse.

¹⁰⁰ Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Stutzmann, N.; Wasserberg, D.; Wondergem, H. J.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A. P. H. J.; de Leeuw, D. M.; Tomović, Ž.; Wu, J.; Müllen, K.; Maan, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16233–16237.

4.3.1 La microscopie à lumière polarisée (ou POM)

Le microscope à lumière polarisée est constitué d'une source de lumière et de deux polariseurs (appelés polariseur et analyseur) orientés à 90 degrés l'un par rapport à l'autre. L'échantillon est ensuite placé entre deux plaques de verre, inséré entre les deux polariseurs puis chauffé ou refroidi de façon graduelle (**Figure 47**).

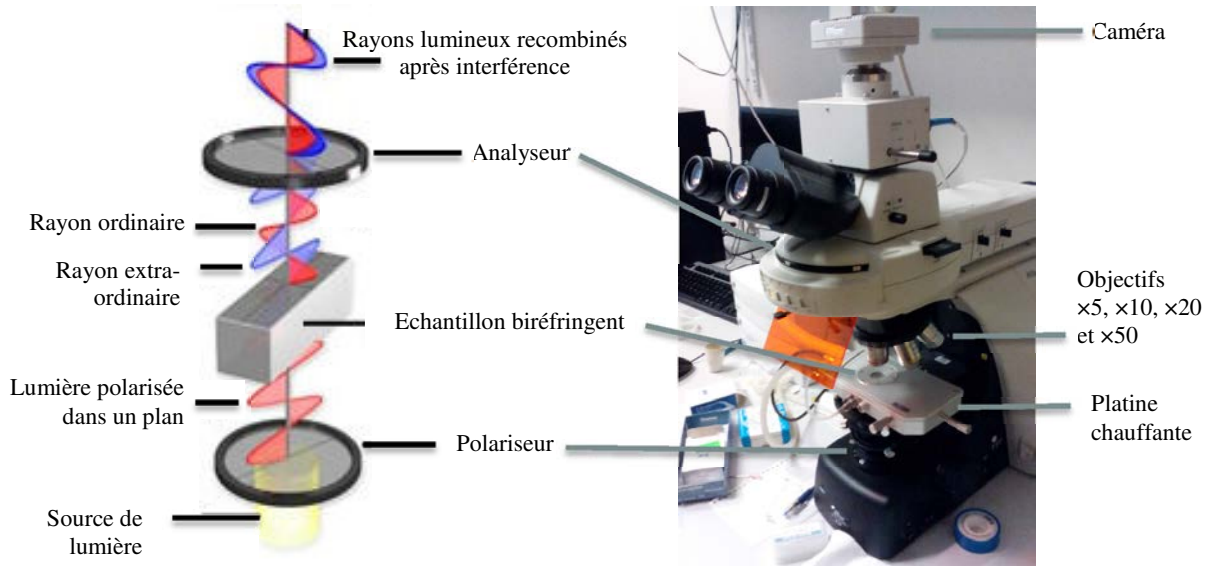


Figure 47 : Microscope optique à lumière polarisée (droite) et son modèle schématique modélisant la lumière (gauche)

Cette technique est basée sur les propriétés optiques de biréfringence des cristaux liquides. Comme expliqué précédemment, la biréfringence est une conséquence de l'anisotropie des mésophases. Si on mesure l'indice de réfraction dans une mésophase, on obtiendra deux résultats différents suivant la polarité de la lumière, qui peut être polarisée de façon parallèle (n_o) ou perpendiculaire (n_e) par rapport au vecteur d'ordre n (**Figure 48**).

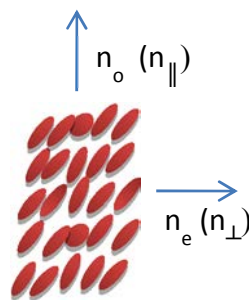
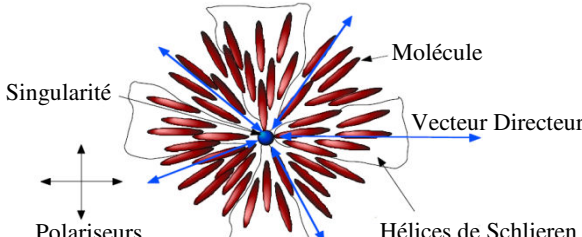
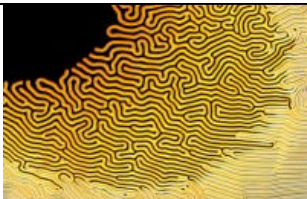
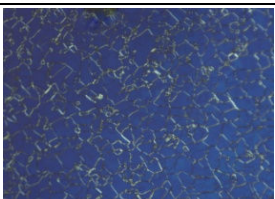


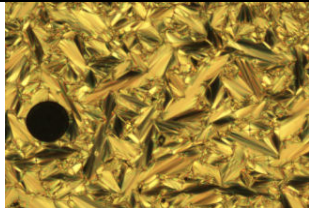
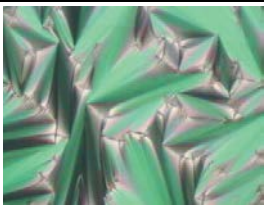
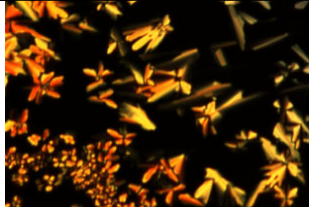
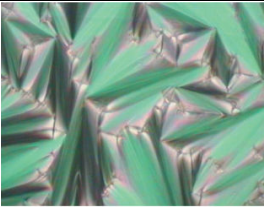
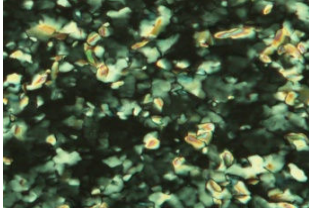
Figure 48 : Schéma représentant des molécules calamitiques dans une phase smectique C avec deux indices de réfraction

Quand la lumière polarisée traverse l'échantillon, la lumière voit deux indices de réfraction créant des figures d'interférence propres à chaque mésophase, aussi appelées textures. Le **Tableau 4** présente des textures caractéristiques. Une phase nématique est souvent caractérisée par une texture en Schlieren, c'est-à-dire des zones colorées séparées par un réseau de filaments noirs qui se rejoignent en nœud. Ces zones noires correspondent aux positions d'extinction du nématique, c'est-à-dire là où les molécules sont arrangées de façon perpendiculaire ou parallèle par rapport aux polariseurs croisés du microscope. Les nœuds (ou singularités) correspondent quant à eux à des changements d'orientation des molécules : cela peut être des nœuds à deux ou quatre filaments. Une phase cholestérique peut être caractérisée par une texture homéotrope (toutes les molécules sont orientées de la même façon) donnant des lignes foncées et claires qu'on pourra comparer à une empreinte digitale.

Une phase smectique (Sm) peut être caractérisée par de nombreuses textures mais la plus facilement identifiable reste la texture d'une phase smectique A en éventail (aussi appelée conique focale ou 'fan-shape' en anglais). Les phases smectiques C peuvent être reconnues par leur texture en Schlieren, les défauts présenteront seulement des nœuds à quatre filaments ; mais cette phase peut aussi avoir une texture en éventail ou en éventail cassée ('broken-fan shape'). Dans le cas des phases discotiques, la texture la plus commune est le « broken-fan », comme pour le cas d'une phase smectique C.

Tableau 4 : Textures obtenues de certaines phases par microscope à lumière polarisée

a) Texture de Schlieren -phase nématique-			
b) Texture 'Fingerprint' -phase cholestérique-		c) Texture 'oily streaks' -phase cholestérique-	

d) Texture conique focale -phase SmA-		e) Texture conique focale -phase SmA- ^[101]	
f) Texture colonnaire hexagonale		g) Texture conique focale brisée -phase SmC- ^[101]	
h) Texture colonnaire hexagonale			

Dans le cas d'un matériau isotrope (donc sans biréfringence), la lumière polarisée (n_o) ne sera pas affectée par l'échantillon, elle sera donc absorbée par l'analyseur (qui ne laisse passer que la lumière polarisée de façon perpendiculaire (n_e) par rapport à n_o) : le résultat sera une absence de lumière à la sortie, donc une texture complètement noire.

4.3.2 La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou Calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de flux thermique entre un matériau et une référence (souvent l'air). Deux creusets en aluminium, l'un contenant l'échantillon à étudier et le second vide servant de référence sont chauffés dans un four sous atmosphère d'azote, associés à deux thermocouples. Le flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Elle permet de déterminer les températures de transitions de phases ainsi que l'énergie mise en jeu lors de ces transitions.

¹⁰¹ Dierking, I. In *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

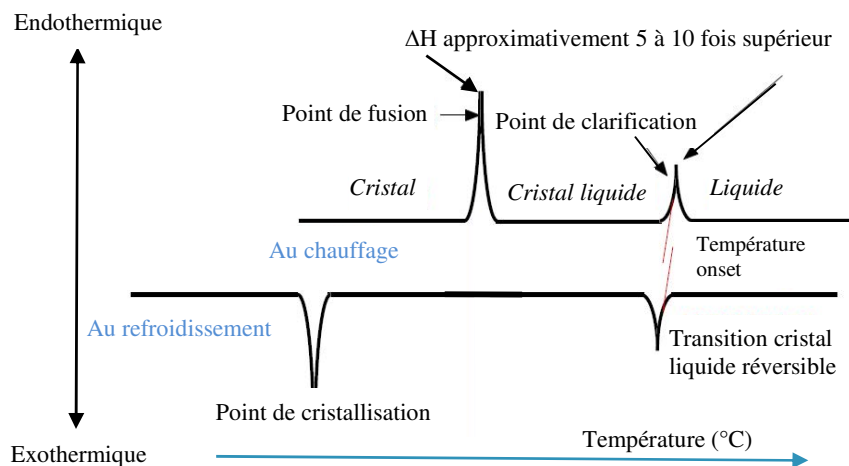


Figure 49 : Exemple de thermogramme DSC ^[102]

Un thermogramme DSC est enregistré sur plusieurs cycles de chauffages et de refroidissements ; les transitions ne sont pas obligatoirement les mêmes à la descente et à la montée en température. Sur un thermogramme, chaque signal correspond à une transition, exothermique ou endothermique. L'aire sous la courbe sera proportionnelle à l'enthalpie de la transition. Les transitions du premier ordre vont se traduire par une forte variation thermique (changement brusque d'enthalpie) alors que les transitions du second ordre sont plus subtiles et sont souvent observées sous la forme d'une marche.

L'ordre étant plus stable que le désordre, une molécule qui s'organise nécessite moins d'énergie. Les pics endothermiques (**Figure 49**) représentent un processus qui va nécessiter de l'énergie et donc perdre en organisation. Inversement, un pic exothermique signifie que le matériau subit un processus qui libère de l'énergie telle la cristallisation (augmentation de l'ordre), il va ainsi gagner en stabilité.

La DSC ne permet pas d'identifier les phases cristal-liquides mais elle donne une indication sur le degré d'organisation moléculaire dans une mésophase. En effet, la différence d'enthalpie est approximativement 5 à 10 fois supérieure pour une transition solide/cristal-liquide que pour une transition cristal-liquide/liquide. Une différence de transitions entre deux phases cristal-liquides ne sera que de quelques J/g.

¹⁰² J.W.Goodby, The York Liquid Crystal Group, University of York, UK.

Une transition vitreuse est caractérisée par une température T_g et apparaît en montée ou descente en température. Elle implique une transition entre un état figé (l'état le plus bas en température) et un état liquide (ou cristal-liquide). Du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse est du deuxième ordre.

4.3.3 La diffusion des rayons-X aux petits angles (ou SAXS)

Le SAXS (Small Angles X-rays Scattering), ou Diffusion des Rayons-X aux petits angles, se base sur la loi de Bragg :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Equation 1})$$

L'angle de diffraction θ du n ème pic mesuré (ordre n) donne suivant la Loi de Bragg la distance d séparant les plans d'atomes diffractant un rayonnement ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de l'angström. Cette loi indique que plus le signal diffusé est émis à de grands angles (θ) plus les plans d'atomes diffusants sont proches (d petit). Le SAXS est applicable aux structures mésomorphes car, étant périodiques, elles peuvent diffuser les rayons X.

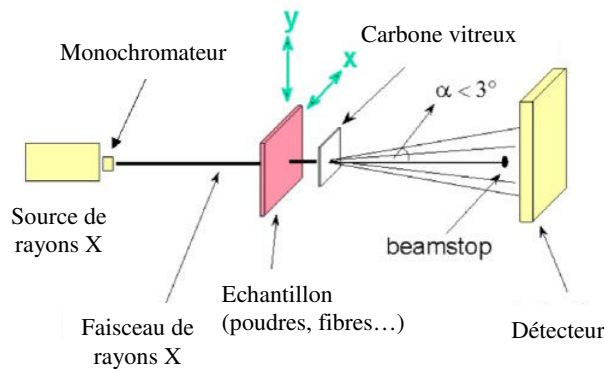


Figure 50 : Schéma d'une analyse de diffraction des rayons X aux petits angles ^[103]

Cette technique est particulièrement adaptée car elle permet de détecter des signaux dans le cas d'angles très faibles. Ces signaux proviennent d'organisations à grande échelle (de l'ordre

¹⁰³ Dr Dieter Jehnichen, The Leibniz Institute of polymer Research Dresden (IPF), Germany.

du nanomètre), comme c'est le cas pour les organisations supramoléculaires dans les phases cristal-liquides.

Pour les phases smectiques par exemple, les pics de diffusion correspondant à la périodicité entre les couches et, dans certains cas, à la périodicité latérale sont observables. La comparaison entre les distances calculées et les dimensions des molécules peut donner des informations sur l'interdigitation et les angles d'inclinaison.

5 Les cristaux liquides fonctionnels

Les cristaux liquides sont des matériaux auto-organisés dont le contrôle de la mise en forme, tant du point de vue micro- que macroscopique, est accessible même à de basses températures. L'intégration de composants (molécules, nanoparticules...) possédant des propriétés spécifiques dans une matrice cristal-liquide permet d'associer aux capacités d'auto-assemblage du matériau de nouvelles fonctionnalités. La stratégie mise en œuvre pour intégrer des cations métalliques à haute géométrie de coordination ou des objets volumineux (organiques ou inorganiques), comme des fullerènes ou des nanoparticules, est devenu un enjeu pour le développement de nouveaux matériaux.

5.1 Métallomésogènes

La première publication portant sur des composés cristal-liquides contenant des métaux apparaît en 1923, d'après les recherches de Vorländer sur un composé smectique contenant du mercure.^[104] Quelques publications ont vu le jour par la suite, mais ce n'est que dans les années 70 que l'essor des métallomésogènes a eu lieu. Ce n'est pourtant qu'en 1991 que le terme métallomésogène est décrit par Giroud-Godquin et Maitlis pour la première fois.^[105] Et, bien que les premières publications portant sur les métallomésogènes aient été considérées comme une curiosité, les propriétés de ces composés se sont vite avérées très intéressantes en terme d'applications. Le développement de ce type de matériaux a permis de concevoir de nouveaux complexes plus performants possédant un caractère cristal-liquide sur de larges plages de

¹⁰⁴ Vorlander, D. *Z Phys. Chem* **1923**, 105, 211–254.

¹⁰⁵ Giroud-Godquin, A.-M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375–402.

températures et dont les propriétés optique, électronique, magnétique ou thermique ont pu être modulées.

La conception et l'élaboration des métallomésogènes sont basées sur le choix de l'ion métallique ou d'une unité centrale, de la géométrie du ou des ligands chélatants, ^[106] et des contre-cations si nécessaire. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux métallomésogènes luminescents qui possèdent des propriétés similaires aux composés à clusters (luminescence dans le rouge).

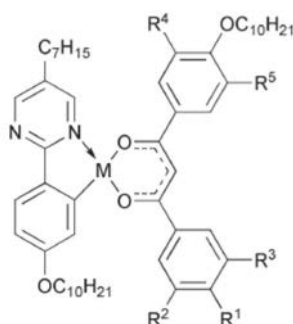


Figure 51 : Représentation du complexe ortho-métallé 2-phenylpyrimidine avec $M = Pt$; $R_{1,2,3,4,5} = H, OC_{10}H_{21}, OC_6H_{13}$ ^[108]

Les premiers complexes de platine (II) à symétrie plan carré combinant des propriétés cristal-liquides et de luminescence ont été publiés par T. Hegmann *et al.* ^[107] Ce même groupe a reporté un complexe de platine 2-phenylpyrimidine (**Figure 51**) possédant des propriétés cristal-liquides à luminescence variable. ^[108] Dans ce type de matériaux, les longueurs d'onde et l'intensité de l'émission dépendent fortement de la structure des ligands, de la position et de la longueur des chaînes alkyles périphériques. Ainsi, le fait de diminuer la longueur d'une partie ou de toutes les chaînes alkyles entraîne une modification des interactions Pt-Pt allant jusqu'à la formation de dimères, ce qui a pour conséquence une plus forte intensité d'émission en solution et à l'état solide.

¹⁰⁶ Barberá, J.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; de la Fuente, M. R.; Palacios, B.; Pérez-Jubindo, M. A.; Vázquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908–2918 ; Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 861–885 ; Plasseraud, L.; Cuervo, L. G.; Guillon, D.; Suess-Fink, G.; Deschenaux, R.; Bruce, D. W.; Donnio, B. *J Mater Chem* **2002**, *12*, 2653–2658 ; Liao, C.-T.; Wang, Y.-J.; Huang, C.-S.; Sheu, H.-S.; Lee, G.-H.; Lai, C. K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12437–12445 ; Maitlis, P. M.; Bruce, D. W.; Dhillon, R.; Dunmur, D. A.; Fanizzi, F. P.; Hunt, S. E.; Le, L. R.; Lalinde, E.; Orr, R.; et, al. *New J Chem* **1990**, *14*, 549–551.

¹⁰⁷ Hegmann, T.; Kain, J.; Diele, S.; Schubert, B.; Bögel, H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 991–1003.

¹⁰⁸ Damm, C.; Israel, G.; Hegmann, T.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1808–1816.

Les complexes de palladium (II) peuvent aussi présenter des propriétés cristal-liquides. Il n'existe cependant que de rares exemples de composés cristal-liquides au palladium qui n'entraînent pas l'extinction de la luminescence à l'état solide. Par exemple, le composé $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}](\text{PF}_6)$ ^[109] possédant un ligand (1-(2-pyridyl)-3-(4-n-alkyloxyphenyl)propane-1,3-dione) (**Figure 52**), à coordination plan-carré, présente une phase cristal-liquide SmC de 158 à 170°C. Les études photo-physiques ont montré que la luminescence de ce composé à 513 nm est principalement centrée sur le ligand. La phase cristal-liquide ne modifie pas la position du signal d'émission alors que l'intensité diminue avec la température.

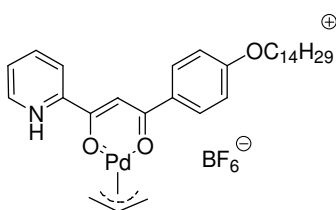


Figure 52 : Représentation du composé $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{L}](\text{PF}_6)$ avec $\text{L} = (1\text{-(2-pyridyl)-3-(4-n-alkyloxyphenyl)propane-1,3-dione})$ ^[109]

Pour obtenir des composés luminescents, l'utilisation de métaux émissifs bien connu tel que l'iridium a également été envisagée. L'équipe de M. Ghedini ^[110] a étudié des complexes dérivés de $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}_8\text{-bpy})](\text{PF}_6)$ avec ppy = 2-phenylpyridine et bpy = 2,2'-bipyridine (**Figure 53**). L'incorporation de fonctions pro-mésogéniques à la périphérie de ligands chélatants a été choisie comme solution pour l'obtention de propriétés cristal-liquides car elle apparaît comme moins coûteuse en synthèse que les approches dendritiques ou polymériques qui seront évoquées dans la suite du manuscrit.

¹⁰⁹ Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Oliveira, E.; Pedras, B.; Lodeiro, C.; Cano, M. J. *Mater. Chem.* **2011**, 21, 1255–1263.

¹¹⁰ Szerb, E. I.; Talarico, A. M.; Aiello, I.; Crispini, A.; Godbert, N.; Pucci, D.; Pugliese, T.; Ghedini, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 3270–3277.

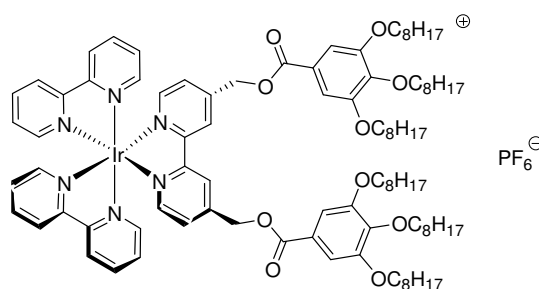


Figure 53 : Représentation du complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}_8\text{-bpy})]\text{PF}_6$ avec ppy = 2-phenylpyridine et bpy=2,2'-bipyridine ^[110]

Le contrôle de la mise en forme de complexes d'iridium est plus difficile par rapport au platine (II), par exemple, car la géométrie octaédrique du complexe n'est pas favorable à l'anisotropie indispensable pour générer l'apparition de phases cristal-liquides. Alors que les complexes à géométrie plan-carré tels les complexes basés sur le platine (II) sont faciles à fonctionnaliser et présentent aisément des propriétés cristal-liquides, les complexes octaédriques présentent d'autres problématiques. Le fait d'incorporer des métaux à haut degré de coordination augmente le nombre de ligands. Les ligands supplémentaires, par rapport aux exemples précédents, réduisent l'anisotropie structurelle.^[111]

Pour les métaux de transition possédant un nombre de coordination plus élevé tels l'iridium, le ruthénium ou encore le fer, les propriétés cristal-liquides sont plus difficiles à générer. Deux stratégies sont principalement utilisées. La première consiste à greffer de nombreuses chaînes aliphatiques sur un ligand chélatant pour compenser l'aspect volumineux du centre métallique. La deuxième consiste à utiliser un ligand chélatant suffisamment encombrant et anisotrope pour maintenir l'anisotropie moléculaire générale malgré l'insertion du métal.

La luminescence des complexes de métaux de transition est sensible à l'arrangement supramoléculaire car dans la majorité des cas, les propriétés d'émission dépendent de la sphère de coordination des métaux.

¹¹¹ Maitlis, P. M.; Bruce, D. W.; Dhillon, R.; Dunmur, D. A.; Fanizzi, F. P.; Hunt, S. E.; Le, L. R.; Lalinde, E.; Orr, R.; et, al. *New J Chem* **1990**, 14, 549–551.

Les lanthanidomésogènes ^[112] sont des métallomésogènes constitués d'un ion lanthanide (III) comme centre métallique luminescent. La majorité des lanthanides possède des propriétés de luminescence et une large anisotropie magnétique. Ils se sont révélés comme des éléments très intéressants pour la science des matériaux ; l'erbium ou l'euporium en particulier, possèdent des bandes étroites d'émission dans le rouge/proche IR avec une luminescence majoritairement centrée sur le métal. Les lanthanides trivalents possèdent une faible section efficace d'absorption qui peut être palliée en utilisant des effets d'antenne grâce à leur association avec des ligands organiques absorbants. Le lanthanide reçoit alors l'énergie par un transfert intramoléculaire des ligands vers le métal et augmente ainsi sa capacité à émettre.

Une des stratégies développée par J.C. Bünzli, par exemple, utilise des macrocycles, dérivés des éthers-couronnes.^[113] Ces macromolécules permettent d'encapsuler sélectivement, par des interactions hôtes-invités ou encore par attraction électrostatique, les ions lanthanides. Les complexes à base de La, Nd, Eu et Tb (**Figure 54-a**) présentent une phase cristal-liquide colonnaire hexagonale, favorisée par la présence du cycle de l'éther-couronne substitué. Suivant la nature du cation lanthanide, les phases cristal-liquides observées possèdent des plages de températures différentes (**Figure 54-b**). Ces composés présentent des propriétés remarquables comme des températures de transitions basses ou des propriétés de photoluminescence (Eu et Tb), favorisées par des effets antenne.

¹¹² Piguet, C.; Büenzli, J.-C. G.; Donnio, B.; Guillon, D. *Chem Commun Camb. U K* **2006**, 3755–3768 ; Terazzi, E.; Suarez, S.; Torelli, S.; Nozary, H.; Imbert, D.; Mamula, O.; Rivera, J.-P.; Guillet, E.; Benech, J.-M.; Bernardinelli, G.; Scopelliti, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Adv Funct Mat* **2006**, *16*, 157–168 ; Yang, Y.; Driesen, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3698–3704.

¹¹³ Bünzli, J. C. G. *Chem Rev* **2010**, *110*, 2729–2755.

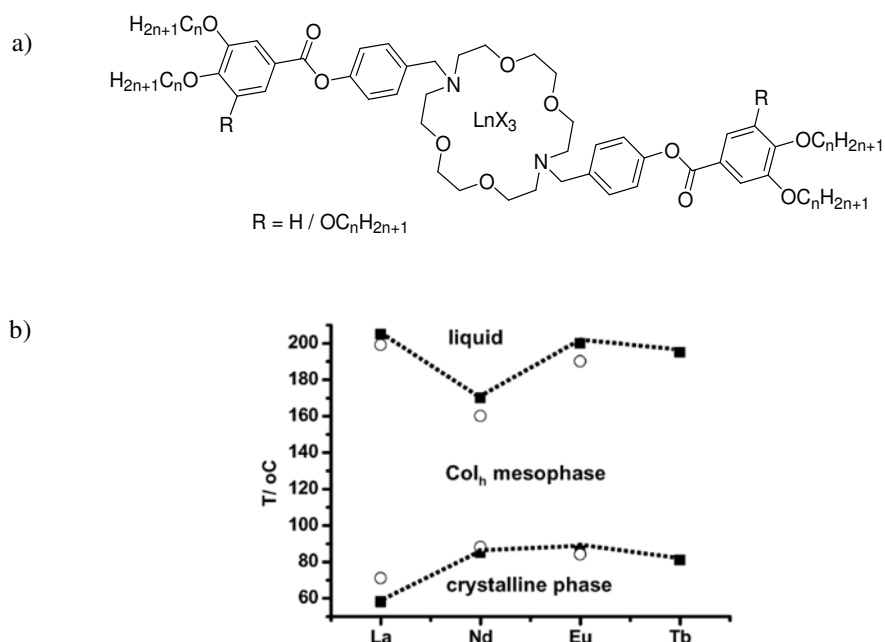


Figure 54 : a) Représentation de $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$ avec L un dérivé du diaza-18-crown-6 et $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}$; b) le diagramme de phase des complexes $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}$ (pour ■, L : R=H, n = 10 et Ln = La, Nd, Eu, Tb ; pour ○, L : R = H, n = 16 et Ln = La, Nd, Eu) ^[113]

De nombreuses autres stratégies, basées sur des ligands chélatants, ont été imaginées pour associer les propriétés de luminescence des lanthanides et les propriétés de mise en forme des cristaux liquides. Ainsi, des complexes d'euprium EuY_3 ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3$) ont été associés à des molécules dérivés de 1-alkyl-3-methylimidazolium^[114] qui sont décrits comme des liquides ioniques à température ambiante (RTIL) présentant des phases cristal-liquides. Les études montrent que le sel d'euprium se dissout dans le liquide ionique, sans variation du comportement mésomorphe. La luminescence de l'euprium est améliorée par transfert d'énergie du RTIL vers le centre métallique. De plus, ces composés hybrides peuvent émettre de la lumière dans une gamme allant du bleu au rouge par modification du contre-cation et de la longueur d'onde d'excitation. En effet, avec une longueur d'onde d'excitation de 274 ou 285 nm, le transfert d'énergie est maximum vers Eu^{3+} et permet une émission rouge, alors qu'avec une longueur d'onde moins énergétique (393 nm), le transfert d'énergie est faible et le composé émet dans le bleu.

¹¹⁴ Guillet, E.; Imbert, D.; Scopelliti, R.; Bünzli, J.-C. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4063–4070.

5.2 Les cristaux liquides supermoléculaires

Le terme « supermolécule » décrit une entité moléculaire géante composée de différentes entités assemblées les unes aux autres de façon covalente. Grâce à l'incorporation de groupements chimiquement ou physiquement actifs dans les systèmes de structures super- et supra- moléculaires, des matériaux auto-organisés « fonctionnels » ou « intelligents » peuvent être créés.

La **Figure 55** présente les architectures moléculaires classiques pour la synthèse de cristaux liquides supermoléculaires. La stratégie de synthèse de ce type de matériaux repose sur le greffage de promoteurs cristal-liquides (mésogènes) autour d'un centre flexible ou rigide dont la géométrie et la taille dépendent de sa structure. Ainsi, on peut remarquer une forte similarité structurelle entre les systèmes cages et les clusters métalliques octaédriques. Dans cette famille de composés, les mésogènes peuvent être liés au cœur du système de manière terminale ou latérale ce qui entrainera de fortes différences en matière de processus auto-organisationnel.^[115]

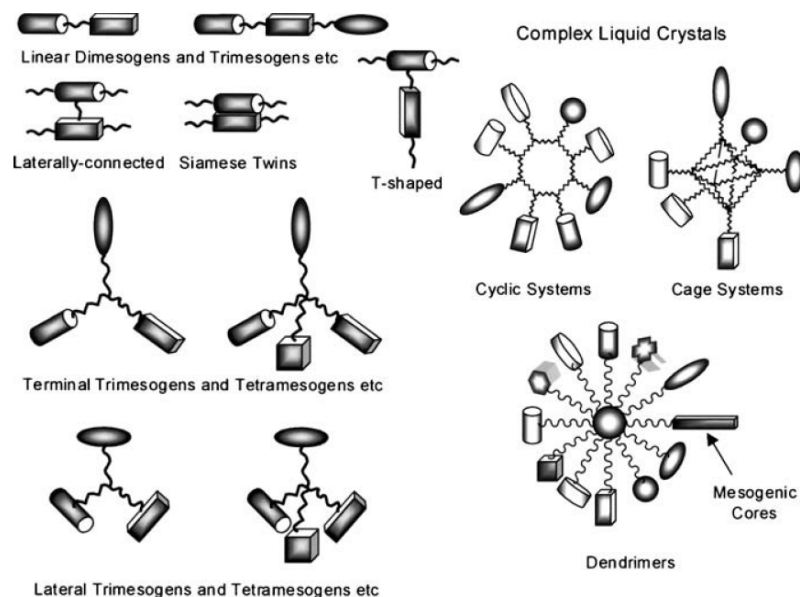


Figure 55 : Exemples d'architectures moléculaires classiques pour la synthèse de cristaux liquides super- et supra-moléculaires ^[115]

¹¹⁵ Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Struct Bond* **2008**, 128, 1–62.

Le groupe de J. Goodby et I. Saez est à l'origine des études concernant les matériaux supermoléculaires et, en particulier, du développement des propriétés d'auto-organisation d'entités de la taille d'une petite protéine. ^[115]

La **Figure 56** présente un dendron possédant trois groupements mésogènes cyanobiphenyls attachés à un groupement pentaerythritol, avec un groupement hydroxyle libre. Cette molécule s'auto-organise en système lamellaire (phase smectique C et smectique A) sur une large plage de température s'étendant de 26 et 96°C. Ainsi, ce matériau ne présente pas les mêmes capacités à s'auto-assembler que son précurseur le 4-n-decyloxy-4'-cyanobiphenyl. Ce dernier présentait une phase smectique A de 60 à 85°C. La formation de la phase smectique C est inhabituelle.

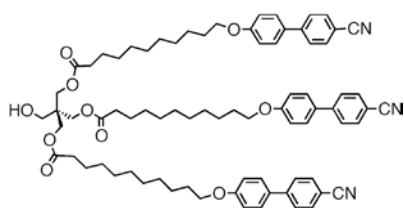


Figure 56 : Représentation d'un dendron trimérique [cristal 26.2 smectique C 43.5 smectique A 96.2 °C] ^[115]

Des simulations de type dynamique moléculaire à 0K ont montré que les groupements cyanobiphenyls interagissaient fortement entre eux, formant une structure supermoléculaire de forme cylindrique. La **Figure 57** montre une représentation de l'arrangement moléculaire envisagé pour ce type de système. L'assemblage des unités mésogènes ne permet pas le recouvrement des unités entre elles de par la structure encombrée, empêchant ainsi une structure en bicouche. Cette structure encombrée, empêchant l'interdigitation entre deux couches, assure la formation de la phase smectique A -mono couche- par un recouvrement des fonctions nitriles (dans une même couche). La phase smectique C apparaît à plus faible température car la structure encombrée mène à un recouvrement limité des fonctions nitriles.

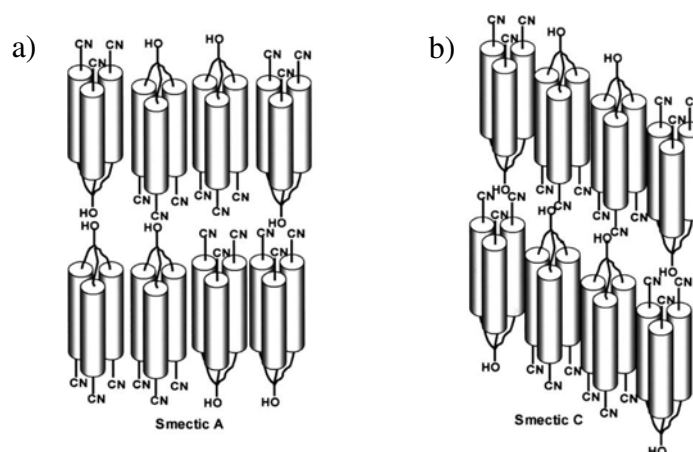


Figure 57 : Schéma de l'arrangement moléculaire de dendrons à base de groupements cyanobiphényles a) organisation smectique A et b) organisation smectique C ^[115]

5.2.1 Contrôle de processus d'auto-organisation

Les processus d'auto-organisation dans les systèmes supermoléculaires dépendent en grande partie de simples paramètres structuraux qui jouent sur la mobilité des mésogènes les constituant. En particulier, la densité en mésogènes autour du corps central ou encore leur orientation dans la supermolécule (attachement terminal ou latéral) sont les paramètres qui influencent le plus la capacité du matériau à s'auto-assembler.

Une augmentation de la densité en groupements mésogènes autour du cœur peut modifier la forme brute globale de la structure de la super-molécule en passant d'une structure en bâtonnet à une structure en forme de disque ou encore à une forme sphérique. Ainsi, les systèmes de type bâtonnet engendreront la formation de mésophases calamitiques (y compris les diverses possibilités de polymorphisme smectique), les molécules discotiques auront tendance à former des mésophases colonnaires, tandis que les systèmes sphérolitiques génèreront des phases cubiques, comme le montre la **Figure 58**.

La distance entre l'unité mésogénique et le cœur a aussi de l'importance. Plus l'élément de liaison est court, plus la molécule se comportera comme une entité supermoléculaire entière ; inversement, plus l'élément de liaison est long, plus les propriétés individuelles des groupes mésogènes dominent l'ensemble des propriétés du matériau.

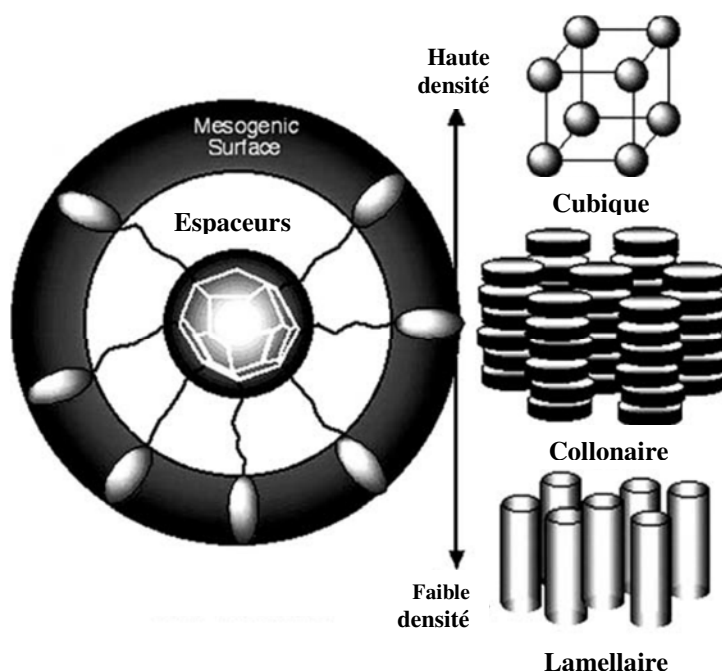


Figure 58 : Effet de la densité d'unités mésogéniques à la surface de la structure supramoléculaire sur la formation de différentes mésophases ^[115]

Notons que d'autres paramètres comme la nature du cœur de la supermolécule (cœur souple ou rigide) mais également la nature des blocs mésogéniques jouent un rôle important dans le processus d'auto-organisation. Il est également possible d'incorporer des éléments métallo-mésogéniques ou encore d'introduire des éléments chiraux dans tous les niveaux de la structure. Dans tous les cas, ces systèmes supermoléculaires peuvent être considérés comme des systèmes dendritiques.

5.2.2 Dendrimères et cristaux liquides

Il existe différents types de dendrimères à propriété cristal-liquide :

- les polymères hyperbranchés et dendrimères, dans lesquels les groupes mésogènes sont présents dans chaque branche de la molécule
- les dendrimères formés par greffage d'entités mésogéniques à la périphérie d'un cœur approprié ; les mésogènes sont situés sur la surface du noyau dendritique.

Le premier dendrimère à propriété cristal-liquide a été décrit par Percec et Kawasumi en 1992.^[116] Cette macromolécule représentée sur la **Figure 59** possédait une structure polyéther hyperbranchée obtenue par polymérisation d'un monomère de forme AB₂. Ces études démontrèrent que la longueur des chaînes alkyles entre les groupements aromatiques conditionnait l'apparition d'une phase nématique énantiotrope.

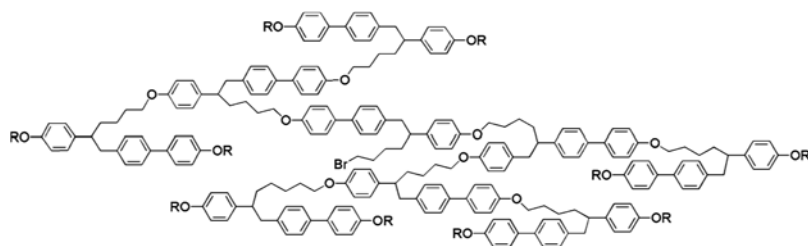


Figure 59 : Représentation d'un matériau dendritique supermoléculaire nématique formant une conformation en bâtonnet ^[116]

G. Latterman *et al.* rapportent le premier dendrimère métallo-mésogène : un complexe métallique trigonal bipyramidal basé sur des dendrons éthylène-imine comme première et deuxième génération, et comportant des dérivés tris(2-aminoéthyl)amine (**Figure 60**).^[117]

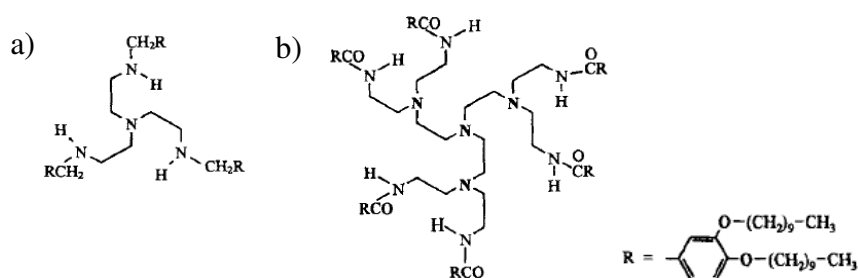


Figure 60 : Représentation de dendrimères éthylène-imine de a) première (L1) et b) deuxième génération (L2) ^[117]

Ces ligands, une fois complexés avec des cations métalliques de cobalt, nickel, cuivre ou zinc, donnent des composés possédant des propriétés cristal-liquides à basse température, notamment avec le ligand de première génération (L1). Les plages de températures de ces

¹¹⁶ Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 3843–3850.

¹¹⁷ Stebani, U.; Lattermann, G.; Wittenberg, M.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1858–1861.

mésophases avec une organisation colonnaire hexagonale sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Températures de transition de phase de plusieurs métallomésogènes possédant un dendron de première génération ^[117]

<i>Composés</i>	<i>Mésophase (°C)</i>
<i>L1-NiCl₂</i>	47 - 64.5
<i>L1-CuCl₂</i>	41 - 75
<i>L1-CoCl₂</i>	56 - 85.5
<i>L1-ZnCl₂</i>	60 - 126

Les groupes de Shivaev et Frey décrivent la synthèse d'un carbosilane dendritique dans lequel les unités mésogéniques sont greffées à la périphérie de la supermolécule.^[118] Ainsi, ces matériaux combinent un système flexible et dendritique avec un cœur carbosilane. Ces molécules sont fonctionnalisées en surface par des groupes cholestéryl ou cyanobiphényle (Figure 61), qui sont reliés au cœur par des espaceurs flexibles via des réactions d'hydrosilylation classique ou par estérification.

Ce matériau possède 36 unités mésogéniques de type cyanobiphényle à sa périphérie. La flexibilité du cœur central permet à la super-molécule de se déformer pour donner une forme globale analogue à un bâtonnet, favorisant ainsi la formation d'une mésophase calamitique.^[118a] Bien que les différents groupes mésogènes seuls présentent normalement une phase nématique à des températures supérieures à la température ambiante, le système supermoléculaire présente quant à lui une plus large plage de températures pour l'état mésomorphe, avec une transition état vitreux/état cristal-liquide bien en dessous de la température ambiante.

¹¹⁸ a) Lorenz, K.; Hölter, D.; Stühn, B.; Mülhaupt, R.; Frey, H. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 414–416 b) Ponomarenko, S. A.; Rebrov, E. A.; Bobrovsky, A. Y.; Boiko, N. I.; Muzafarov, A. M.; Shibaev, V. P. *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 1–12.

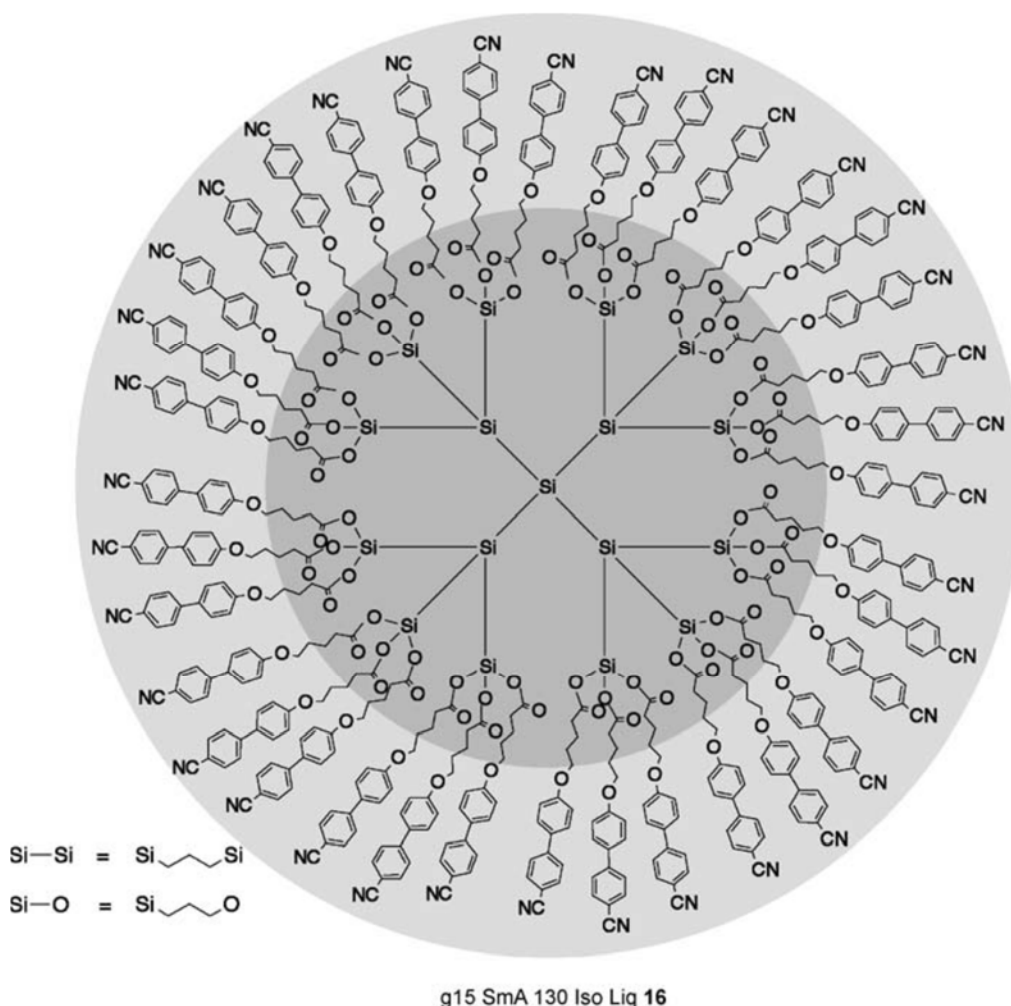
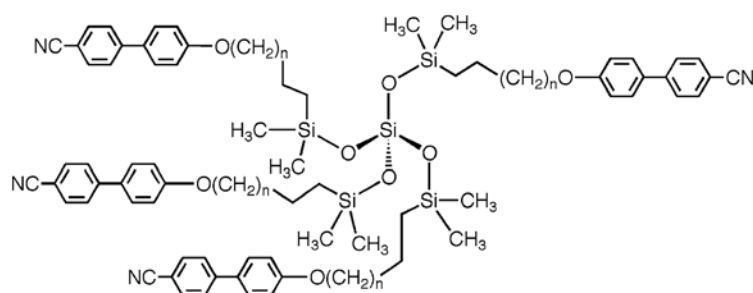


Figure 61 : Exemple de molécule cristal-liquide dendritique avec des unités mésogéniques covalentes ^[118a]

Dans cette série de matériaux, jusqu'à 124 mésogènes ont été fixés à la périphérie du cœur, pour moduler la densité en mésogènes. A partir d'une certaine densité en unités mésogéniques autour du cœur central, c'est à dire pour un nombre de générations élevé, des phases colonnaires commencent à apparaître.

L'effet de la longueur de la chaîne entre l'unité mésogénique et le cœur dendritique a été étudié sur un système tétraédrique simple (**Figure 62**) en faisant réagir le tetrakis-(dimethylsiloxy)silane avec une variété d'alkenyloxy-cyanobiphenyle.^[119] Cette réaction mène à l'obtention d'un composé de symétrie cubique. Alors que le monomère seul possède une phase nématique (ex. pour $n = 4$ entre $T = 18^\circ\text{C}$ et $T = 35^\circ\text{C}$), le tétramère s'organise en couches entre $T = -9.6^\circ\text{C}$ et $T = 88.7^\circ\text{C}$.



Espaceur (<i>n</i>)	<i>T_g</i> (°C)	<i>SmX-SmA</i>	<i>SmA-Iso Liq</i> (°C)
4	-9.6	-	88.7
6	-14.7	-	118.7
11	-6.3	38.7	129.7

Figure 62 : Représentation du tétramère tetrakis-(diméthylsiloxysilane alkenyloxy-cyanobiphényl) et ses températures de transitions ^[119]

Des études de modélisation montrèrent que malgré la conformation initiale du cœur, la configuration la plus stable, une fois les chaînes cyanobiphényles greffées, conduit à une distorsion moléculaire entraînant la formation d'une structure en bâtonnet. En effet les chaînes mésogéniques s'alignent pour permettre une conformation de moindre énergie. La longueur de chaîne affecte la stabilité de la phase cristal-liquide qui se traduit par une augmentation de la température d'isotropisation. L'augmentation de la longueur de chaîne amène aussi à une augmentation de la température d'isotropisation. Plus la chaîne est longue, plus la plage de température de la phase smectique est grande et plus le composé est stable ; ainsi, le composé avec une chaîne de 11 carbones présente une deuxième phase smectique.

5.2.3 Stratégie d'intégration d'entités encombrantes dans des phases cristal-liquides

5.2.3.1 Silsesquioxanes

Une autre forme de cristaux liquides dendritiques est basée sur des centres hexa- ou octa-silsesquioxanes. Leur spécificité est la rigidité du cœur et la possibilité de greffer 6 ou 8 branches dérivatives. Il est donc possible d'avoir une haute concentration en unités mésogènes autour du noyau dendritique sur de faibles générations. Ces composés, lorsqu'ils comportent

¹¹⁹ Goodby, J. W.; Mehl, G. H.; Saez, I. M.; Tuffin, R. P.; Mackenzie, G.; Auzély-Velty, R.; Benvegna, T.; Plusquellec, D. *Chem. Commun.* **1998**, 2057–2070.

des unités mésogéniques en position latérale, présentent, dans la majorité des cas, un comportement nématique.^[119]

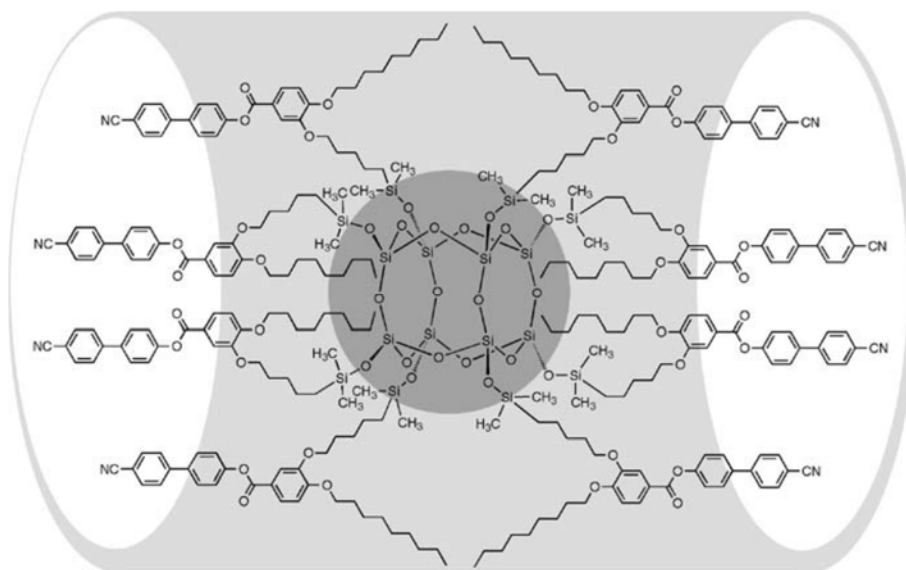


Figure 63 : Structure d'un composé avec un cœur octa-silsesquioxane [g -25 Cristal 48.9 N 51.8 Iso Liq 35]^[119]

Dans l'étude des matériaux supermoléculaires, on a pu voir des matériaux de plus en plus encombrants, des métallomésogènes aux dendrimères. Dans ce domaine, on ne peut passer à côté des sciences des fullerènes, ces matériaux très encombrants et difficiles à intégrer dans des dispositifs.

5.2.3.2 Fullerènes

Les fullerènes C₆₀ sont des macromolécules composées de 60 atomes de carbones (C₆₀). Ils ont largement été étudiés ces dernières années pour leurs propriétés électroniques. En effet, couplés avec des donneurs d'électrons (TTF, OPV, porphyrine), les fullerènes peuvent intervenir dans la fabrication de dispositifs photovoltaïques comme les cellules solaires (conversion d'énergie solaire) ou pour les photo-détecteurs de grande surface. De plus, grâce à ces propriétés d'oxydo-réduction, et additionnés à des molécules de ferrocène par exemple, les fullerènes peuvent être utilisés en tant qu'interrupteurs moléculaires.

L'intérêt de les combiner avec des cristaux liquides est de pouvoir mettre en forme facilement ces macromolécules. Il existe deux approches pour intégrer les fullerènes dans une

matrice cristal-liquide, que l'on peut qualifier d'approche covalente et d'approche non-covalente.

La stratégie non-covalente implique souvent des interactions hôtes-invités, comme par exemple à l'aide d'une molécule dérivée de la porphyrine, étudiée par Kimura *et al.*^[120] En effet, la porphyrine modifiée par des groupements dendritiques réagit fortement avec le fullerène C₆₀ à travers des interactions π - π donneur/accepteur, ce qui mène à un complexe très stable dans le toluène (**Figure 64**). La porphyrine, une fois en interaction avec un fullerène, perd ses propriétés de fluorescence. Les études de complexation mirent en évidence la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1. La porphyrine seule, possédant de longues chaînes alkyles terminales, présente une phase cristal-liquide colonnaire rectangulaire sur une plage de température allant de 40 à 110°C (en plus d'une phase inconnue de -54 à 40°C). L'ajout de fullerènes modifie drastiquement la structure de la mésophase. Ainsi, une phase cristal-liquide (dont la nature reste non déterminée) apparaît entre 99 et 250°C avec une texture en aiguilles.



Figure 64 : Représentation d'un dérivé de la porphyrine complexé avec du C₆₀ avec R un dendron de deuxième génération^[120]

L'approche covalente est la plus explorée pour créer des fullero-mésogènes. Il est possible par exemple de fonctionnaliser le fullerène par cyclo-addition ou encore par réaction de Bingel.^[121] R. Deschenaux *et al.* ont assemblé une molécule de fullerène, un ferrocène et un dendrimère de seconde génération comportant des cyanobiphényles par une réaction de cyclo-addition 1-3, dipolaire, dans le but de développer des interrupteurs moléculaires.^[122] Le

¹²⁰ Kimura, M.; Saito, Y.; Ohta, K.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Kobayashi, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5274–5275.

¹²¹ Bingel, C. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957–1959.

¹²² Campidelli, S.; Vázquez, E.; Milic, D.; Prato, M.; Barberá, J.; Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Deschenaux, R. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1266–1272.

composé présente une phase cristal-liquide smectique A de 40 à 135 °C avec une structure en bi-couche (**Figure 65-b**) composée d'une part des fullerènes et d'autre part des fonctions mésogéniques. De plus, leurs études démontrèrent l'apparition d'un transfert d'électrons photo-induit entre le ferrocène, donneur d'électrons et le fullerène, accepteur d'électrons. D'après les différentes propriétés observées, ce type de dyade cristal-liquide à base de ferrocène et de fullerène est un candidat intéressant pour le développement d'interrupteurs supermoléculaires.

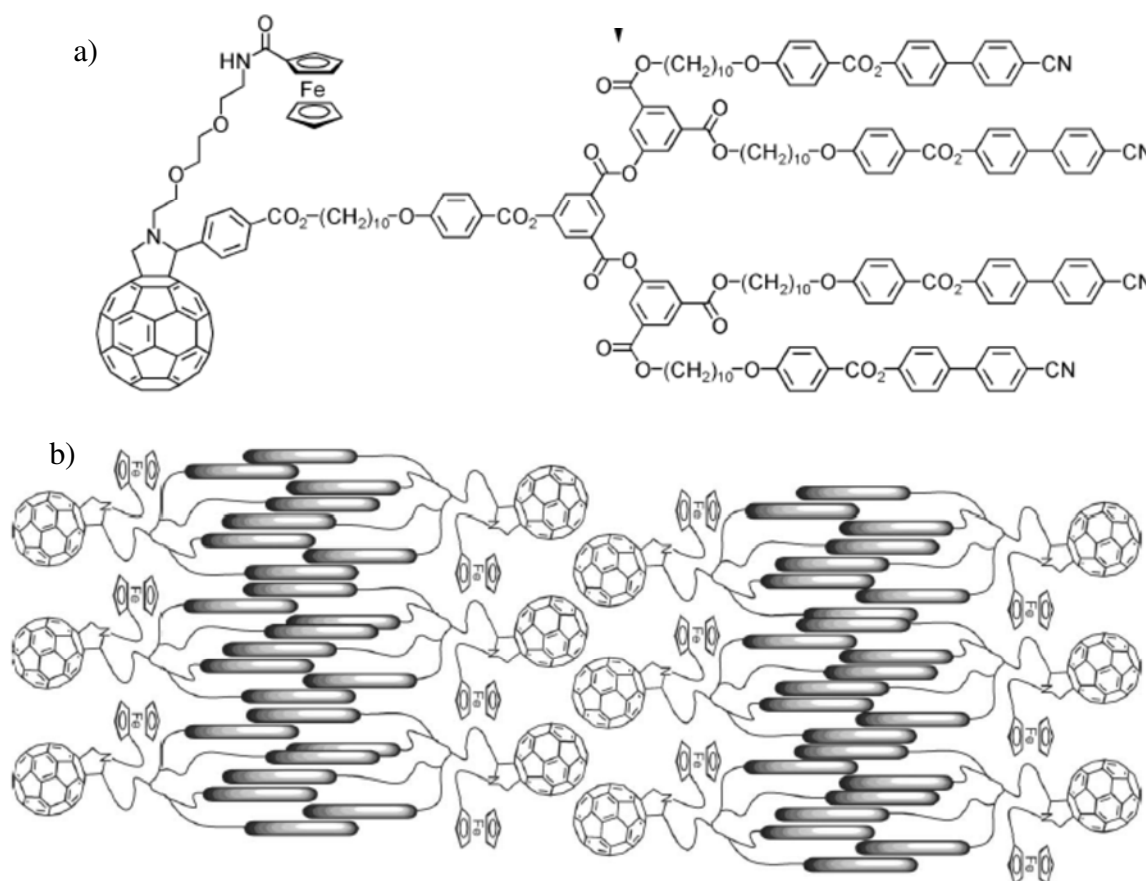


Figure 65 : a) Représentation d'une molécule cristal-liquide fullero-pyrrolidines et b) son organisation cristal-liquide en couche smectique A ^[122]

5.2.3.3 Polyoxométallates

L'intégration d'une autre famille de composés très volumineux, les polyoxométallates (POMs), qui sont une classe d'oxydes métalliques anioniques discrets, dans des composites hybrides à propriétés mésomorphes, a suscité l'intérêt de quelques groupes de recherche. De la même façon que les fullerènes, cette approche permet une mise en forme facile et de combiner ainsi différentes propriétés dans un même matériau hybride.

Ils peuvent être intégrés par deux moyens : de façon non covalente en utilisant des interactions de type Van der Waals, liaison hydrogène, interaction électrostatique, ou alors, par création de liaisons covalentes avec des mésogènes organiques. Les POMs sont des entités anioniques pouvant interagir de façon électrostatique avec des espèces cationiques et ainsi s'associer avec d'autres molécules : complexes, polymères ou encore des matériaux de surface solide chargés positivement. L'équipe de L. Wu ^[123] a par exemple complexé, par interaction ionique, un ligand amphiphile contenant 2 fonctions mésogéniques $C_nBphC_{10}N$ ($n = 6, 8, 10, 12$ - **Figure 66**) avec différents POMs : $K_{15}[Eu(BW_{11}O_{39})_2]$, $K_5BW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ ou $(NH_4)_3[ZnH_6Mo_6O_{24}]$.

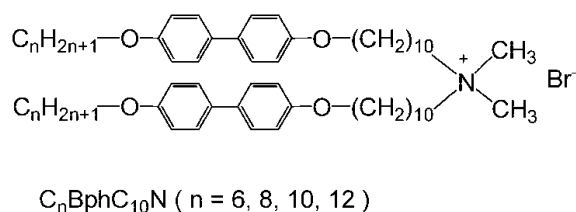


Figure 66 : Ligand amphiphile $C_nBphC_{10}N$ ($n=6, 8, 10, 12$) ^[123]

Les résultats montrent des phases cristal-liquides smectique A et smectique C pour tous les composés, exceptés pour le couple $H_3PW_{12}O_{40}/C_8BphC_{10}N$ qui présente une phase smectique B.

L'un des seuls exemples de greffage covalent (**Figure 67**) pour créer des entités polyoxométallates cristal-liquides est publié par Song *et al.* ^[124] Ils se sont inspirés du travail

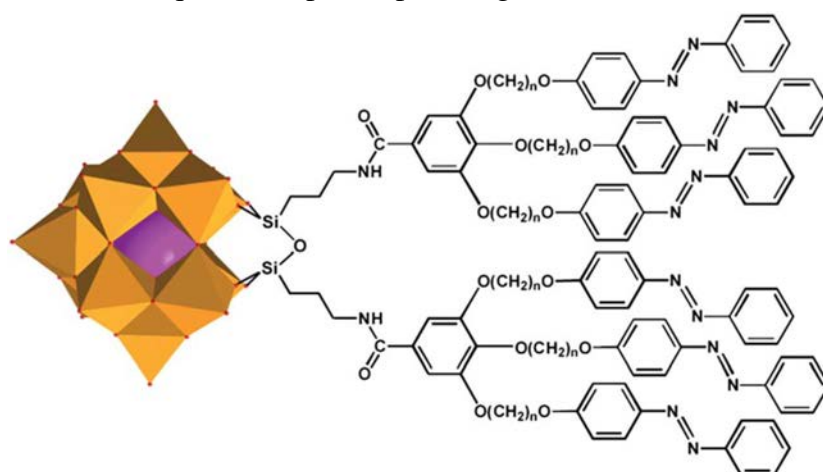


Figure 67 : Représentation d'un composé POMs hybride : les octaèdres WO_6 sont en orange, le cœur SiO_4 en violet et le ligand mésogénique dérivé de l'acide gallique en noir. ^[124]

¹²³ Li, W.; Yin, S.; Wang, J.; Wu, L. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 514–522.

¹²⁴ Lin, C.-G.; Chen, W.; Omwoma, S.; Song, Y.-F. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 3, 15–18.

sur les aimants moléculaires de B. Donnio ^[125] et sur les clusters octaédriques ^[126] pour greffer de façon covalente un groupement non-mésogénique sur un polyoxométallate : $[(C_4H_9)_4N]_4[(SiW_{11}O_{39})O\{Si(CH_2)_3-NH_2\cdot HCl\}_2](SiW_{11}-NH_2)$.

Un dérivé de l'acide benzoïque possédant 3 chaînes alkyles terminées par des groupements azobenzènes a été greffé sur une fonction $-Si-NH_2$ par création d'une liaison amide. Le composé hybride possédant un cœur SiO_4 s'auto-assemble dans une organisation smectique et pourrait être utilisé en catalyse ou comme brique moléculaire dans la synthèse de matériaux intelligents.

5.3 Matrice cristal-liquide contenant des nanomatériaux

Tout comme une matrice polymère, les cristaux liquides peuvent être très intéressants en tant que matrice organique hôte : des nanomatériaux ou particules pourront être ajoutés permettant ainsi de conférer de nouvelles propriétés au matériau final. Le principal challenge pour intégrer de nouvelles molécules aux composés cristal-liquides va être, comme pour les polymères, d'insérer et de combiner les différentes molécules de façon uniforme tout en évitant la formation d'agrégats.

5.3.1 Nanoparticules d'or

Les premières nanoparticules insérées dans une matrice cristal liquide ont été les nanoparticules d'or (Au NP),^[127] pour leur propriété intéressante de phosphorescence. Une des solutions les plus prometteuses a été d'entourer les nanoparticules d'un composé alcano-thiol afin de protéger la particule d'or (**Figure 68**).

¹²⁵ Terazzi, E.; Bourgogne, C.; Welter, R.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Rogez, G.; Donnio, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 490–495.

¹²⁶ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3351–3355.

¹²⁷ Milette, J.; Relaix, S.; Lavigne, C.; Toader, V.; Cowling, S. J.; Saez, I. M.; Lennox, R. B.; Goodby, J. W.; Reven, L. *Soft Matter* **2012**, *8*, 6593–6598.

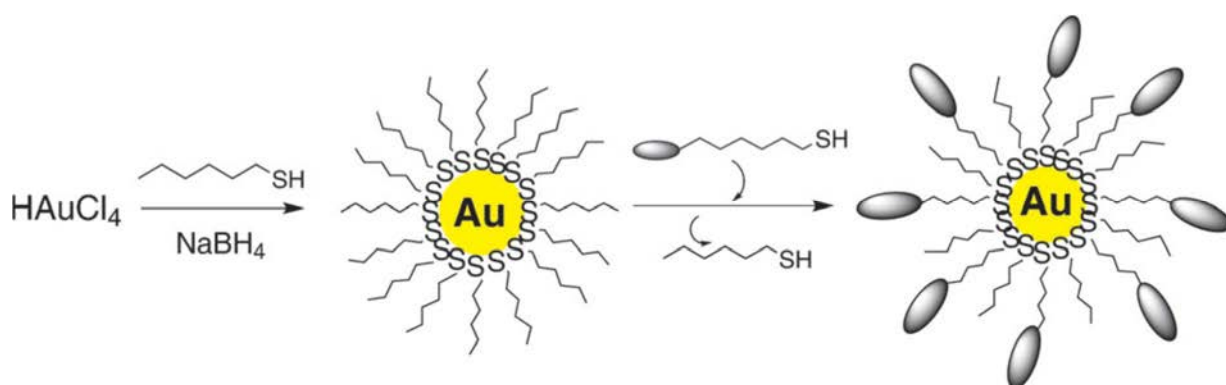


Figure 68 : Synthèse d'une nanoparticule d'or protégée par un alcano-thiol puis subissant une réaction d'échange de ligand ^[128]

En effet, le composé devient ainsi stable à la lumière et à l'air et possède une bonne solubilité en milieu organique. Les chaînes alkanethiols peuvent ainsi être échangées par des ligands fonctionnels ce qui peut permettre la formation de matériaux nanostructurés. L'équipe de J. Goodby a ainsi pu disperser des nanoparticules d'or possédant des ligands mésogéniques dans une phase cristal-liquide nématique ^[129] ou smectique. ^[130] De même, l'équipe de R. Deschenaux a obtenu des phases cristal-liquides smectiques à partir de nanoparticules d'or protégées de molécules d'alcane-thiol fonctionnalisables. Elle a ainsi greffé des dendrons mésogéniques de générations 1 et 2 pour obtenir des phases organisées en couche (smectique A). Ces matériaux possèdent les propriétés relatives aux nanoparticules d'or ainsi que le caractère mésomorphe des cristaux liquides.

5.3.2 Quantum-dots

Dans la famille des quantum-dots, on trouve des nanoparticules basées sur différents composés (ZnO, CdTe, CdSe). Elles ont en commun de posséder des propriétés de semi-conduction et de photoluminescence. Les quantum-dots présentent un grand intérêt pour les domaines de recherches comme la photovoltaïque, l'optoélectronique, les diodes électroluminescentes, les marqueurs biologiques fluorescents, les cellules solaires. L'insertion de quantum-dots dans une matrice cristal-liquide est majoritairement étudiée pour la

¹²⁸ Bisoyi, H. K.; Kumar, S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 40, 306–319.

¹²⁹ Milette, J.; Cowling, S. J.; Toader, V.; Lavigne, C.; Saez, I. M.; Lennox, R. B.; Goodby, J. W.; Reven, L. *Soft Matter* **2011**, 8, 173–179.

¹³⁰ Milette, J.; Relaix, S.; Lavigne, C.; Toader, V.; Cowling, S. J.; Saez, I. M.; Lennox, R. B.; Goodby, J. W.; Reven, L. *Soft Matter* **2012**, 8, 6593–6598.

modulation des propriétés optique et électro-optique de la matrice pour des applications dans des dispositifs LCD.^[131]

Des nanomatériaux hybrides cristal-liquides ont pu être obtenus par greffage d'unités mésogéniques (10-OCB) sur des nanocristaux d'Oxyde de Zinc (ZnO) luminescents. Les groupements acétates présents à la surface du ZnO originale ont été remplacés en une étape, par des dérivés fonctionnels de l'acide gallique (**Figure 69**).^[132]

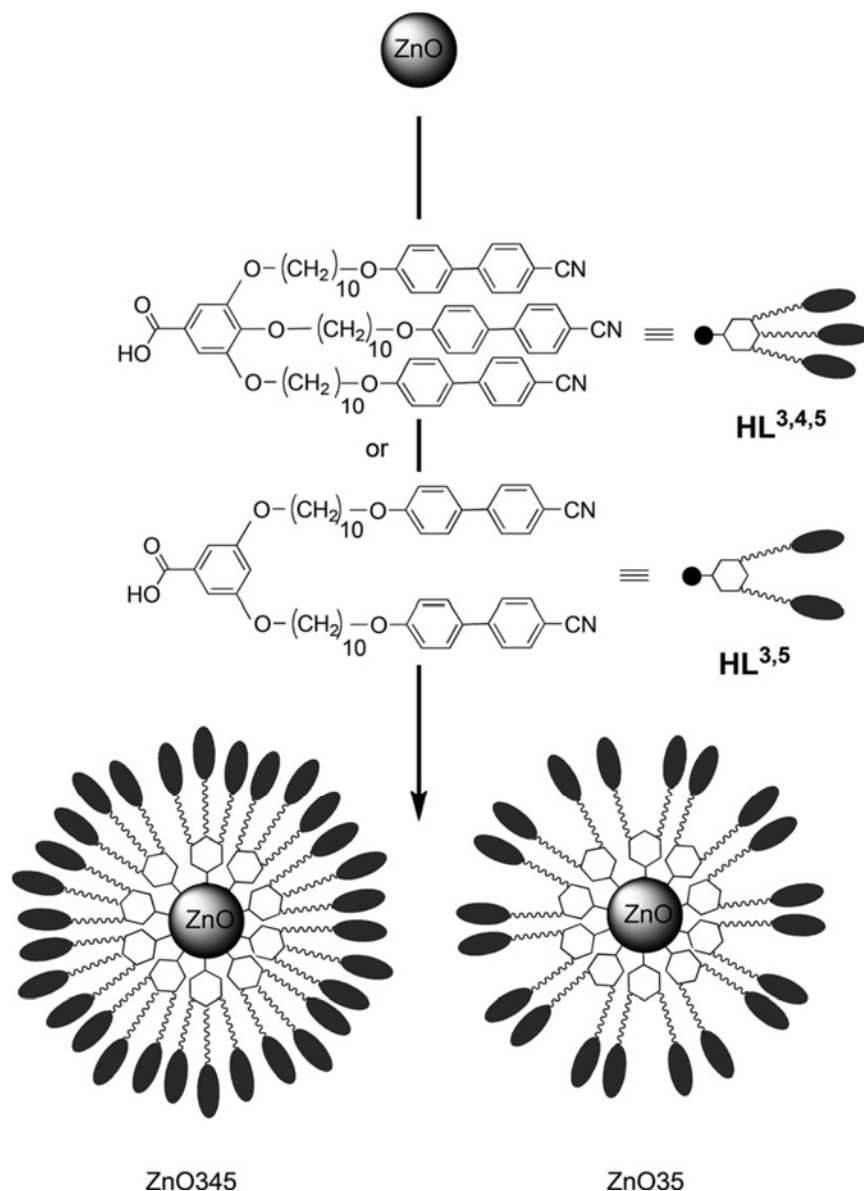


Figure 69 : Représentation schématique de nanocristaux de ZnO fonctionnalisés^[132]

¹³¹ Kinead, B.; Hegmann, T. *J. Mater. Chem.* **2009**, 20, 448–458.

¹³² Neaime, C.; Prévôt, M.; Amela-Cortes, M.; Cîrcu, V.; Grasset, F.; Folliot, H.; Molard, Y. *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20, 13770–13776.

Ces travaux, développés dans l'équipe CSM, ont montré qu'il est possible de modifier les propriétés mésomorphes de nanomatériaux à base de nanocristaux sphériques de ZnO en jouant sur la densité en unités mésogènes entourant les nanoparticules. Ainsi, la modification de cette densité autour du cœur inorganique ZnO entraîne des modifications au niveau du comportement cristal-liquide de l'hybride et de sa miscibilité dans une matrice cristal-liquide commerciale. Les nanoparticules de ZnO étant fluorescentes, leur combinaison avec des ligands mésogéniques permet de les miscibiliser avec des mélanges de cristaux liquides commerciaux (E44, Merck) et ainsi de moduler la luminescence bleue, observée pour le composé hybride, par application d'un champ électrique aux bornes d'une cellule contenant le mélange. Des nanocristaux de ZnO ont également été utilisés comme dopant de cristaux liquides dans des dispositifs pour, par exemple, améliorer leurs performances en abaissant la tension de commande des cellules cristal-liquides.^[133]

L'équipe de M. Kahn et J.D. Marty a utilisé des nanoparticules de ZnO fluorescentes avec des ligands flexibles dérivés de la molécule 6OCB (6OCB-NH₂) et a montré que l'émission des ligands et celle du matériau inorganique peuvent se compléter.^[134]

Ainsi pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}}=340$ nm, le matériau hybride émet dans le jaune (580 nm), émission caractéristique de l'oxyde de zinc. Une excitation à $\lambda_{\text{exc}}=380$ nm permet d'observer une couleur bleue (450 nm), attribuée à la présence des groupements amines à la surface des particules.^[135] Enfin, une excitation $\lambda_{\text{exc}}=280$ nm provoque une émission de couleur violette (370 nm) grâce à la présence des ligands cristal-liquides (**Figure 70**).

¹³³ Yuan, K.; Li, F.; Chen, L.; Li, Y.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6332–6339.

¹³⁴ Saliba, S.; Coppel, Y.; Davidson, P.; Mingotaud, C.; Chaudret, B.; Kahn, M. L.; Marty, J.-D. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6821–6823.

¹³⁵ Kahn, M. L.; Cardinal, T.; Bousquet, B.; Monge, M.; Jubera, V.; Chaudret, B. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2392–2397.

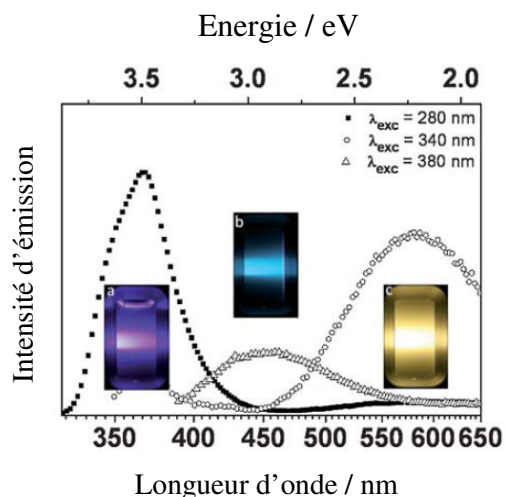


Figure 70 : Spectres d'émission de l'hybride cristal-liquide (LC-ZnO) comportant des nanoparticules de ZnO, avec différentes longueurs d'excitations : $\lambda_{\text{exc}}=280\text{nm}$ ($\bullet$), $\lambda_{\text{exc}}=340\text{nm}$ ($\circ$), $\lambda_{\text{exc}}=380\text{nm}$ (Δ) [135]

T. Hegmann *et al.* décrivent une matrice cristal-liquide organique, la phénylpyrimidine, dopée par des quantum-dots inorganiques. [136] Ils utilisent des nanoparticules de CdSe variant de 2,5 à 5,2 nm en diamètre, entourées de molécules d'hexadécylamine, ou des nanoparticules de CdTe, dont le diamètre varie de 3,2 à 4,0 nm, et entourées de molécules d'acide thioglycolique. Ces nanoparticules hybrides sont dispersées à différentes concentrations dans une matrice cristal-liquide commerciale. Ce dopage avec des composés émissifs semi-conducteurs est une stratégie intéressante pour obtenir un affinement optique et améliorer les caractéristiques d'alignement de composés cristal-liquides nématiques. La molécule coiffant les quantum dots apparaît comme un élément important dans la miscibilité et la dispersion des quantum dots dans la matrice hôte. Les quantum dots modifient l'alignement de la matrice cristal-liquide : les quantum-dots CdSe provoquent un alignement vertical à des concentrations de 2% et moins (concentration en masse) alors que les nanoparticules de CdTe provoquent un alignement vertical à de plus haute concentration. L'addition de quantum-dots modifie donc certaines propriétés du matériau, notamment en abaissant la tension de seuil minimal permettant d'orienter l'ensemble des molécules au sein d'une cellule, ce qui les rend intéressants pour des applications dans le domaine des technologies LCD.

¹³⁶ Kinkead, B.; Hegmann, T. *J. Mater. Chem.* **2009**, *20*, 448–458.

Les quantum-dots présentent des propriétés électroniques et optiques intéressantes, avec une luminescence pouvant passer du bleu au rouge. Leur principal défaut réside dans la toxicité des éléments chimiques utilisés tel que le cadmium. Les nanoparticules de ZnO présentent néanmoins des avantages en biotechnologie.

5.3.3 Nanotubes de carbone

Les cristaux liquides peuvent aussi être utilisés comme matrice hôte de nanotubes de carbone. En effet, ce type de matériaux, très prometteur pour la fabrication de matériaux électroniques, est difficile à mettre en forme. Il est nécessaire de contrôler leur alignement pour en moduler les propriétés. Le contrôle de l'alignement peut se faire à deux moments : pendant la croissance des nanotubes ou alors après synthèse. L'intégration de nanotubes, difficiles à aligner, dans une matrice cristal-liquide prend alors tout son sens. I. Dierking *et al.* ont, dans ce but, dispersé des nanotubes de carbone dans une matrice cristal-liquide commerciale.^[137] Comme on peut le voir sur la Erreur ! Source du renvoi introuvable., leurs études ont montré qu'un alignement parallèle est obtenu grâce aux propriétés d'auto-organisation des cristaux

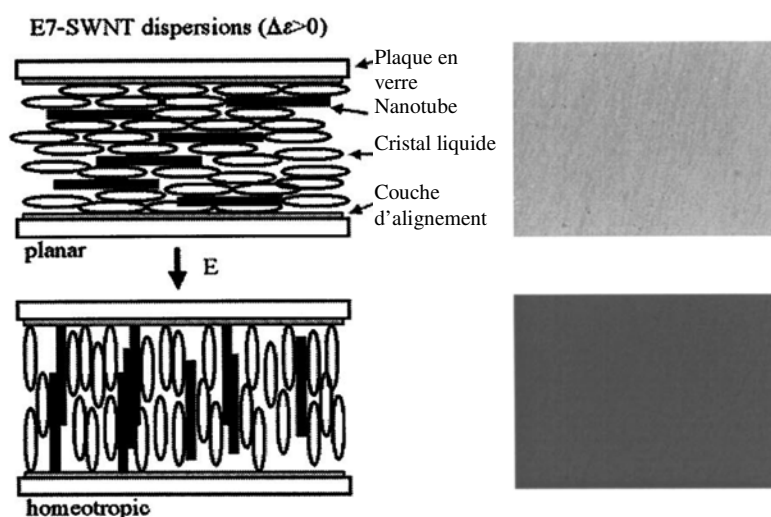


Figure 71 : Auto-alignement des nanotubes de carbone dans une matrice cristal-liquide^[137]

liquides. L'alignement peut être contrôlé par l'application d'un stimulus externe comme un

¹³⁷ Dierking, I.; Scalia, G.; Morales, P. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 044309.

champ électrique ou magnétique, un stress mécanique ou encore en utilisant un stimulus de nature optique.

5.4 Les clustomésogènes

Les composés à cluster Mo_6 ou Re_6 sont des molécules intéressantes, de par leur propriété de luminescence, pour être intégrés dans une matrice cristal-liquide. La géométrie octaédrique de ces composés ne favorise pourtant pas l'apparition de l'anisotropie indispensable à l'apparition d'un comportement cristal-liquide.

Les composés à cluster sont constitués d'un motif anionique métallique et de contre-cations alcalins ou organiques. Il est donc possible de modifier le motif ou les contre-cations pour en faire des objets mésogéniques ou encore d'utiliser des éléments anisotropes suffisamment encombrants et d'y intégrer les composés à clusters. Trois approches ont été développées au laboratoire et sont détaillées dans les paragraphes suivants.

5.4.1 Approche ionique

L'approche ionique consiste à tirer profit du caractère polyanionique du motif à cluster et de l'associer à des contre-cations possédant une ou plusieurs fonctions pro-mésogéniques.

Les clusters utilisés dans ces travaux présentent un cœur d'atomes de rhénium stabilisé par des séléniums en position inner et des groupements cyano (-CN) en positions apicales. Les clusters sont chargés négativement (charge 4^- ou 3^-). Par échange cationique, leur sont associés des contre-cations ammonium mésomorphes comportant des chaînes aliphatiques terminées par un groupement cyanobiphényle (voir **Figure 72**).^[138]

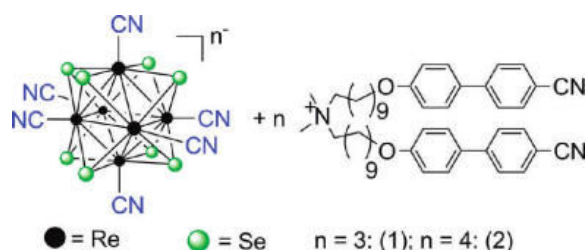


Figure 72 : Représentation du composé $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ et d'un cation^[138]

¹³⁸ Molard, Y.; Ledneva, A.; Amela-Cortes, M.; Circu, V.; Naumov, N. G.; Meriadec, C.; Artzner, F.; Cordier, S. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5122–5130.

De par la nature du cluster de rhénium, ces nouveaux composés mésomorphes peuvent passer réversiblement d'un état luminescent, de couleur orange, à un état magnétique, de couleur verte, par oxydation chimique ou électrochimique. Un cation tri-substitué par des chaînes cyanobiphényles est également utilisé par l'équipe CSM en 2014.^[139]

En fonction de la nature du cluster utilisé et de sa charge, un nombre différent de ligands a pu leur être associé. Ainsi, en modifiant le ratio entre entités organiques et inorganiques, il est possible de faire varier le comportement mésomorphe des hybrides et observer des phases nématiques énantiotropes avec des clusters bis-anioniques de molybdène et des cations trisubstitués. Lorsque la densité en mésogènes est augmentée, des phases lamellaires sont obtenues sur des gammes de températures importantes variant de 25 °C à plus de 100°C.

5.4.2 Approche supramoléculaire

L'approche supramoléculaire consiste à utiliser des phénomènes de reconnaissance moléculaire entre le composé à cluster et un ligand organique promoteur du caractère cristallin-liquide. La complexation par des interactions hôtes-invités apporte une nouvelle stratégie : il est possible d'ajouter des supra-molécules capables d'encapsuler les contre-cations alcalins du composé à cluster et permettre ainsi d'utiliser le composé à cluster directement après synthèse à haute température. La combinaison des éthers couronnes^[140] avec des groupes mésogéniques est très intéressante car les matériaux hybrides résultants combinent les propriétés des deux unités : l'ordre des cristaux liquides dans la mésophase et la luminescence des composés à cluster.

¹³⁹ Amela-Cortes, M.; Cordier, S.; Naumov, N. G.; Mériadec, C.; Artzner, F.; Molard, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 9813–9823.

¹⁴⁰ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 386–391.

Dans ce travail ^[141] réalisé dans l'équipe CSM, le composé à cluster $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ a été utilisé. D'après la littérature, les complexes éther-couronnes sont souvent utilisés dans un ratio 2 : 1 ou 3 : 2 avec les cations Cs^+ , en effet le cation Cs^+ est trop large pour être parfaitement complexé à l'intérieur de l'éther-couronne. ^[142] Dans le cas des composés à clusters $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, l'utilisation de moins de deux éther-couronnes par Cs^+ conduit à des mélanges non-homogènes. Un complexe se forme donc entre les deux cations Cs^+ du composé à cluster et 4 molécules dérivées de l'aza éther-couronne (**Figure 73**). Grâce aux interactions électrostatiques, l'anion inorganique fonctionnel reste étroitement lié aux contre-cations et au macrocycle. Ce travail correspond aux premiers cristaux liquides poly-ioniques possédant un comportement nématique sur une large gamme de température (37-83°C pour le composé avec une chaîne alkyle de 3 carbones et 76-113°C pour n=9).

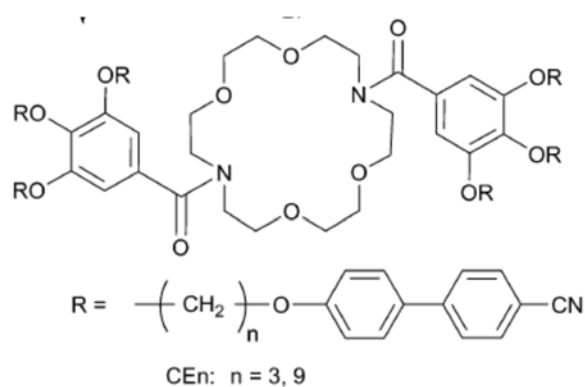


Figure 73 : Représentation d'un éther couronne di-aza pro-mésogénique di-substitué avec n = 3 ou 9 ^[141]

5.4.3 Approche covalente

Les premiers clustomésogènes covalents apparaissent en 2010. ^[143] Ils sont obtenus par une réaction en une étape entre un motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$ contenant des ligands fluors en position apicale et des ligands organiques mésomorphes possédant une fonction acide carboxylique. Ces ligands organiques sont greffés de manière covalente à un cœur à cluster. Ils sont constitués d'unités mésogéniques du type cyanobiphényle espacées par une chaîne flexible

¹⁴¹ Nayak, S. K.; Amela-Cortes, M.; Roiland, C.; Cordier, S.; Molard, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3774–3777.

¹⁴² Steed, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 171–221.

¹⁴³ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3351–3355.

aliphatique de 10 carbones. Ces composés présentent des propriétés cristal-liquides ainsi qu'une forte luminescence dans le rouge et proche IR. Le matériau s'auto-organise dans une phase smectique sur une gamme de température de 22°C à 103°C.

C'est cette approche qui sera utilisée dans la suite de ce travail pour obtenir de nouveaux clustomésogènes.

Synthèse et caractérisations du composé à cluster

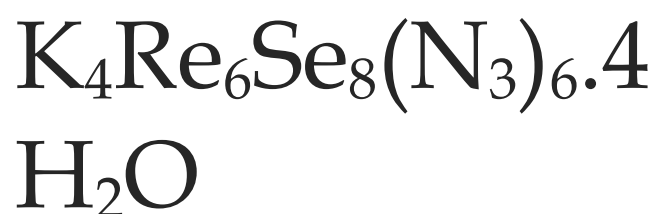


Table des matières

1	Synthèse et caractérisation du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
1.1	Synthèse du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	102
1.2	Caractérisation par EDS	103
1.3	Caractérisation par diffraction des rayons X	103
1.4	Etude par spectroscopie Infra-Rouge	109
2	Etude du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	112
2.1	Propriétés électrochimiques	112
2.2	Propriétés de luminescence et rendement quantique	113
3	Etude théorique	117
4	Conclusion	121

Depuis le début des années 2000, l'équipe CSM collabore avec le Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novossibirsk en Russie et plus particulièrement avec les Professeurs Vladimir E. Federov et Nikolai G. Naumov. Cette collaboration porte sur (i) la synthèse par chimie du solide de nouveaux composés à clusters et (ii) leur utilisation pour l'élaboration d'assemblages moléculaires, de nanomatériaux et de nanoparticules. L'équipe russe est spécialiste de la synthèse de composés à clusters de rhénium par chimie du solide à hautes températures et par chimie en solution. Vladimir E. Federov est un des pionniers de la chimie des composés à clusters. Il a démarré ses travaux dans ce domaine à la fin des années 1960. Parallèlement, des travaux sur des composés similaires étaient développés à Rennes par l'équipe de M. Sergent. Le rapprochement Novosibirsk/Rennes initié dans le milieu des années 90 a conduit à des avancées scientifiques majeures dans le domaine des clusters d'éléments de transition allant de la recherche fondamentale jusqu'à l'élaboration de nanomatériaux avec des applications potentielles dans les domaines des biotechnologies et de l'éclairage.

Ainsi des composés à clusters Re_6 sont préparés sur mesure à Novosibirsk et sont ensuite utilisés à Rennes pour l'élaboration de matériaux hybrides. Cette dernière partie implique le greffage de ligands fonctionnels sur le cluster qui permettent d'introduire de nouvelles fonctionnalités et/ou d'obtenir une meilleure affinité des clusters avec des matrices organiques (polymères organiques et cristaux liquides) ou inorganiques (nanoparticules de silice). Cette collaboration fait l'objet de nombreux contrats formalisés (OTAN, PECO-NEI, INTASS, PICS) qui ont permis la création au 1^{er} janvier 2015 du Laboratoire International Associé, CLUSPOM faisant également intervenir l'Institut Lavoisier de Versailles. Cette collaboration suivie permet l'échange de chercheurs, enseignants-chercheurs et étudiants entre la France et la Russie sur des périodes allant de quelques jours à plusieurs mois.

Une partie de mes travaux de thèse s'est inscrite dans le cadre du projet international de collaboration scientifique : 'Elaboration de Nanomatériaux et Systèmes Applicatifs à Partir de Briques Moléculaires Fonctionnelles à Clusters d'Éléments de Transition'. En juin 2011, j'ai effectué un séjour d'une semaine au Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry. J'ai présenté mes travaux et discuté de nouveaux projets de recherches sur les composés et matériaux basés sur des clusters de rhénium. Dans ce chapitre, je décrirai mes travaux concernant la synthèse à

partir du précurseur $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et les caractérisations physico-structurales d'une nouvelle brique moléculaire $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{N}_3)^a_6]^{4-}$.

1 Synthèse et caractérisation du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

De récents travaux ont montré que le motif $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)^a_6]^{2-}$ portant des groupements azotures N_3 placés en positions apicales possède des propriétés photo-catalytiques^[1] pour la dégradation des polluants. La présence du groupement N_3 sur le cluster de Mo permet une bonne solubilité dans l'eau sans précipitation sous forme de $[(\text{Mo}_6\text{Br}_8)\text{OH}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[2] En effet, lorsque les composés $\text{A}_x\text{Mo}_6\text{X}_8\text{X}^a_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) sont introduits dans l'eau, les ligands apicaux sont échangés par des molécules OH^- et H_2O . La réaction entre les motifs $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)^a_6]^{2-}$ et l'oxyde de graphène conduit à des nanocomposites originaux qui sont eux aussi actifs pour la photo-dégradation de la rhodamine : une molécule modèle pour l'étude de la dégradation des polluants organiques. Dans le cadre de la collaboration entre l'équipe CSM et le Nikolaev Institute, je me suis intéressée à la fonctionnalisation des clusters Re_6 par des groupements N_3 . Dans cette partie, la synthèse et la structure du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ainsi que les propriétés optiques et d'oxydo-réduction des motifs $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6]^{4-}$ sont présentées. La partie expérimentale a été complétée par une étude théorique afin de mieux comprendre la structure électronique du motif $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6]^{4-}$. Des calculs DFT ont été effectués dans le but d'explicitier la structure et les propriétés électrochimiques du motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6]^{4-}$.

1.1 Synthèse du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Le composé précurseur $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est synthétisé par l'équipe du Nikolaev Institute à partir de $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Br}_2$ à 200°C dans un bain de KOH fondu suivi d'une recristallisation dans l'eau.^[3] Le composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^a_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est ensuite obtenu par réaction de NaN_3 et du précurseur $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})^a_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dissous séparément dans de l'eau distillée puis

¹ Barras, A.; Cordier, S.; Boukherroub, R. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 123–124, 1–8.

² Sheldon, J. C. *J. Chem. Soc. Resumed* **1962**, 410–415.

³ Yarovoi, S. S.; Mironov, Y. V.; Naumov, D. Y.; Gatilov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Kim, S.-J.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 3945–3949.

agités ensemble pendant 24h à température ambiante. Une fois le solvant évaporé, le composé de couleur orange est séparé des produits secondaires solides, tel que NaOH ou encore le sel NaN_3 en excès, par plusieurs extractions successives dans l'acétone. Des monocristaux de $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ de couleur orange sont obtenus par une dernière évaporation lente dans l'acétone. Le rendement est de 97%.

1.2 Caractérisation par EDS

Les analyses EDS (spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie) ont été réalisées sur des cristaux de $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$. Ces analyses permettent un dosage chimique des éléments possédant des hautes masses molaires. Des analyses sur plusieurs échantillons ont montré que les cristaux contenaient bien les éléments K, Re, Se avec un rapport 4/6/8. Les résultats de l'analyse EDS sont : K : 20% ; Re : 38% ; Se : 42% pour des valeurs théorique de K : 22,2 %; Re : 33,3 %; Se : 44,4%. L'absence de signal pour l'élément Na indique que l'excès de NaN_3 et que le composé secondaire NaOH ont bien été éliminés.

1.3 Caractérisation par diffraction des rayons X

Des monocristaux du nouveau composé $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ ont été utilisés pour les études cristallographiques. L'analyse par diffraction des rayons X, effectuée sur plusieurs monocristaux à 150 K, montre les mêmes caractéristiques cristallographiques. Les détails des conditions d'enregistrement sont rassemblés dans le **Tableau 1**. La détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace ainsi que l'affinement structural ont été réalisés à partir de données collectées sur le diffractomètre BRUKER-AXS APEX-II du Centre de Diffraction par les rayons X de Rennes (CdifX). Celui-ci possède une anticathode de molybdène comme source de rayons-X et un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la radiation K_α du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). La structure cristallographique du composé a été résolue par les méthodes directes à l'aide de programme SIR97.^[4] Les différents paramètres structuraux (positions atomiques, paramètres de déplacements atomiques isotropes

⁴ Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.

ou anisotropes et les facteurs d'occupations des sites cristallographiques) ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur les F^2 à l'aide du programme SHEXL-97^[5] et de la plateforme WINGX.^[6]

Tous les atomes, exceptés les atomes d'hydrogènes, ont été affinés en prenant en compte des paramètres de déplacement atomiques anisotropes. Les atomes d'hydrogènes des molécules d'eau n'ont pas été positionnés.

Tableau 1 : Données cristallines et conditions d'enregistrement de $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6] \cdot 4H_2O$

Formule empirique	$K_4 N_{18} O_4 Re_6 Se_8$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	2221.46
Température (K)	150(2)
Longueur d'onde λ (Å)	0.71073
Système cristallin, Groupe d'espace	monoclinique, $P 2_1/c$
Dimension de la maille (Å)	$a = 9.0595(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.2457(4)$ Å, $\beta = 4.4720(10)^\circ$ $c = 13.2040(5)$ Å, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1579.65(9)
Z	2
ρ_{calc} ($g \cdot cm^{-3}$)	4.67
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	32.686
$F(000)$	1912
Dimension du cristal (mm^3)	0.28 x 0.15 x 0.09
Couleur du cristal	Orange
$2\theta / ^\circ$	3.05 to 27.48
h_{min}, h_{max}	-10 , 11
k_{min}, k_{max}	-12 , 17
l_{min}, l_{max}	-17 , 17
Nombre de réflexions mesurées/indépendantes	12099 / 3609 [$R_{int}^a = 0.0486$]
Réflexions [$I > 2\sigma$]	3127

⁵ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64, 112–122.

⁶ Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.

Complétude	0.996
Correction d'absorption	multi-scan
Transmission max / min	0.053 / 0.019
Méthode d'affinement	Matrice totale moindre carré F^2
Nombre de données / contraintes / paramètres	3609 / 0 / 172
^b Goof par F^2	1.062
Facteur de fiabilité R [$I > 2\sigma$]	$R1^c = 0.0348$, $wR2^d = 0.0893$
Facteur de fiabilité R (toutes les données)	$R1^a = 0.0409$, $wR2^b = 0.0928$
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ ($e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$)	2.891/-3.543

^a $R_{int} = \Sigma |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle| / \Sigma [F_o^2]$; ^b $S = \{ \Sigma [w(F_o^2 - \langle F_c^2 \rangle)^2] / (n - p) \}^{1/2}$; ^c $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$; ^d $wR2 = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)] \}^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma(F_o^2) + aP^2 + bP]$ où $P = [2F_c^2 + \text{MAX}(F_o^2, 0)] / 3$

La résolution structurale montre que la structure cristalline du composé à cluster $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ est construite à partir du motif $[Re_6Se_8(N_3)_6]^{4-}$ (**Figure 1**). Ce dernier est constitué d'un cluster Re_6 octaédrique dont les faces sont coiffées par huit ligands sélénium et lié à des groupements azotures en position apicale. Tous les atomes d'azote occupent entièrement des positions de Wyckoff 4e. Ainsi les groupements N_3 dans la structure $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ sont ordonnés, contrairement au désordre statique de ces groupements observé dans $Cs_4Re_6S_8(N_3)_6 \cdot H_2O$ et $Na_2Mo_6Br_8(N_3)_6 \cdot 2H_2O$.^[7]

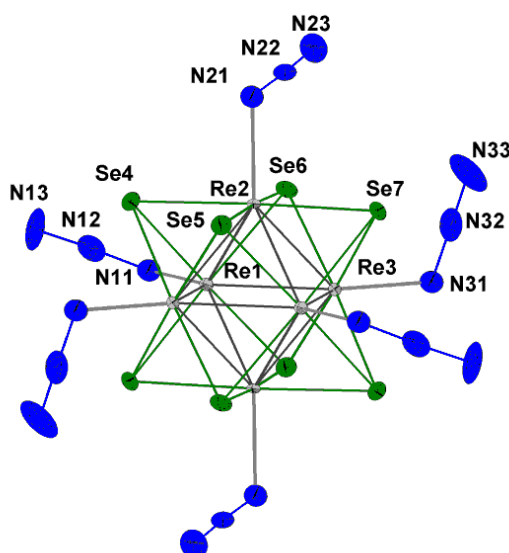


Figure 1 : Représentation du motif à cluster $[Re_6Se_8(N_3)_6]^{4-}$ dans le composé $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$. Les facteurs de déplacement atomique sont représentés avec une probabilité de 50 %

⁷ Pilet, G.; Cordier, S.; Golhen, S.; Perrin, C.; Ouahab, L.; Perrin, A. *Solid State Sci.* **2003**, 5, 1263–1270.

Les angles et les distances interatomiques sont résumés dans le **Tableau 2**. Tous les atomes sont localisés sur les positions de Wyckoff 4e avec une occupation de 100%, excepté pour les oxygènes O10 et O11. En effet, l'occupation des positions à 50% de ces deux atomes et la distance entre les deux positions, séparées de seulement 0,90Å, montrent que seule une des deux positions est occupée aléatoirement par une molécule d'eau.

Les groupements N₃ sont pratiquement linéaires, avec des angles N_a-N_b-N_c de 177,3 à 178,5° et une distance entre atomes d'azotes un peu plus longue pour la distance N_a-N_b (1,214-1,238Å) que pour la distance N_b-N_c (1,171-1,132 Å). Ces données sont en accord avec les distances obtenues pour d'autres azotures à clusters comme par exemple Cs₄Re₆Se₈(N₃)₆·H₂O ou encore Na₂Mo₆Br₈(N₃)₆·2H₂O.^[7] Les longueurs de liaisons entre rhénium Re-Re dans le cluster Re₆ varient de 2,6037(5) à 2,6159(5) Å, les liaisons Re-Se de 2,5132(9) à 2,5337(9) Å et les liaisons Re-N de 2,138(7) à 2,155(8) Å. Ces distances intra-motifs dans le cœur Re₆Se₈ sont en accord avec les longueurs de liaison observées pour des composés similaires précédemment synthétisés tels K₄Re₆Se₈(OH)₆·5H₂O^[8] et Cs₄Re₆Se₈(N₃)₆·H₂O.^[7]

Tableau 2 : Récapitulatif des longueurs de liaisons (Å) et des angles (°) du composé K₄Re₆Se₈(N₃)₆·4H₂O

Distances interatomiques et angles significatifs du motif [Re ₆ Se ₈ (N ₃) ₆] ⁴⁻			
Re1–Re2	2.6092(5)	Se4–Re1	2.5203(9)
Re1–Re2	2.6131(5)	Se4–Re2	2.5132(9)
Re1–Re3	2.6037(5)	Se4–Re3	2.5297(9)
Re1–Re3	2.6159(5)	Se5–Re1	2.5313(9)
Re2–Re3	2.6087(5)	Se5–Re2	2.5322(10)
Re2–Re3	2.6143(5)	Se5–Re3	2.5337(9)
Re1–N11	2.155(8)	Se6–Re1	2.5255(9)
Re2–N21	2.138(7)	Se6–Re2	2.5224(9)
Re3–N31	2.150(8)	Se6–Re3	2.5224(9)
N11–N12	1.214(11)	Se7–Re1	2.5328(9)
N12–N13	1.171(12)	Se7–Re2	2.5200(9)
N21–N22	1.230(11)	Se7–Re3	2.5307(9)
N22–N23	1.154(12)		

⁸ Brylev, K. A. *J. Struct. Chem.* **2013**, 54, 196–200.

N31–N32	1.238(11)		
N32–N33	1.132(12)	N11–N12–N13	177.6(10)
Re1–N11–N12	118.1(6)	N21–N22–N23	177.3(2)
Re2–N21–N22	119.4(5)	N31–N32–N33	178.5(12)
Re3–N31–N32	117.5(6)		
Autres distances			
N33–Se4	3.354(7)	K2–N23	2.915(9)
K1–N13	2.763(8)	K2–N31	2.801(8)
K1–N21	2.988(8)	K2–N33	2.781(9)
K1–N23	2.969(9)	K2–Se4	3.528(2)
K1–Se4	3.554(2)	K2–Se5	3.692(3)
K1–Se6	3.403(2)	K2–Se6	3.640(3)
K1–Se7	3.492(2)		
K1–O10^a	2.706(15)	O10–O11	3.055(26)
K1–O11^a	2.812(16)	O2–O10	2.897(20)
K2–O2	2.818(7)	O2–O11	2.898(20)
K2–N11	2.800(8)		

^a La faible distance entre les atomes O10–O11 de (0.90(2) Å) et une occupation de ½ des deux positions O10 et O11 montre que seulement une des deux positions est occupée par un oxygène aléatoirement.

Les atomes de potassium K_1 et K_2 sont connectés à 7 et 8 atomes voisins respectivement, conduisant à un environnement de géométrie complexe constitué d'atomes d'azote et de sélénium appartenant à 4 clusters différents et à une molécule d'eau. Le motif à cluster, chargé négativement, et le cation potassium K_1 forment des couches parallèles au plan (bc) tel que décrit sur la **Figure 2** avec des interactions inter-motifs N_{33} – Se_4 de 3.354(7) Å. Cette valeur est inférieure à la somme des rayons de van der Waals du sélénium et de l'azote (de 1.9 Å et 1.55 Å respectivement)^[9] ; ce qui est en accord avec les valeurs précédemment trouvées, dans les composés d'azoture de sélénium comme $(CH_3)_3SeN_3$ ou $(C_6H_5)_3SeN_3$ ^[10] (respectivement de 3,165 Å et de 3.204 Å).

Chaque motif à cluster est environné par six autres motifs. Un motif à cluster est entouré de quatre autres motifs (comme représenté sur la **Figure 2**), formant une couche avec une

⁹ Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 871–885.

¹⁰ (a) Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1831–1834; (b) Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Ruscitti, O. P. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5426–5427; (c) Lyhs, B.; Bläser, D.; Wölper, C.; Schulz, S.; Jansen, G. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5897–5902.

distance entre clusters de 9,34 Å. Deux autres motifs à cluster d'une couche supérieure et d'une couche inférieure complètent cet environnement. La distance entre 2 couches – ou de cluster à cluster – est de 9,06 Å (voir **Figure 3**).

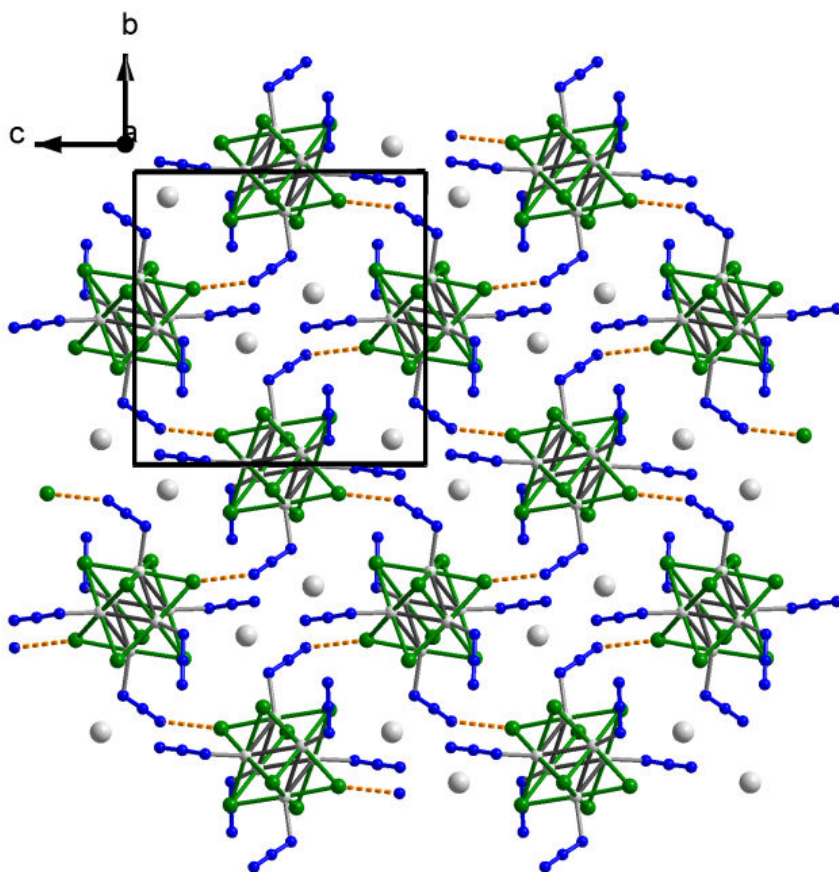


Figure 2 : Projection d'une couche de motifs $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ et de l'atome K1 (en gris) selon la direction *a*. Les interactions entre les atomes Se4 et N33 sont représentées par des pointillés, les interactions existantes avec l'atome K1 ne sont pas représentées

La **Figure 3** présente des couches empilées selon la direction *a* selon un mode A-A-A. En effet, les motifs à cluster ne sont pas décalés et ne subissent pas de rotation d'une couche à l'autre. Cette figure met également en évidence que le deuxième atome de potassium K₂ ainsi que les molécules d'eau sont intercalés entre les couches. De plus, les distances O2-O10 et O2-O11 sont en accord avec les distances impliquant des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau [2.897 et 2.898 Å].

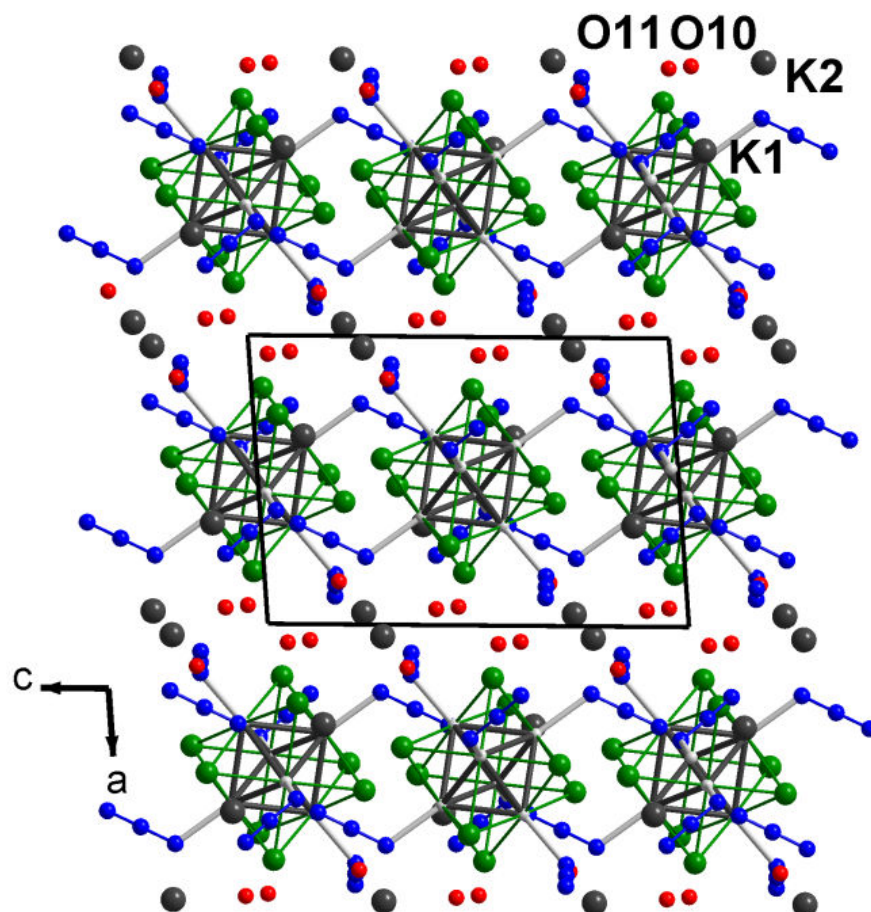


Figure 3 : Mise en évidence de l'empilement de couches selon la direction a. Les oxygènes inter-couches sont représentés en rouge et l'atome K2 en noir

1.4 Etude par spectroscopie Infra-Rouge

Dans le but d'évaluer l'influence du greffage sur la position des bandes d'absorption du groupement azoture N_3 , les spectres IR du composé NaN_3 et du composé à cluster $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ ont été enregistrés sur poudre avec un spectrophotomètre Varian Pro 640-IR. Les positions des maxima des différentes bandes d'absorption sont étudiées et comparées à la littérature. Les positions des maxima, déduites des spectres de la **Figure 4**, sont : NaN_3 (cm^{-1}) : **2105** (s), **637** (s) ; $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ (cm^{-1}) : **653** (s), **1279** (m), 1328 (m)(H_2O), 1613 (w) (H_2O), **1636** (w), **2060/2077** (s), 3393 (w) (H_2O), 3554 (w) (H_2O). Les bandes situées autour de 2400 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation asymétrique ν_{as} de la molécule de CO_2 .

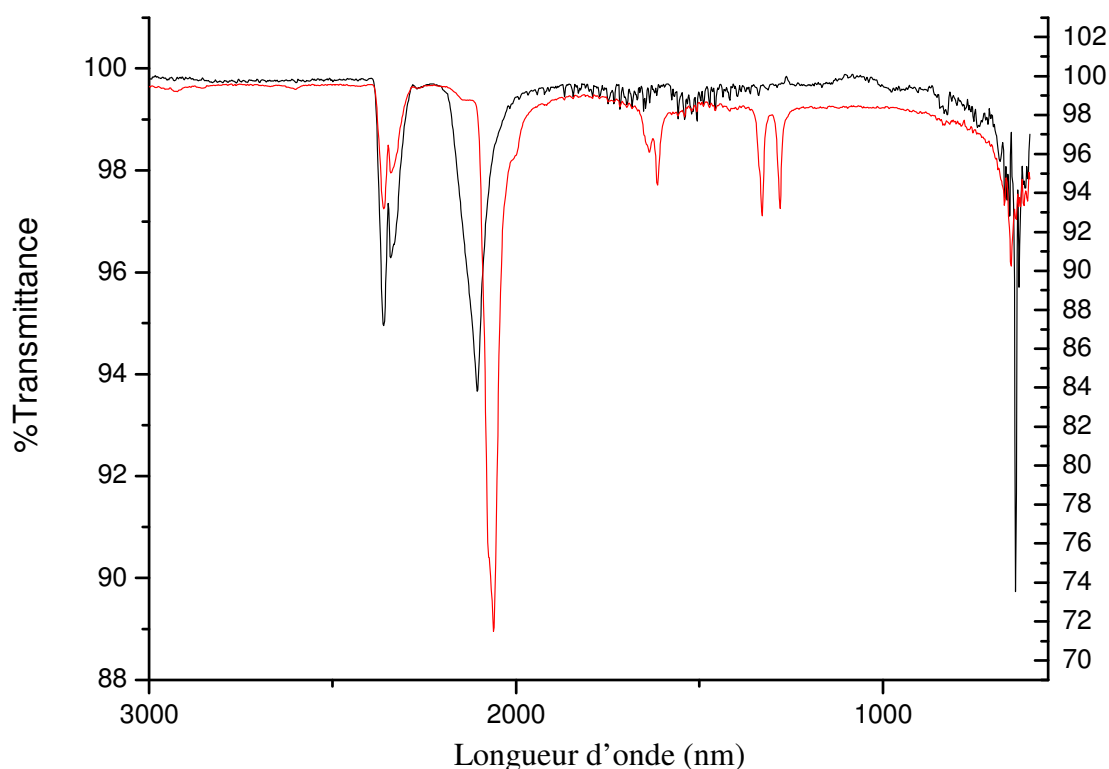


Figure 4 : Spectres IR, enregistrés sur poudre, des composés NaN_3 (noir) et du composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rouge)

Le composé NaN_3 est un composé ionique. C'est-à-dire qu'il n'y a pas de liaisons mettant des électrons en commun entre le cation Na^+ et le groupement N_3^- . En comparant le composé NaN_3 , composé ionique, avec notre composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et certains autres composés comportant une liaison covalente avec le groupement N_3 , il est possible de comparer et d'évaluer la force de la liaison de greffage entre le cluster et le groupement N_3 . Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 3**. On peut noter que les analyses par infrarouge du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ n'ont pas révélé la présence du groupement libre N_3^- . Ceci est la signature du greffage du groupement azoture sur le cluster.

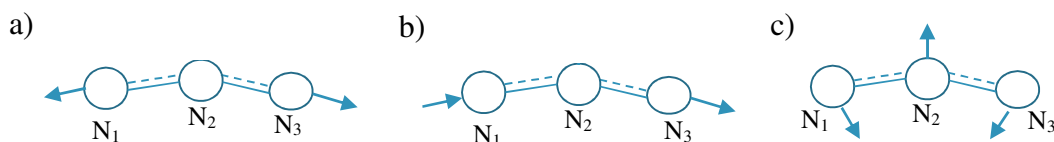


Figure 5 : Représentation des différents modes de vibration correspondant aux déformations de groupements azotures : a) élongation symétrique b) élongation asymétrique c) déformation dans le plan ^[11]

Le composé NaN_3 présente une intense bande d'absorption avec un maxima à 2105 cm^{-1} , correspondant à l'élongation asymétrique ν_{as} du groupement N_3 . Pour le composé à cluster $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$, la bande correspondante est déplacée à un maxima de 2060 cm^{-1} avec un épaulement à 2077 cm^{-1} . Si on compare les données de la littérature concernant les azotures de chalcogène contenant un groupement N_3 lié de façon covalente, il est reporté que la bande d'absorption pour une élongation asymétrique ν_{as} est observée vers 2000 cm^{-1} .

Tableau 3 : Maxima d'absorption des spectres IR pour les composés NaN_3 , $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$, $(C_6H_5)_3SeN_3$ et $dmap-As(N_3)_5$

	NaN_3	$K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$	$(C_6H_5)_3SeN_3$ [9a]	$dmap-As(N_3)_5$ [9c]
Déformation du groupement N_3 (δ_{N-N-N})	637 cm^{-1}	653 cm^{-1}	684 cm^{-1}	670 cm^{-1}
Elongation symétrique $\nu_{sym}(N_3)$	---	$1279\text{ et }1328\text{ cm}^{-1}$	$1181\text{ et }1313\text{ cm}^{-1}$	$1225\text{ et }1246\text{ cm}^{-1}$
Elongation asymétrique $\nu_{as}(N_3)$	2105 cm^{-1}	2060 cm^{-1} (2077 cm^{-1})	2020 cm^{-1}	2070 cm^{-1}

Par exemple, la bande d'absorption, pour le composé $(C_6H_5)_3SeN_3$, est enregistrée avec un maxima de $2022/1996\text{ cm}^{-1}$ ou encore à 2028 cm^{-1} pour le composé $Me_2Te(N_3)_2$.^[10] La valeur du maxima d'absorption pour le composé à cluster se situe entre les deux valeurs de référence, l'une ionique et l'autre covalente. On peut donc conclure à la présence d'une liaison

¹¹ Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. Wiley: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Edition - Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David Kiemle; Wiley.

iono-covalente entre le groupement N_3 et le rhénium du cœur à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$. Ainsi l'interaction entre le cœur $[\text{Re}_6\text{Se}_8]^{2+}$ et les six groupements apicaux N_3^- n'est pas purement électrostatique. Des électrons sont mis en commun pour former des liaisons covalentes.

Le maximum de la bande d'absorption correspondant à la déformation du groupement N_3 ($\delta_{\text{N-N-N}}$) se situe à $\bar{\nu} = 637 \text{ cm}^{-1}$ pour NaN_3 et à $\bar{\nu} = 670 \text{ cm}^{-1}$ pour le composé $\text{dmap-As}(\text{N}_3)_5$ ($\text{dmap} = 4\text{-diméthylaminopyridine}$)^[10c]. Le composé à cluster possède quant à lui un maximum d'absorption à 653 cm^{-1} , soit encore une fois, une valeur située entre les valeurs reportées pour les deux composés de référence.

L'élongation symétrique ν_{sym} n'est pas détectée pour les composés ioniques tel que NaN_3 , alors que des bandes d'absorption pour le composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apparaissent à 1279 et 1328 cm^{-1} . Bien que d'une intensité moyenne, les absorptions maximum sont plus hautes en énergie que celles reportées pour les azotures de chalcogène à liaison covalente, tel que $\text{dmap-E}(\text{N}_3)_5$ ($\text{E}=\text{As}, \text{Sb}$).^[10c]

2 Etude du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.1 Propriétés électrochimiques

Les études de volta-ampérométrie cyclique ont été effectuées en utilisant une cellule à trois électrodes. Le potentiostat était un AUTOLAB potentiostat/galvanostat de modèle PGSTAT30. L'Electrode au Calomel Saturé (ECS) et le fil de platine ont été utilisés respectivement comme électrode de référence et contre-électrode. L'électrode de travail se présentait sous la forme d'un disque de platine de diamètre de 1 mm . Les solutions ont été dégazées pendant 15 mn avant d'effectuer les mesures et les potentiels ont été déduits par rapport à l'électrode ECS. Les résultats sont présentés sur la **Figure 6**.

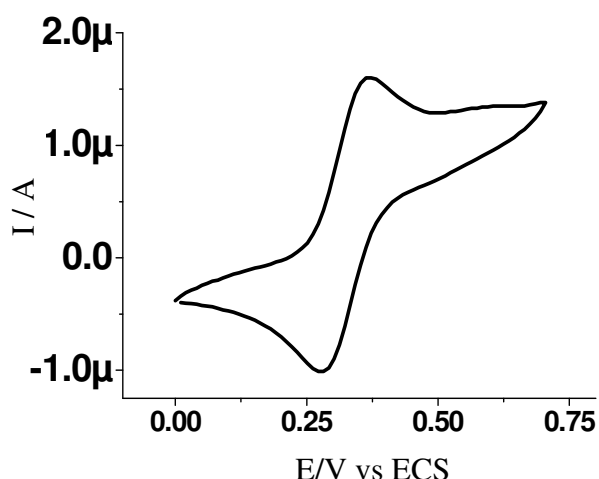


Figure 6 : Cyclovoltammogramme sur électrode de platine vs ECS en solution dans l'acétonitrile contenant un électrolyte support tBu_4NPF_6 à 0.1 mol/L (vitesse de balayage à 0.1 V/s) du composé $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-3} mol/L

D'après le cyclovoltammogramme, le potentiel d'oxydoréduction du couple $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4+} / [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{3-}$ est mesuré à 0.321 V vs ECS (0.562 eV vs ESH). De façon générale, les composés à cluster de rhénium présentent des potentiels assez bas, de l'ordre de $0,2$ à $0,6 \text{ V}$ dans l'acétonitrile. La valeur obtenue pour le couple $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4+} / [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{3-}$ est cohérente avec les données du couple $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4+} / [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$, présentées dans le **Chapitre I (1.4.2)**, avec un potentiel de réduction de 0.33 V vs ECS . On remarque que la nature des ligands apicaux cyanures ou azotures n'a aucune influence sur la valeur du potentiel.

2.2 Propriétés de luminescence et rendement quantique

Les mesures de luminescence ont été effectuées par K. Brylev, chercheur au Nikolaev Institute of Inorganic chemistry en collaboration avec le groupe du Pr. Noboru Kitamura de l'Université des sciences de Hokkaido (Département de Chimie, 060–0810 Sapporo, Japan).

Comme beaucoup de sélénures à clusters hexanucléaire de rhénium, $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ montre des propriétés de luminescence (**Figure 7**).

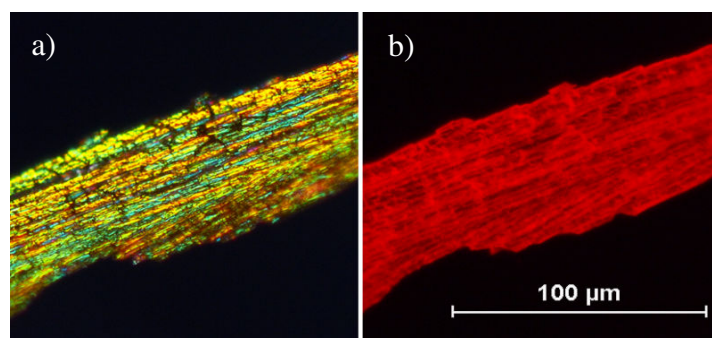


Figure 7 : observation du composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a) sous microscope à lumière polarisée et b) sous irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$)

Une étude des propriétés d'absorption a été réalisée afin d'optimiser les conditions d'analyse de la photoluminescence. Les mesures d'absorption UV-Vis ont été enregistrées de 200 à 700 nm sur un spectrophotomètre Hitachi U-3300 dans l'acétonitrile dans une cuve en quartz de trajet optique 10 mm.

Le spectre d'absorption de $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ révèle que ce composé absorbe de façon continue, de l'UV au visible, avec 3 maxima : λ_{max} (nm) : 267 (sh, $\epsilon = 40116 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) ; 246 (sh, $\epsilon = 66152 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) et 214 (sh, $99484 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$). Les spectres de luminescence ont ensuite été mesurés pour une absorbance de 0.1 à une longueur d'onde d'excitation de 355 nm.

Les propriétés de luminescence de $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été étudiées en solution dans l'acétonitrile et à l'état solide. Comme beaucoup de composés à clusters octaédriques d'élément de transition, $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est caractérisé par une large fenêtre d'émission entre les longueurs d'ondes 550 à 1000 nm (**Figure 8**).^[12]

¹² (a) Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Holm, R. H.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4755–4770; (b) Yarovoi, S. S.; Mironov, Y. V.; Naumov, D. Y.; Gatilov, Y. V.; Kozlova, S. G.; Kim, S.-J.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3945–3949; (c) Molard, Y.; Dorson, F.; Brylev, K. A.; Shestopalov, M. A.; Le Gal, Y.; Cordier, S.; Mironov, Y. V.; Kitamura, N.; Perrin, C. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 5613–5619.

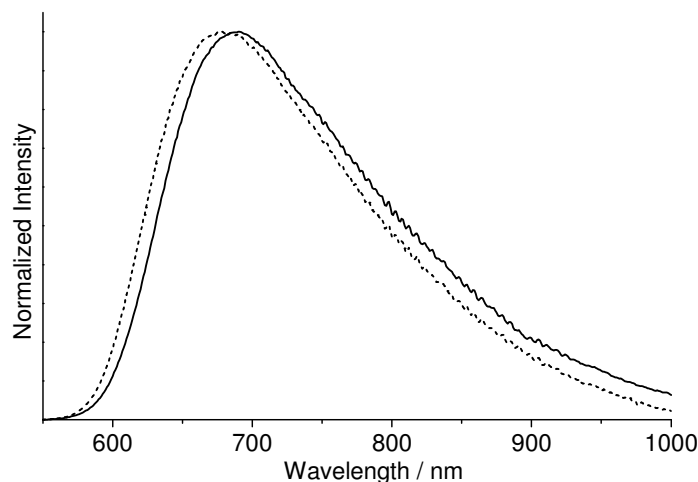


Figure 8 : Spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 355$ nm) de $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6] \cdot 4H_2O$ à l'état solide (ligne pointillée) et dans l'acétonitrile (ligne pleine)

Pour l'étude de la luminescence à l'état solide, des cristaux de $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ ont été broyés à l'aide d'un mortier en agate. La poudre est ensuite placée entre deux plaques de verre non fluorescentes.

Dans le cas de l'étude en solution, la solution d'acétonitrile a été dégazée grâce à un courant d'argon pendant 30 mn puis scellée. La solution a été excitée par des impulsions laser de 355 nm (impulsion de 6 ns, LOTIS TII, LS-2137/3). Le spectre d'émission a été enregistré en utilisant un photodétecteur Hamamatsu Photonics PMA-12 multicanaux sensible dans le rouge et calibré pour prévenir les éventuelles corrections des réponses de photomultiplicateur ou monochromateur. La calibration a été réalisée en utilisant le spectre d'émission corrigé du composé $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile. Les mesures de déclin de temps de vie ont été effectuées grâce au système streakscope Hamamatsu Photonics, C4334 et C5094.

Le rendement quantique relatif (Φ_{EM}) du complexe dans une solution d'acétonitrile est estimé en utilisant le composé $(Bu_4N)_4Re_6S_8Cl_6$ comme standard : $\Phi_{EM} = 0.039$ dans l'acétonitrile dégazé. Le rendement quantique est calculé suivant la loi :

$$\Phi_s = \Phi_r \left(\frac{A_r \eta_s^2 D_s}{A_s \eta_r^2 D_r} \right) \quad \text{Eq.1}$$

où les indices s et r désignent respectivement l'échantillon et la référence. A est l'absorbance à λ_{exc} , η l'indice de réfraction du solvant et D l'aire d'intégration sous le spectre d'émission corrigé. Le rendement quantique d'émission de $K_4Re_6Se_8(N_3)_6 \cdot 4H_2O$ à l'état solide a été

déterminé sur 50 mg de poudre placé dans une cellule de quartz spécifique et analysé par un système Hamamatsu Photonics, C9920-03. Cet analyseur comprend une source de lumière au xénon (l'excitation est réalisée à une longueur d'onde de 380 nm), une sphère d'intégration et un photodétecteur multicanaux sensible dans le rouge (Hamamatsu Photonics, PMA-12).

Les résultats des données spectroscopiques et photo-physiques du composé $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ainsi que ceux des composés $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ et $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{NCS})_6$, relevés dans la littérature, sont rassemblés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Données spectroscopiques et photo-physiques de $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à l'état solide et en solution. Les motifs $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{L})_6]^{4-}$ ($\text{L} = \text{CN}, \text{NCS}$) sont donnés en solution pour comparaison.

Echantillon	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{em}}/\mu\text{s}$ (Amplitude)	Φ_{em}
$\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en phase solide	~680	$\tau_1 = 1.88$ (0.03) $\tau_2 = 0.79$ (0.19) $\tau_3 = 0.24$ (0.78)	0.02^a
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ dans MeCN	~690	14.3	0.04^b
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ dans MeCN ^[13]	~720	17.1	0.14^b
$[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{NCS})_6]^{4-}$ dans MeCN ^[14]	~730	11.8	0.15^b

^a Rendement quantique absolu. ^b Rendement quantique relatif, estimé à partir du standard $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$, $\Phi_{\text{em}}=0.039$ dans de l'acétonitrile dégazé.

L'émission, à l'état solide, présente un déclin exponentiel à trois composantes, tandis que l'émission, en solution dans l'acétonitrile, se caractérise par un déclin mono-exponentiel. Le temps de vie d'émission (τ_{EM}) de quelques microsecondes indique la nature phosphorescente de l'émission (**Tableau 4**).

Le déclin exponentiel simple en solution démontre la grande pureté du composé de départ et l'existence d'un seul type luminophore. La multiplicité du déclin exponentiel en phase solide

¹³ Yoshimura, T.; Ishizaka, S.; Sasaki, Y.; Kim, H.-B.; Kitamura, N.; Naumov, N. G.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. E. *Chem. Lett.* **1999**, 28, 1121–1122.

¹⁴ Yoshimura, T.; Chen, Z.-N.; Itasaka, A.; Abe, M.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N.; Yarovoi, S. S.; Solodovnikov, S. F.; Fedorov, V. E. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4857–4863.

peut s'expliquer par des pièges d'énergie/émission dans les défauts cristallins. En comparaison, les données spectroscopiques et photo-physiques de différents motifs possédant un cœur à cluster $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}^{2+}$ avec des ligands terminaux anioniques (du type cyanide ou isothiocyanate) dans l'acétonitrile sont incluses dans le **Tableau 4**.

L'émission du motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ (**Figure 8**) dans l'acétonitrile est de plus faible intensité, mais elle est aussi déplacée vers des longueurs d'ondes plus faibles si l'on compare avec les motifs à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ou $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{NCS})_6]^{4-}$. Le composé azoté possède un temps de vie comparable, démontrant que l'émission de l'état excité des composés à cluster est localisée sur le cœur du motif $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$, comme la majorité des composés à cluster reportés jusqu'à maintenant dans la littérature. ^[15]

3 Etude théorique

Les clusters de métaux de transitions octaédriques ont été le sujet de plusieurs études théoriques.^[16] D'un point de vue qualitatif, la structure électronique des clusters de métaux de transitions M_6 des groupes 6 et 7 sont semblables quelle que soit la nature des ligands apicaux où même inners. Les 12 orbitales moléculaires (OM), principalement centrées sur les métaux et montrant un caractère principal métal-métal liant, sont bien séparées des OM antiliantes par un écart énergétique significatif. Le nombre optimal d'électrons assurant la stabilité de tels arrangements correspond à l'occupation de toutes les OM liantes et l'absence d'occupation de toutes les OM antiliantes, c'est-à-dire 24 électrons. Ce nombre correspond au nombre d'électrons de valence du motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$.

Les calculs par DFT (Density Functional Theory ou théorie de la fonctionnelle densité) du motif à cluster isolé $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{n-}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) ont été effectués dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe Chimie Théorique Inorganique (Régis Gautier et Thi Thuong Nguyen) en utilisant le programme ADF (Amsterdam Density Functional) développé par

¹⁵ Yoshimura, T.; Ishizaka, S.; Kashiwa, T.; Ito, A.; Sakuda, E.; Shinohara, A.; Kitamura, N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9918–9920.

¹⁶ Gautier, R.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

Baerends *et al.*^[17] Les corrections de gradient non-local : corrélation de Perdew^[18] et échange de Becke^[19], ont été incluses dans l'approximation de densité locale.^[20] Des calculs scalaires relativistes, utilisant l'approximation ZORA (Zeroth Order Regular Approximation), ont été effectués.^[21] Le standard ADF TZP a été utilisé, il consiste à utiliser une base de type triple- ζ polarisée (TZP). Avec l'ADF, des orbitales de type Slater (STO) sont utilisées, auxquelles est ajoutée une fonction de polarisation pour tous les atomes. L'approximation des noyaux gelés (en anglais : frozen core) a été employée pour traiter les données des électrons de cœur du rhénium (1s-4d), du sélénium (1s-3p) et des azotes (1s).^[22] Les calculs sont vérifiés pour la convergence avec l'ensemble de base triple- ζ STO (jusqu'à ce que tous les électrons quadruple- ζ soient complétés avec quatre fonctions de polarisation). Un calcul de spin sans restriction est effectué pour les espèces contenant des couches électroniques incomplètes.

La géométrie de ce type de composé à cluster a été optimisée en utilisant les calculs de DFT moléculaire en prenant en compte une symétrie O_h mais sans aucune symétrie de contrainte (**Tableau 5**). Les géométries résultantes sont comparables aux données expérimentales exceptées au voisinage des ligands N_3 . L'optimisation, sans contrainte de symétrie, mène à la formation d'un angle de 40° pour le groupement N_3 et l'atome de rhénium, en comparaison avec un angle plat hypothétique Re-N-N-N.

La stabilisation énergétique de la relaxation totale dépasse 1 eV. Les longueurs de liaisons $N_{J1}-N_{J2}$ et $N_{J2}-N_{J3}$ ($J=1-3$) sont très proches et suggèrent une forme double de résonnance du groupement azoture. En conséquence, les ligands azotures sont pratiquement linéaires ($N_{J1}-N_{J2}-N_{J3} > 174^\circ$) alors que le groupement est relié au rhénium avec un angle obtus ($\text{Re}-N_{J1}-N_{J2} \sim 140^\circ$). Cet angle calculé de 140° est plus grand que celui rencontré dans la structure trouvée par

¹⁷ a) Guerra, C. F.; Snijders, J. G.; Velde, G. te; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 391–403 b) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931–967.

¹⁸ a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824 b) *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406–7406.

¹⁹ Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.

²⁰ Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.

²¹ a) Lenthe, E. van; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597–4610 b) *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783–9792 c) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281–293 d) Lenthe, E. van; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505–6516.

²² Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41–51.

diffraction des rayons X, qui est autour de 120° . Cette différence n'est pas surprenante car on compare ici un motif dont la géométrie a été optimisée dans une phase gazeuse avec une des données expérimentales obtenues pour un composé cristallisé. En effet, des contacts interatomiques tels que des interactions $\text{N}_{33}\text{-Se}_4$, présents dans la phase cristalline ne sont pas pris en compte dans les calculs de DFT. Une autre conséquence de la relaxation totale est l'allongement de la liaison Re-N_{J1} (2.129 Å comparé à 2.080 Å pour le cluster octaédrique optimisé).

Tableau 5 : Sélection de paramètres moyens calculés par DFT pour le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}^{\text{i}}_8(\text{N}_3)^{\text{a}}_6]^{\text{n-}}$ (n=3, 4) ; la déviation standard est précisée entre parenthèses.

VEC	23	24	24
Charge négative	3	4	4
Symétrie	C_1	O_h	C_1
Re-Re (Å)	2.669 (0.021)	2.675	2.669 (0.003)
Re-Se (Å)	2.565 (0.015)	2.574	2.573 (0.005)
Re-N (Å)	2.112 (0.002)	2.080	2.129 (0.002)
NJ1-NJ2 (Å)	1.203 (0.001)	1.183	1.196 (0.002)
NJ2-NJ3 (Å)	1.173 (0.001)	1.189	1.182 (0.001)
Re-N-N ($^\circ$)	133.9 (0.5)	180.0	140.8 (0.6)
N-N-N ($^\circ$)	174.8 (0.1)	180.0	174.6 (0.1)
Energie relative (eV)	-0.84	+0.57	0

La différence entre les paramètres provenant de la structure déterminée par diffraction des rayons X et l'optimisation est acceptable si on considère que l'optimisation de la géométrie de ce type d'espèces anioniques amène souvent à des distances surévaluées. Cela est dû aux interactions électrostatiques des contre-cations du cristal qui ne sont pas inclus dans les calculs.^[23] Des études théoriques précédentes effectuées sur le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Q}^{\text{i}}_8\text{L}^{\text{a}}_6]^4$ (Q=S, Se ; L=Cl, Br, I, CN) ont montré que l'utilisation de fonctionnalités hybrides augmente la corrélation entre les données de diffraction de rayons X et l'optimisation géométrique par DFT.^[12a] Les études théoriques sur les énergies électroniques de transitions dans les clusters de

²³ Ogliaro, F.; Cordier, S.; Halet, J.-F.; Perrin, C.; Saillard, J.-Y.; Sergent, M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199–6207.

rhénium de chalcogénure hexanucléaires ont été conduites par plusieurs groupes de recherche.^[12a, 24] Il a été démontré, en particulier, que les ligands apicaux jouent un rôle dans le mécanisme de transfert de charge de l'émission.^[24c]

Les calculs de DFT, dépendant du temps, peuvent aider à comprendre la différence des propriétés d'émission des composés à cluster rapportées dans le **Tableau 4**.

L'énergie d'oxydation à un électron a été calculée à 0.84 eV, en soustrayant l'énergie d'un cluster à 23 électrons à géométrie optimisée avec un cluster à 24 électrons. En raison du caractère non liant de la HO du composé à cluster possédant un VEC de 24, l'oxydation n'a pas d'effet déstabilisant du cœur à cluster {Re₆Se₈} (Tableau 5). L'énergie de l'oxydation du deuxième électron a été calculée au-dessus de 1.5 eV. Une telle valeur suggère un potentiel électrochimique plus élevé que celle mesurée pour les clusters octaédriques de métaux de transition des groupes 6 et 7.^[25]

Le motif à cluster [Re₆Se₈(N₃)₆]⁵⁻ possédant un VEC de 25 a aussi été étudié du point de vue théorique. On s'attend à ce que le cluster réduit possède des distances Re-Re plus longues car l'électron supplémentaire est centré sur le métal et plus particulièrement sur l'OM antiliante. L'énergie haute, calculée pour obtenir un VEC de 25 sur un cluster de métaux de transition octaédrique, implique qu'il est difficile de réduire les clusters possédant un VEC de 24 électrons.

²⁴ (a) Honda, H.; Noro, T.; Tanaka, K.; Miyoshi, E. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10791–10797 (b) Gray, T. G.; Rudzinski, C. M.; Meyer, E. E.; Nocera, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3238–3243 (c) Yoshimura, T.; Suo, C.; Tsuge, K.; Ishizaka, S.; Nozaki, K.; Sasaki, Y.; Kitamura, N.; Shinohara, A. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 531–540.

²⁵ Gabriel, J.-C. P.; Boubekour, K.; Uriel, S.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037–2066.

4 Conclusion

Le composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été isolé et caractérisé structuralement. Le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ est luminescent aussi bien à l'état solide qu'en solution dans l'acétonitrile. Le composé est caractérisé par une large fenêtre d'émission dans le rouge-proche infrarouge avec un maximum à 680 nm à l'état solide et déplacé vers le rouge à 690 nm dans l'acétonitrile. Comparativement au composé ionique NaN_3 , le spectre IR montre un déplacement de la bande ν_{as} et un mode de déformation du groupement N-N-N, ainsi que l'apparition de bandes ν_{sym} qui avait déjà été reportée pour les azotures covalents. Le potentiel d'oxydation du système $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}/[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{3-}$ a été mesuré à 0.321 V (vs ECS), résultats comparables et du même ordre de grandeur que le potentiel du système $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{3-}$. La structure électronique du composé à cluster a été calculée par calcul DFT. Les propriétés électrochimiques et structurales ont donc pu être analysées sous un angle théorique montrant la nature covalente de la liaison Re-N₃ et la possibilité d'oxyder $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)_6]^{4-}$ à de faibles potentiels. Ce travail constitue la première étape avant l'utilisation de ce composé comme précurseur de briques moléculaires pour l'élaboration de nanomatériaux hybrides. Après l'étude de ses propriétés photo-catalytiques, il pourra ainsi être immobilisé sur des surfaces telles que de l'oxyde de graphène dans le but d'obtenir des nanocomposites photo-actifs comme reporté pour le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)_6]^{2-}$.^[1, 26] L'étude des propriétés de photocatalyse et le greffage sur graphène seront effectués en collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille.

²⁶ Barras, A.; Das, M. R.; Devarapalli, R. R.; Shelke, M. V.; Cordier, S.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 130–131, 270–276.

A thick dark blue vertical bar runs along the left edge of the page. A teal arrow-shaped banner points to the right from this bar, containing the text 'Chapitre III'. In the bottom left corner, several thin, curved, light grey lines sweep upwards and to the right.

Chapitre III

Les clustomésogènes

Aurore Gandubert
UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Table des matières

1	Stratégie de synthèse	125
2	Synthèse et caractérisation des ligands organiques.....	126
2.1	Synthèse des synthons 1Cn	127
2.2	Synthèse des synthons 2Cn	128
2.3	Synthèse des ligands HLn.....	128
3	Synthèse des composés hybrides (nBu ₄ N) ₂ Mo ₆ Br ₈ (Ln) ₆	130
3.1	Synthèse du composé à cluster	131
3.2	Greffage des ligands HLn sur les clusters de molybdène à cœur {Mo ₆ Br ₈ } ⁴⁺	131
3.3	Purification des composés (nBu ₄ N) ₂ Mo ₆ Br ₈ (Ln) ₆	132
4	Caractérisations analytiques des clustomésogènes.....	133
4.1	Analyse par spectroscopie RMN	133
4.2	Analyse par spectroscopie infra-rouge	135
4.3	Analyses par spectrométrie de masse	135
4.4	Analyses par EDS et analyses élémentaires	138
5	Etudes des propriétés cristal-liquides des composés obtenus	139
5.1	Etudes des propriétés mésomorphes des ligands HLn.....	139
5.1.1	Etude par calorimétrie différentielle à balayage	139
5.1.2	Etude par microscopie optique sous lumière polarisée	141
5.2	Etudes des propriétés mésomorphes des composés à cluster hybrides .	143
5.2.1	Etude par calorimétrie différentielle à balayage	143
5.2.2	Etude par microscopie optique sous lumière polarisée	144
5.2.3	Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	147
6	Propriétés de luminescence	152
6.1	Etude de l'influence de la température sur les propriétés de luminescence des composés hybrides.....	153
6.2	Rendement quantique	156
7	Discussion	157
8	Conclusion	158

1 Stratégie de synthèse

La conception des matériaux hybrides présentés dans ce manuscrit est basée sur les travaux de I. Saez et J. Goodby de l'Université de York (UK). ^[1] Comme nous l'avons vu précédemment, le premier exemple de clustomésogène covalent, obtenu dans l'équipe en 2010, peut être considéré comme une supermolécule polypédale dans laquelle l'octaèdre métallique joue le rôle du cœur encombrant et rigide tandis que les promoteurs cristal-liquides organiques sont greffés en position terminale. Ainsi, en jouant sur la densité en unités mésogéniques arrangées autour du centre dendritique, il est théoriquement possible de modifier l'anisotropie d'une supermolécule en passant d'une géométrie cylindrique à une géométrie discotique. C'est l'hypothèse que nous allons vérifier dans la suite de ce travail.

Plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour augmenter la densité en unités mésogéniques autour du cluster métallique. Rappelons tout d'abord que, dans les premiers clustomésogènes covalents, les mésogènes terminaux cyanobiphényles étaient greffés sur les six positions apicales du cluster métallique par l'intermédiaire d'un benzoate substitué par des espaceurs de type décyloxy. Outre l'augmentation du nombre de mésogènes autour du cœur métallique (qui n'est plus possible en utilisant un benzoate comme fonction de greffage étant donné que celui-ci est déjà tri-substitué), il est possible de modifier la densité en mésogènes en modulant la taille de l'espaceur aliphatique reliant les mésogènes au cœur métallique. Ainsi, en raccourcissant la longueur de l'espaceur, nous augmenterons cette densité et étudierons son influence sur l'anisotropie des supermolécules ainsi que sur leurs propriétés d'auto assemblage. En nous basant sur les résultats précédemment obtenus au laboratoire, nous avons choisi de travailler avec les trois ligands organiques présentés en **Figure 1**.

¹ Saez, I. M.; Goodby, J. W. *Struct Bond* **2008**, 128, 1–62.

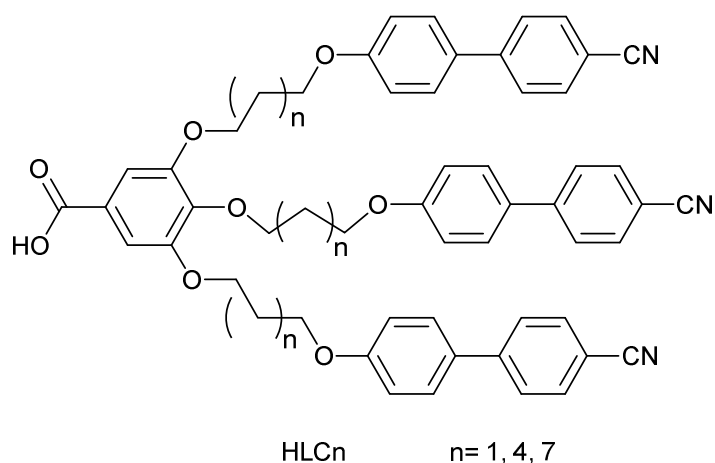
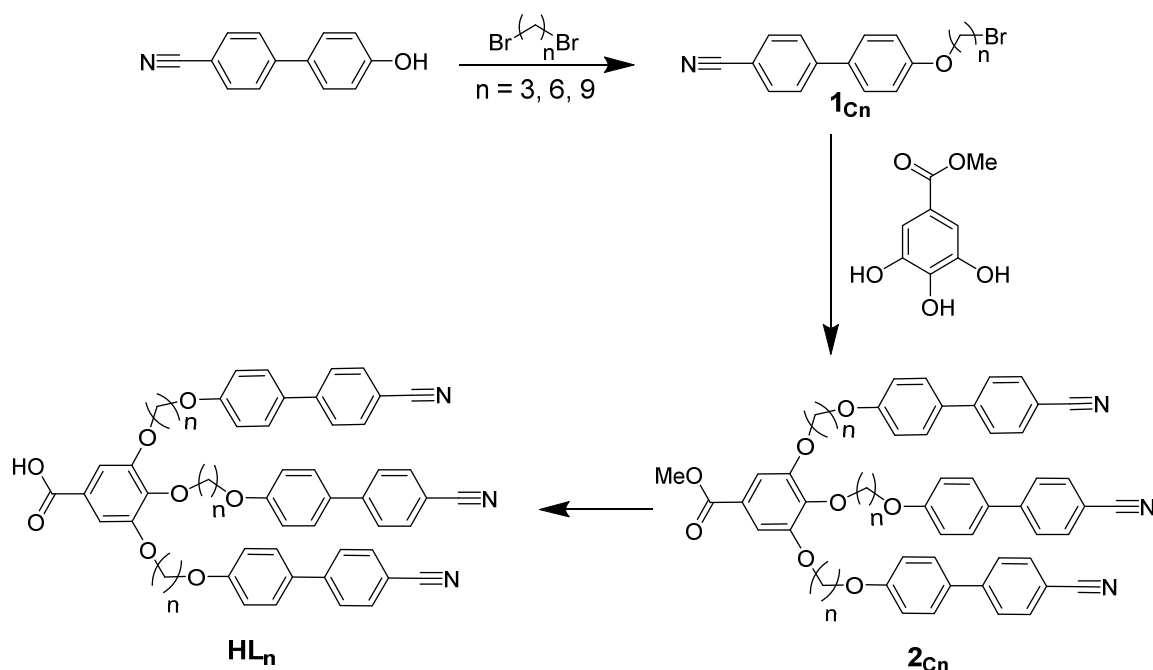


Figure 1 : Représentation des ligands organiques HLn synthétisés au cours de cette étude

Ceux-ci sont constitués d'un acide benzoïque fonctionnalisé par trois groupements 4-alkyloxybiphenyl-4'-carbonitrile plus communément appelés groupements cyanobiphényles (CB). La fonction acide carboxylique permet le greffage des ligands organiques sur le cluster métallique par substitution des six ligands apicaux fluorés du composé à cluster de formule $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ avec la formation d'une liaison métal-oxygène accompagnée d'une libération de HF.

2 Synthèse et caractérisation des ligands organiques

Les ligands organiques (HLn) ont été synthétisés à partir des techniques usuelles de chimie organique en solution et caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C , spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse et analyses élémentaires. Le même schéma réactionnel, multi-étapes, est utilisé (**Figure 2**) pour la synthèse des acides. Ces ligands sont obtenus en 3 étapes.

Figure 2 : Schéma de synthèse du ligand HL_n

2.1 Synthèse des synthons $1C_n$

Les synthons $1C_n$ sont obtenus par réaction de Williamson entre le 4-hydroxybiphényl-4'-carbonitrile et une chaîne alkyle dicromée en position terminale.

Le produit commercial 4-hydroxybiphényl-4'-carbonitrile réagit tout d'abord, sous atmosphère d'azote dans de la butan-2-one, avec du carbonate de potassium pour former un ion phénolate. Très réactif, ce dernier, formé *in-situ*, réagit ensuite avec un large excès de 1, n-dibromoalcane (avec $n=3, 6$ ou 9) et forme une liaison éther. Une purification par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/pentane) est nécessaire afin de séparer le produit de son co-produit disubstitué (présent en faible quantité malgré le large excès de chaîne dibromée de départ). Les composés $1C_n$ monobromés sont obtenus avec des rendements de 70 %. Notons que la formation de l'intermédiaire $1C_3$ est accompagnée d'une réaction d'élimination conduisant à la formation d'une double liaison terminale et libération de HBr. En effet, les analyses par RMN 1H (**Figure 3**) du composé $1C_3$ indiquent, par la présence de signaux à 4.6 ppm, 5.2 ppm et 6.1 ppm, la formation d'un produit secondaire (environ 15 %). Il apparaît que ce composé est difficile à séparer du produit désiré et ne réagit pas dans la

suite des réactions. Le mélange obtenu est donc utilisé tel quel par la suite puis séparé dans la phase de purification de l'ester 2C₃.

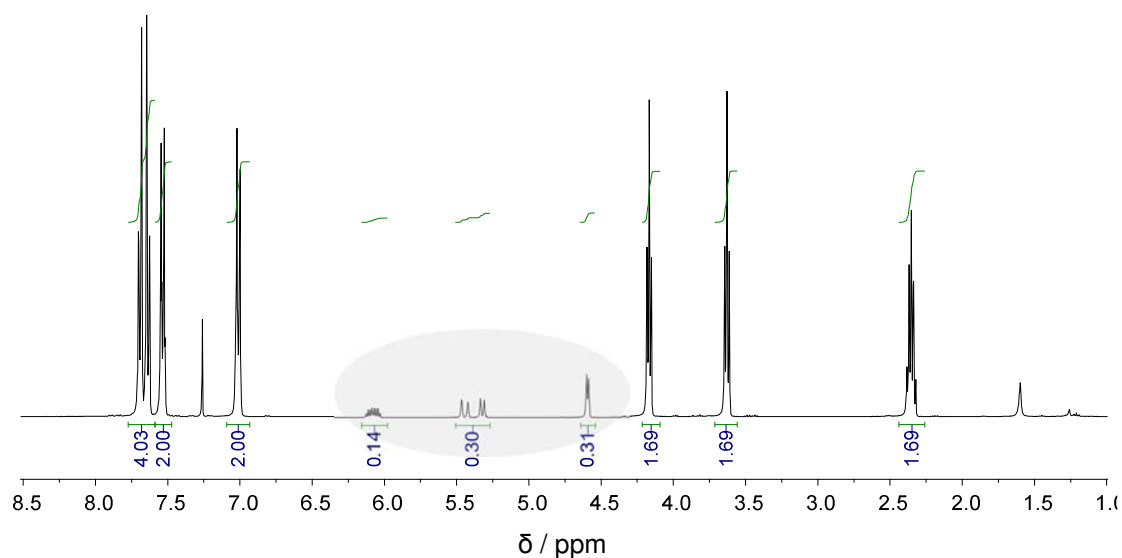


Figure 3 : Spectre RMN ¹H (400 MHz) du composé organique 1C₃, en gris les signaux représentant le produit secondaire

2.2 Synthèse des synthons 2Cn

Une seconde réaction de Williamson entre trois équivalents des composés 1Cn monobromés et le produit commercial 3, 4, 5-trihydroxybenzoate de méthyle est réalisée.

Le produit commercial est ainsi dissous dans de la butan-2-one sous atmosphère d'azote pour réagir avec le carbonate de potassium. Le composé 1Cn réagit ensuite avec le tri-alcoolate *in-situ* pendant 48h pour former l'ester tri-substitué correspondant. Le produit de la réaction est ensuite purifié par chromatographie sur colonne (éluant : dichlorométhane/pentane). Les esters 2Cn sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 80 %.

2.3 Synthèse des ligands HLn

Finalement, les acides carboxyliques HLn sont obtenus par saponification des dérivés esters 2Cn correspondants avec des rendements de l'ordre de 70%. Ces rendements peuvent de prime abord paraître relativement bas pour ce type de réaction supposée totale. Ils s'expliquent

par la faible solubilité des sels de benzoate de potassium et des acides benzoïques correspondants qui engendre des pertes lors de l'étape de purification par colonne chromatographique sur gel de silice. La présence de la fonction acide carboxylique a été révélée par spectroscopie infrarouge. La **Figure 4** présente les spectres obtenus pour le dérivé HL6 et le sel de potassium correspondant. Un examen de la zone 1400cm^{-1} - 1800cm^{-1} permet de différencier les deux composés : le dérivé acide présente des signaux fins et intenses à 1678 cm^{-1} et 1714 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de type élongation de la fonction carbonyle de l'acide carboxylique et de son dimère, tandis que le sel de potassium présente un signal large de 1640 à 1720 cm^{-1} .

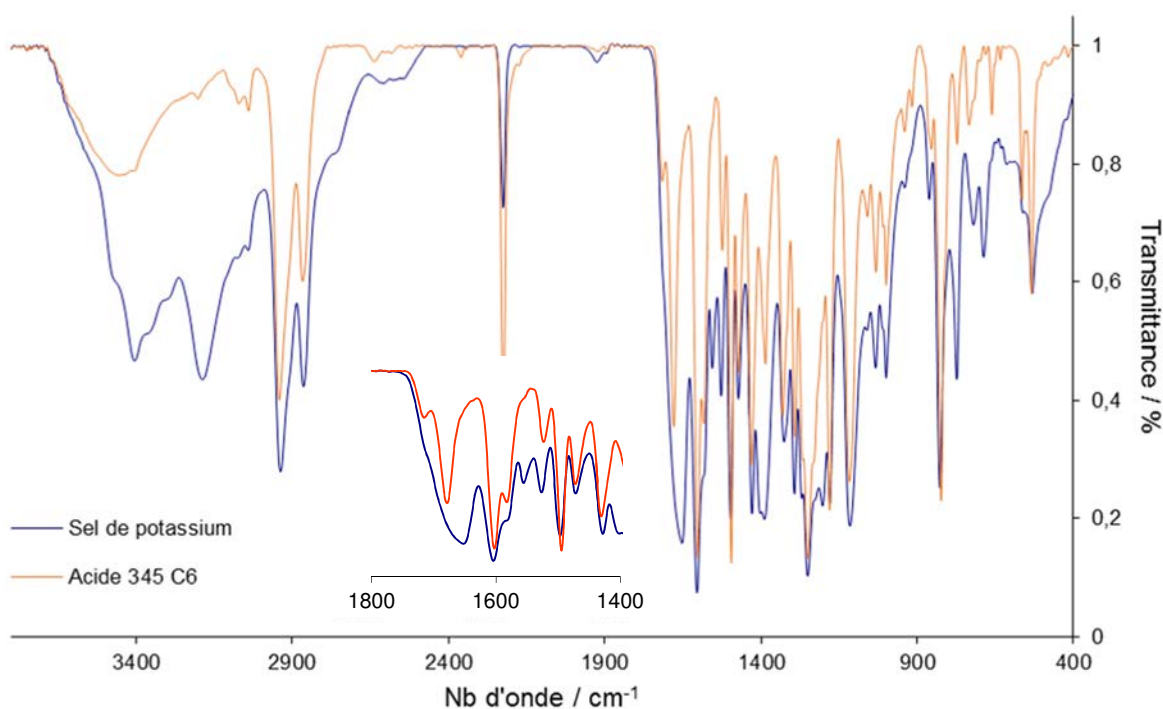


Figure 4 : Spectres IR de HLC₆ (en rouge) et de son sel de potassium (en bleu)

Les spectres RMN ^1H des trois acides sont représentés **Figure 5**. Ceux-ci peuvent se décomposer en trois parties : une première partie entre 8 ppm et 6 ppm correspondant à la résonance des protons aromatiques des groupements cyanobiphényles, une seconde entre 5 ppm et 4 ppm relative à la résonance des groupements méthyléniques situés en position α des atomes d'oxygènes et une zone s'étendant de 4 ppm à 0 ppm relative aux protons aliphatiques des

espaceurs. Les analyses par RMN ^{13}C confirment la formation des acides désirés par la présence de signaux à 171.21 ppm, 170.72 ppm, 169.72 ppm correspondant à l'atome de carbone quaternaire de la fonction acide carboxylique de HL3, HL6 et HL9 respectivement. L'identité des composés a également été mise en évidence par spectrométrie de masse en mode électrospray positif. La pureté de ces ligands a été confirmée par analyse élémentaire.

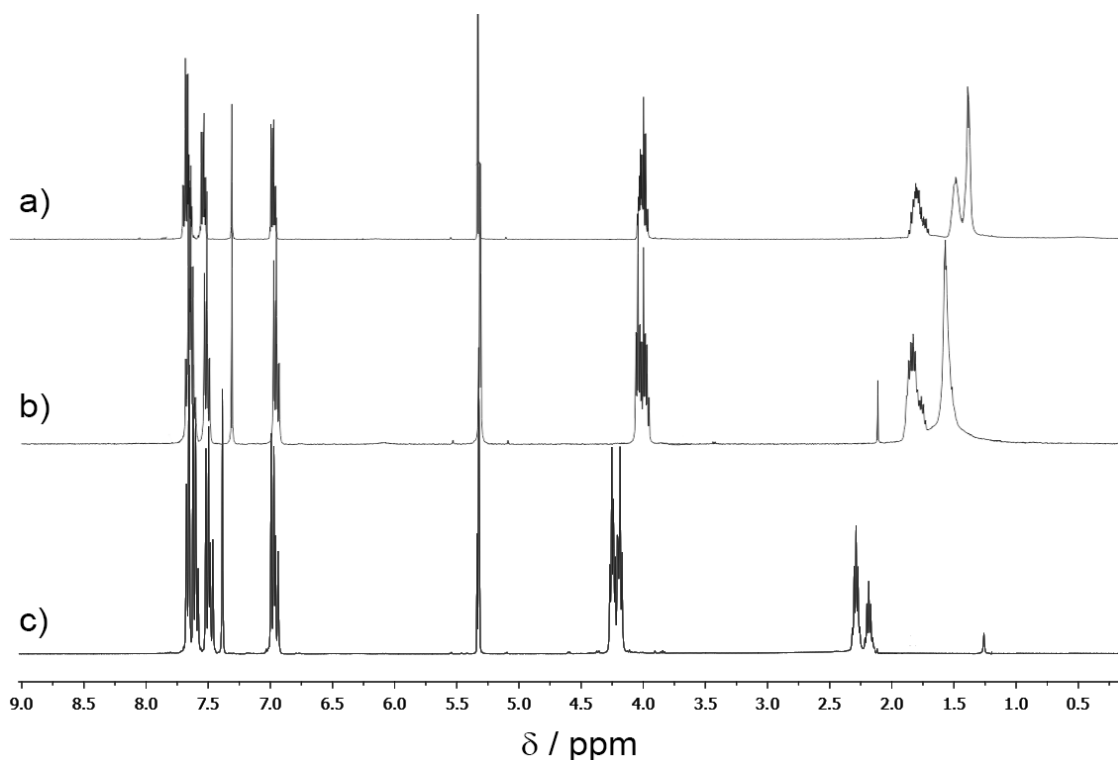


Figure 5 : Spectres RMN ^1H (400 MHz) a) de l'acide HL9 b) de l'acide HL6 et c) de l'acide HL3 dans le CD_2Cl_2

3 Synthèse des composés hybrides $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6$

Nous avons pu montrer au laboratoire qu'il était possible d'obtenir des composés hybrides organiques-inorganiques stables en température et à l'air en formant des liaisons métal oxygène entre les six atomes métalliques du cœur octaédrique d'un composé à cluster de molybdène et des composés organiques portant des fonctions carboxylates. Cette réaction fait intervenir un intermédiaire réactionnel stable, $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$, dont la réactivité a été décrite au **Chapitre I (2.2.1.1)**.

3.1 Synthèse du composé à cluster

Le composé à cluster $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$, est obtenu en solution en deux étapes à partir du précurseur $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{Br}_6$.^[2] Dans un premier temps, le précurseur est solubilisé dans un mélange (1/1) acétone/éthanol auquel 8 équivalents de AgBF_4 sont ajoutés. L'ensemble est laissé sous agitation durant 10 heures. Après filtration du AgBr formé, 8 équivalents de fluorure de tétrabutylammonium sont ajoutés au filtrat qui est laissé sous agitation à température ambiante durant 10 heures. Le composé est obtenu pur sous forme de monocristaux orangés après trois recristallisations dans un mélange de dichlorométhane et d'éther diéthylique. Ce cluster fluoré est analysé par EDS, RMN ^1H et ^{19}F .

3.2 Greffage des ligands HLn sur les clusters de molybdène à cœur



Le composé hybride est obtenu par réaction dans un faible volume de THF distillé (10ml) de 20 mg de $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ et 15 équivalents de dérivé acide carboxylique HLn correspondant. Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à complète évaporation du THF. 10 ml de THF sont à nouveau ajoutés puis le chauffage jusqu'à complète évaporation est répété. Cette opération est reproduite trois fois. Notons que $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ est très peu soluble dans le THF ce qui n'est pas le cas du produit de sa réaction avec un acide carboxylique. Par conséquent, on peut évaluer l'évolution de la réaction en observant la quantité de cluster en suspension en solution, le composé hybride désiré étant parfaitement soluble dans le THF.

Après la dernière séquence de solubilisation / évaporation, le résidu orange huileux obtenu est solubilisé dans l'acétone puis filtré pour éliminer une partie de l'excès d'acide carboxylique HLn n'ayant pas réagi. Le produit de réaction doit ensuite être purifié.

² Preetz, W.; Bublitz, D.; Von Schnering, H. G.; Saßmannshausen, J. Z. *Für Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 234–246.

3.3 Purification des composés $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6$

Nous avons utilisé différentes techniques pour tenter de purifier les composés hybrides. En effet, même si un large excès de ligand organique est utilisé lors du processus de greffage, l'existence de clusters partiellement substitués ne peut pas être exclue. Par conséquent, il est indispensable, non seulement d'éliminer les traces d'acide carboxylique restantes, mais également de ne conserver que les clusters métalliques hexafonctionnalisés.

Les premières tentatives de purification ont été réalisées par chromatographie sur colonne (gel de silice ou gel d'alumine, éluant : dichlorométhane puis gradient de dichlorométhane/méthanol). L'utilisation de cette technique a conduit dans tous les cas à une dégradation des composés dans la colonne. Par conséquent, une nouvelle stratégie de purification a dû être envisagée. Nos composés étant de haut poids moléculaire, nous nous sommes tournés vers les techniques de purification de macromolécules par exclusion stérique. De plus, en parallèle à nos travaux, Donnio *et al.* utilisèrent cette technique pour purifier un composé à cœur polyoxomanganate possédant des ligands très similaires à ceux utilisés dans notre étude. Nous avons donc appliqué cette méthode de purification à nos composés en utilisant une résine de polystyrène réticulé Biobeads SX1 provenant de chez Bio-Rad Company.

Les billes de résines sont tout d'abord gonflées dans un solvant, puis montées dans une longue colonne en verre de faible diamètre. La séparation est ensuite réalisée de la même façon que dans le cas d'une colonne chromatographique classique, avec comme éluant, le même solvant que celui utilisé lors de l'étape de gonflement.

Nous avons dans un premier temps suivi les recommandations de la société Bio-Rad en utilisant du THF distillé pour réaliser cette séparation. Cependant, il s'est avéré qu'en absence de stabilisant, le THF se décompose dans la colonne entraînant l'apparition d'impuretés dans le produit final que nous n'avons pas été en mesure d'éliminer. Ce problème a été résolu en substituant le THF par du dichlorométhane.

4 Caractérisations analytiques des clustomésogènes

4.1 Analyse par spectroscopie RMN

La réaction de greffage peut être suivie par RMN ^{19}F avec la disparition du singulet correspondant aux ligands apicaux du précurseur $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ localisé à -10 ppm (dans l'acétone d^6). La RMN ^1H permet quant à elle de quantifier grossièrement le nombre de ligands greffés sur les positions apicales du cluster. Pour cela, nous comparons l'intégration du signal correspondant aux 16 protons en position alpha de l'ammonium du contre-cation tétrabutyl ammonium, avec celle du multiplet localisé vers 4.0 ppm et correspondant aux 64 protons des méthylènes situés en position alpha des atomes d'oxygène des chaînes alkylodioxy. La **Figure 6** présente une comparaison des spectres de l'acide HL6 et du clustomésogène correspondant

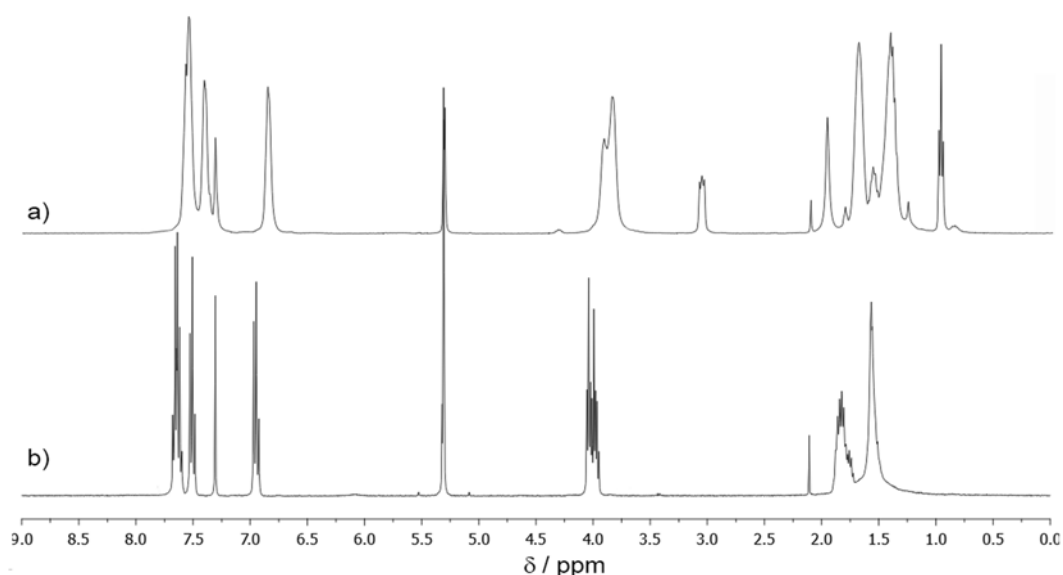


Figure 6 : Spectres RMN ^1H (400 MHz) a) du composé hybride LC_6 et b) de l'acide libre dans le CD_2Cl_2

$(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{L6})_6$. Le greffage des ligands sur le cœur octaédrique engendre une perte de mobilité de ceux-ci qui se traduit par un élargissement des signaux et donc une perte de résolution. Ce phénomène a déjà été observé précédemment et se montre de plus en plus prononcé au fur et à mesure que la taille de l'espaceur entre les groupements CB et le benzoate diminue. Cela est très bien illustré sur la **Figure 7** qui présente les spectres RMN ^1H des trois hybrides. Notons que dans le cas de LC_3 , deux types de signaux se superposent : des signaux larges correspondant à des bras propyloxy-CB à mobilité réduite en raison de la forte densité

en unités mésogéniques autour du cluster, et des signaux beaucoup mieux définis correspondant à des bras propyloxy-CB possédant donc une meilleure mobilité. De prime abord, ces derniers signaux pourraient correspondre à des ligands HL3 libres en solution. Cependant, leurs déplacements chimiques sont légèrement déplacés vers les champs forts par rapport à ceux de l'acide libre. Nous pouvons également constater une perte totale de cette résolution pour les signaux situés à 2,1 ppm et correspondant aux protons aliphatiques du carbone central de l'espaceur à trois carbones. Les signaux bien résolus correspondent donc bien à des espèces greffées au cœur métallique. L'absence d'acide libre est d'ailleurs confirmée notamment par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire (voir ci-dessous).

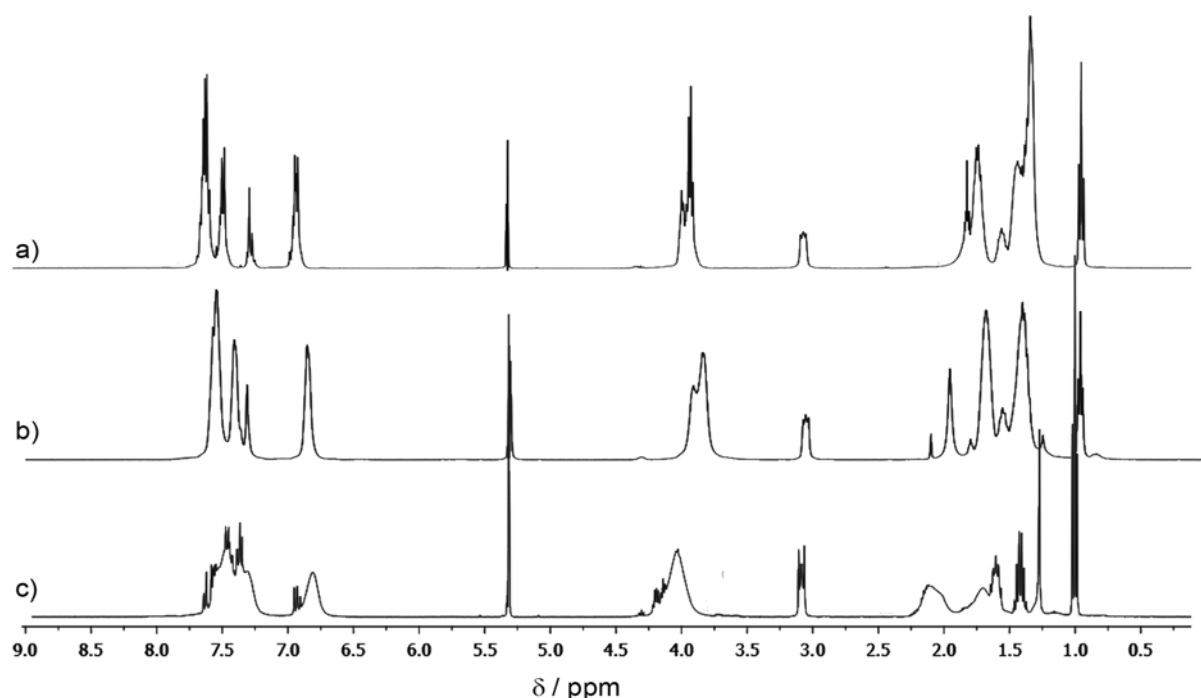


Figure 7 : Spectres RMN ^1H 400 MHz dans le CD_2Cl_2 de a) LC9, b) LC6 et c) LC3

Peu d'informations peuvent être obtenues par RMN ^{13}C . Le greffage n'entraîne qu'un faible déplacement du carbone quaternaire du groupement carbonyle de la fonction carboxylate comparativement à l'acide libre. Ainsi ce signal passe de 171,21 ppm, 170,72 ppm et 169,72 ppm à 169.39 ppm, 172.18 ppm et 170.05 ppm lorsque HL3, HL6 et HL9 sont respectivement greffés.

4.2 Analyse par spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est utilisée pour confirmer l'absence d'acide libre dans le composé en examinant la bande correspondant à la vibration d'élongation de la fonction carbonyle. La **Figure 8** présente les spectres IR de l'acide libre HL6 et de $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{L6})_6$. Le greffage engendre un déplacement ainsi qu'une diminution de l'intensité de la bande correspondant à la vibration C=O de 1677 cm^{-1} à 1623 cm^{-1} .

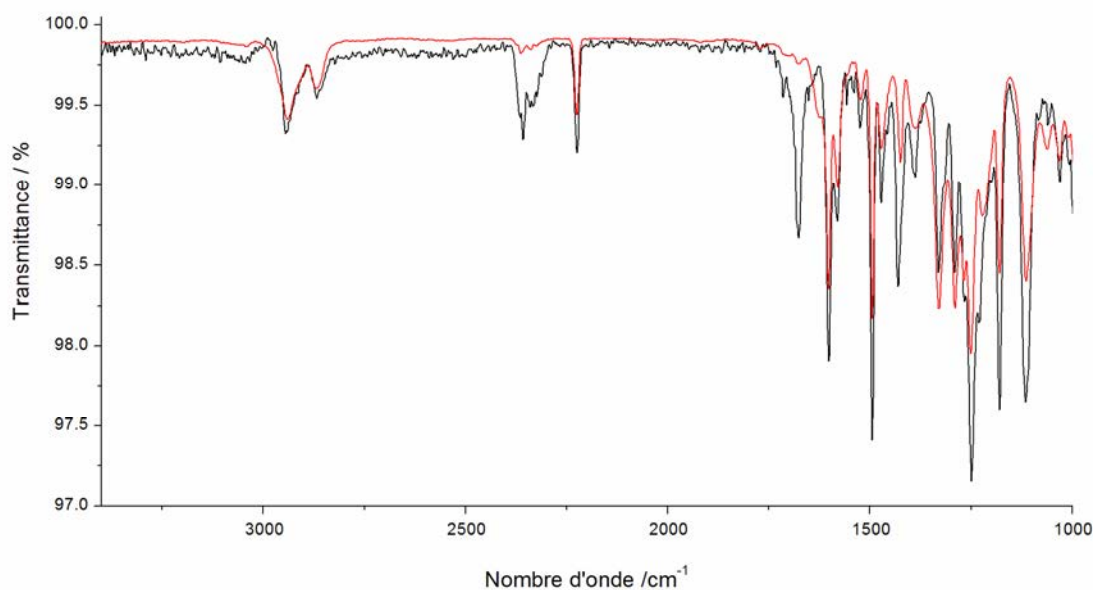


Figure 8 : Spectres IR de HL6 (ligne noire) et le cluster greffé correspondant $(n\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{L6})_6$ (ligne rouge)

4.3 Analyses par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet d'évaluer la présence du motif à cluster anionique hexasubstitué. Ces expériences sont réalisées dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ par électrospray en mode négatif à l'Université Jaume I (Espagne). Les spectres de masse des trois composés à clusters hybrides sont représentés sur la **Figure 9**.

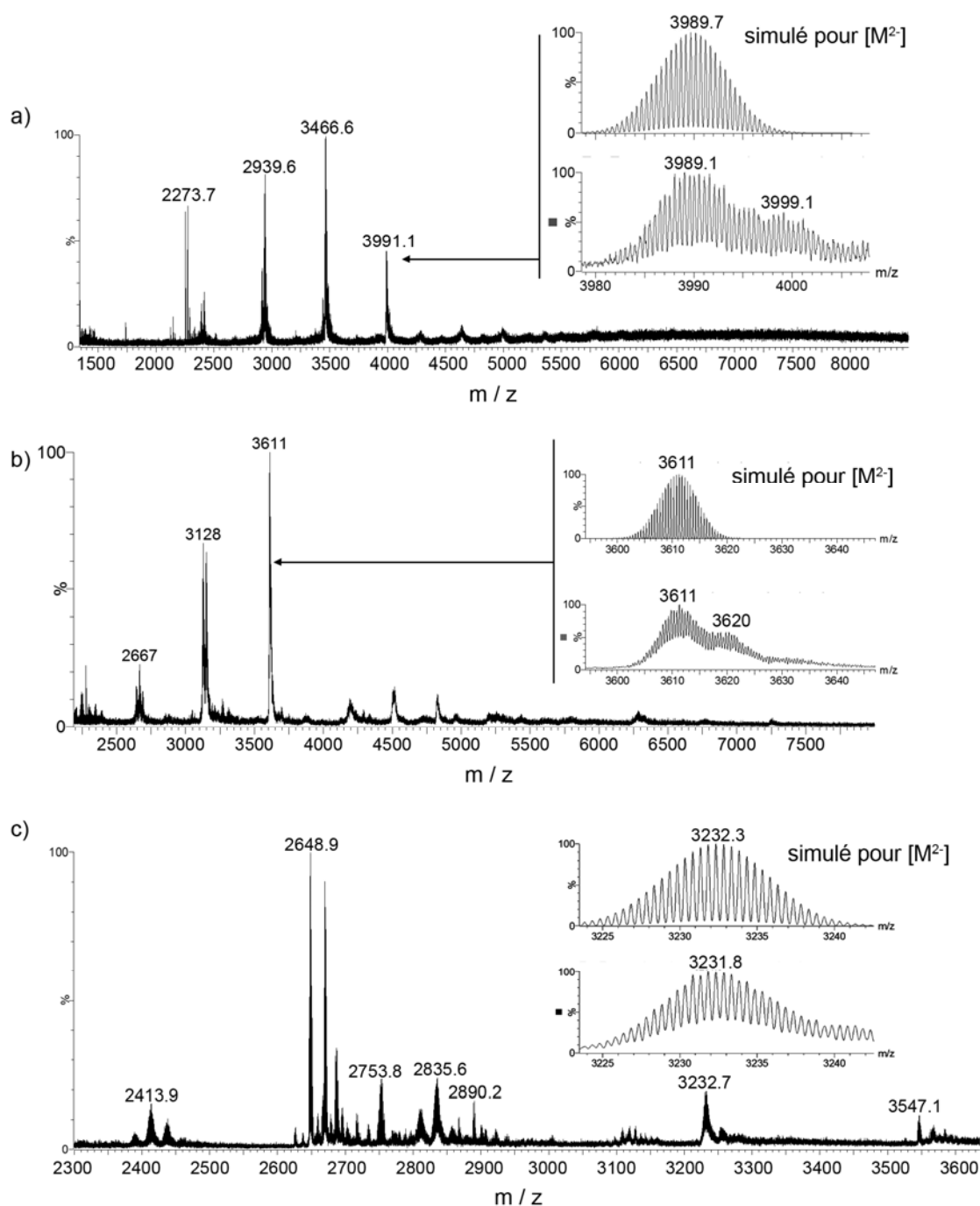


Figure 9 : Spectres de masse en mode ESI(-) des composés à cluster hybrides a) LC9, b) LC6, et c) LC3 dans le $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$

Dans tous les cas, les analyses effectuées indiquent la présence des espèces $[M^{2-}]$ qui correspondent aux clusters anioniques hexasubstitués. Dans le cas des hybrides LC6 et LC9, des signaux additionnels localisés à $m/z = 3620$ u.m.a. et 3999.1 u.m.a. apparaissent respectivement. Ceux-ci révèlent la présence d'espèces dans lesquelles l'une des dix-huit fonctions cyano portées par les groupements CB est oxydée en CONH_2 .

La méthode d'ionisation électrospray, pourtant réputée comme une méthode d'ionisation douce, entraîne une dégradation des composés possiblement à l'intérieur de la source du spectromètre. Ceci a pour conséquence la formation de nouvelles espèces correspondant aux différents signaux relevés sur les spectres. La **Figure 10** présente un agrandissement des spectres obtenus pour LC6 et LC3 ainsi que l'assignation des signaux observés.

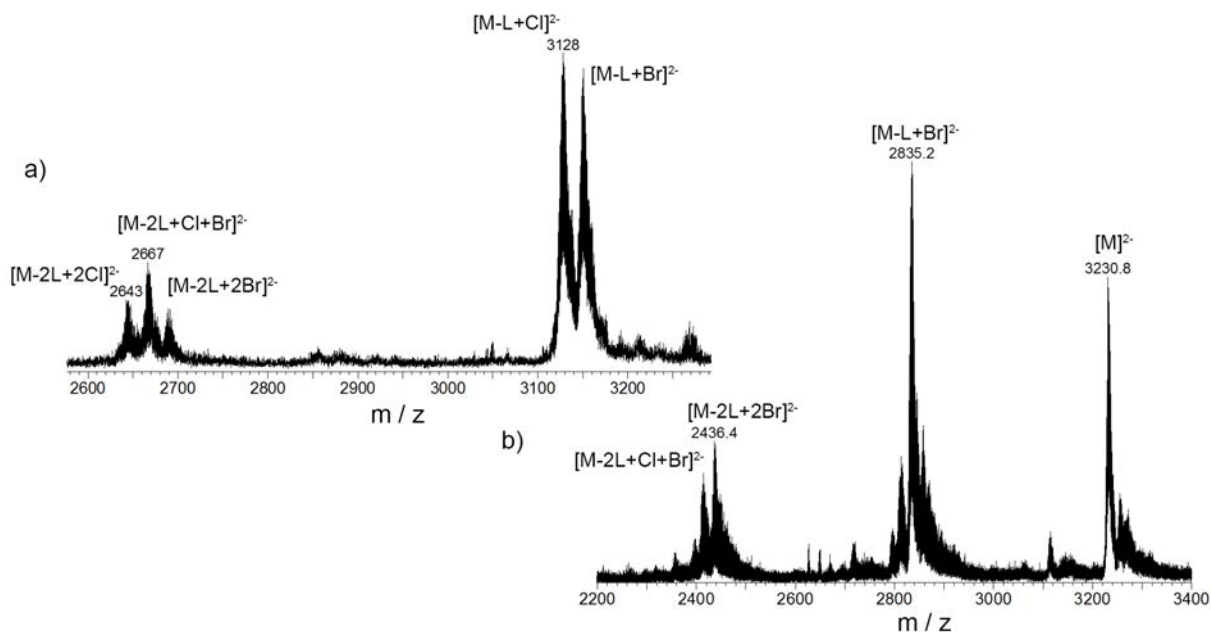


Figure 10 : Agrandissement des spectres de masse de a) LC6 et b) LC3 mettant en évidence les espèces formées durant la mesure

Des espèces portant cinq ou quatre ligands organiques sont détectées. Dans tous les cas, les positions apicales, si elles ne sont pas liées à des ligands Ln, sont occupées soit par des ions chlorure, soit par des ions bromure. L'absence de composés fluorés indique que les produits injectés au départ sont bien des composés hexasubstitués. La présence d'ion chlorure pourrait s'expliquer par une réaction entre le mélange de solvants utilisé pour l'injection des composés ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$). Cependant, la détection d'espèces bromées en position apicale n'est pas une situation triviale si l'on suppose qu'il n'y a pas de pollution dans la source. En effet, la seule source possible d'ion bromure proviendrait dans ce cas des ligands inners des motifs à clusters, formant pourtant des liaisons covalentes avec le cluster.

Tableau 1 : Récapitulatif des données recueillies par spectrométrie de masse

		Exact Mass (g.mol ⁻¹)	m/z théo	m/z exp
$M [C-L_{C9}]^{2+}$		7978,35	3989,17	3991
$M [C-L_{C9}]^{2+} - L_{C9}$	+ Br ⁻	6930,67	3465,34	3467
$M [C-L_{C9}]^{2+} - 2L_{C9}$	+ 2 Br ⁻	5882,99	2941,50	2940
$M [C-L_{C6}]^{2+}$		7221,50	3610,75	3611
$M [C-L_{C6}]^{2+} - L_{C6}$	+ Cl ⁻	6256,01	3128,01	3128
$M [C-L_{C6}]^{2+} - L_{C6}$	+ Br ⁻	6299,97	3149,98	3150
$M [C-L_{C6}]^{2+} - 2L_{C6}$	+ 2 Cl ⁻	5290,53	2645,26	2643
$M [C-L_{C6}]^{2+} - 2L_{C6}$	+ Br ⁻ + Cl ⁻	5334,48	2667,24	2667
$M [C-L_{C6}]^{2+} - 2L_{C6}$	+2 Br ⁻	5378,43	2689,21	2689
$M [C-L_{C3}]^{2+}$		6464,656	3232,33	3230,8
$M [C-L_{C3}]^{2+} - L_{C3}$	+ Br ⁻	5669,261	2834,63	2835,2
$M [C-L_{C3}]^{2+} - 2L_{C3}$	+ 2 Br ⁻	4873,866	2436,93	2436,4

4.4 Analyses par EDS et analyses élémentaires

Les composés hybrides sont ensuite analysés par EDS et par analyse élémentaire. Les analyses EDS ne révèlent pas de présence d'atomes de fluor confirmant ainsi les résultats de spectrométrie de masse. L'analyse élémentaire montre des résultats concordants, avec des données correspondant aux espèces solvatées. En effet, alors même que les composés hybrides ont été séchés pendant 16 heures, sous vide à 60°C, les molécules de solvant, probablement piégées dans ses supermolécules, et en interaction avec le cœur à cluster métallique, n'ont pu être éliminées. Ce comportement n'est pas inhabituel dans ce type de systèmes hybrides dendritiques volumineux et a déjà été rencontré par exemple par E. Terrazzi *et al.* avec des supermolécules contenant des polyoxométallates [Mn₁₂L₁₆].^[3]

³ Terrazzi, E.; Bourgogne, C.; Welter, R.; Gallani, J.-L.; Guillon, D.; Rogez, G.; Donnio, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 490–495.

Tableau 2 : Composition élémentaire théorique et expérimentale déterminée par analyse élémentaire

	C (%)		H (%)		N (%)	
	Théo	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp
$(TBA)_2Mo_6Br_8F_6$	17.64	17.12	3.33	3.21	1.29	1.29
$LC3 \cdot 4CH_2Cl_2$	60.31	59.89	4.76	4.88	3.84	3.41
$LC6 \cdot 6CH_2Cl_2$	61.69	61.76	5.59	5.59	3.41	3.30
$LC9 \cdot 6CH_2Cl_2$	63.71	63.48	6.33	6.21	3.12	3.09

5 Etudes des propriétés cristal-liquides des composés obtenus

Les composés précurseurs, sous forme d'acide carboxylique, ainsi que les composés hybrides possèdent des propriétés mésomorphiques. Les différents composés ont été étudiés par microscopie optique à lumière polarisée (POM), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Les propriétés mésomorphiques des précurseurs organiques et des composés hybrides seront comparées. Comme nous allons le voir, les composés montrent, en fonction de la longueur de chaîne, des comportements cristal-liquides différents.

5.1 Etudes des propriétés mésomorphes des ligands HL_n

5.1.1 Etude par calorimétrie différentielle à balayage

Les échantillons ont subi 3 chauffages/refroidissements sur des cycles allant de -20°C à 200°C pour enregistrer leur thermogramme DSC. Dans tous les cas, sauf pour le premier chauffage, les courbes des différents chauffages et refroidissements se superposent, indiquant une très bonne stabilité thermique.

Comme le montre la **Figure 11**, les trois acides présentent des comportements mésomorphiques différents.

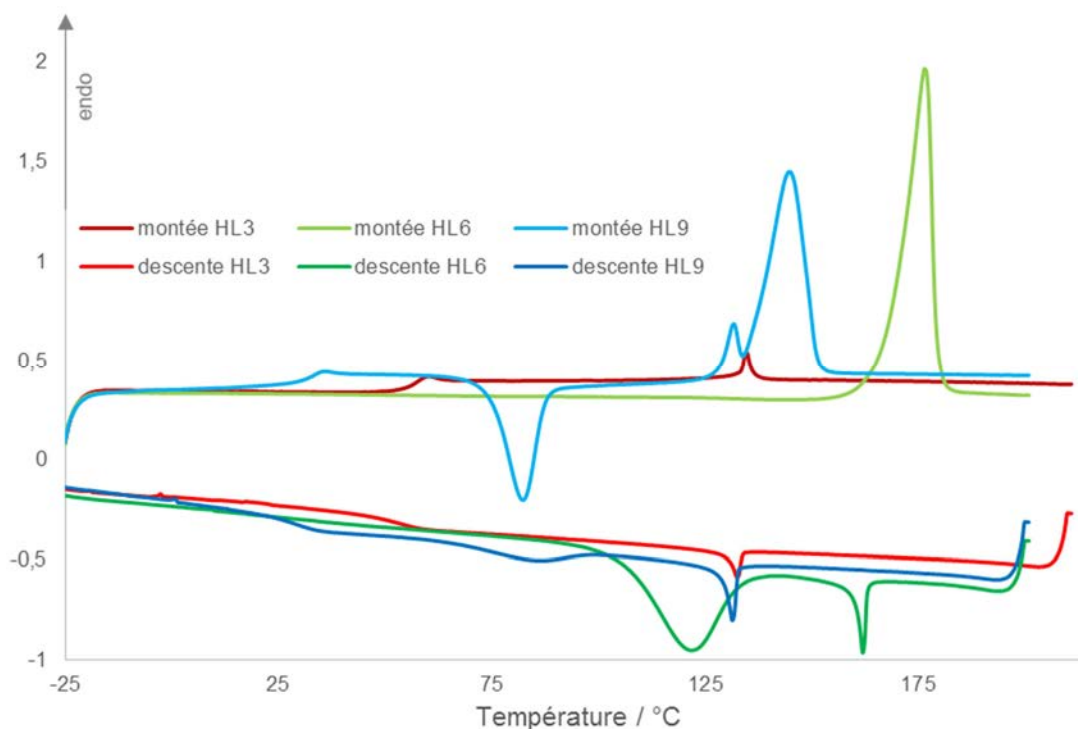


Figure 11 : DSC Thermogramme obtenu à 10K.min⁻¹ des acides carboxyliques : HL3 (rouge), HL6 (vert) et HL9 (bleu)

Le composé HL6 présente une phase cristal-liquide monotrope (observée seulement au refroidissement), alors que les composés HL3 et HL9 ont un comportement cristal liquide énantiotrope.

La plage de température sur laquelle des phases mésomorphes sont observées varie significativement en fonction de la longueur de l'espaceur entre le cycle benzoïque et les groupements CB. Ainsi, l'acide HL3 arbore une phase cristal-liquide sur une plage de température de 77°C démarrant à une température assez basse de 57°C (données au refroidissement). L'acide HL6 présente une phase cristal-liquide sur une plage de température de 41°C à plus haute température (de 162 à 123°C) avec une très large transition cristal-liquide/cristal de plus de 40 °C (139-96°C).

L'acide HL9, quant à lui, présente un comportement cristal-liquide plus complexe. Au chauffage, plusieurs transitions sont observées. La première à 32°C est une transition de second ordre et correspond à une transition vitreuse, tandis que la seconde, à 82°C, est une transition exothermique de premier ordre correspondant à une cristallisation. Deux transitions de premier ordre, endothermiques, sont également observées à 132°C et 145°C entre lesquelles une phase

mésomorphe a pu être mise en évidence par microscopie sous lumière polarisée. Au refroidissement, trois transitions sont observées mettant en évidence l'existence de deux phases cristal liquides. La première phase s'étend de 131°C à 98°C, tandis que la seconde de 98 à 30°C est suivie d'une phase vitreuse. L'ensemble des paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le **Tableau 3 (p. 146)**.

5.1.2 Etude par microscopie optique sous lumière polarisée

L'étude des HLn par microscopie optique polarisée (POM) permet d'identifier la nature des phases cristal-liquides observées par DSC. Chaque échantillon est placé entre deux lames de verre, chauffé jusqu'à l'état isotrope puis refroidi lentement à 1°C/min avant la température de transition afin de laisser le temps aux supermolécules qui constituent les briques élémentaires du matériau de s'organiser sur une large surface. Comme nous l'avons vu dans le **Chapitre I (4.3.1)**, l'apparition de défauts dans l'organisation du matériau entraîne la formation de textures typiques qui nous renseignent sur la manière dont les briques élémentaires se sont auto-assemblées. Ainsi, comme le montre la **Figure 12**, les composés HL3 et HL6 ont un comportement nématique suivi respectivement d'une phase vitreuse et d'une phase cristalline.

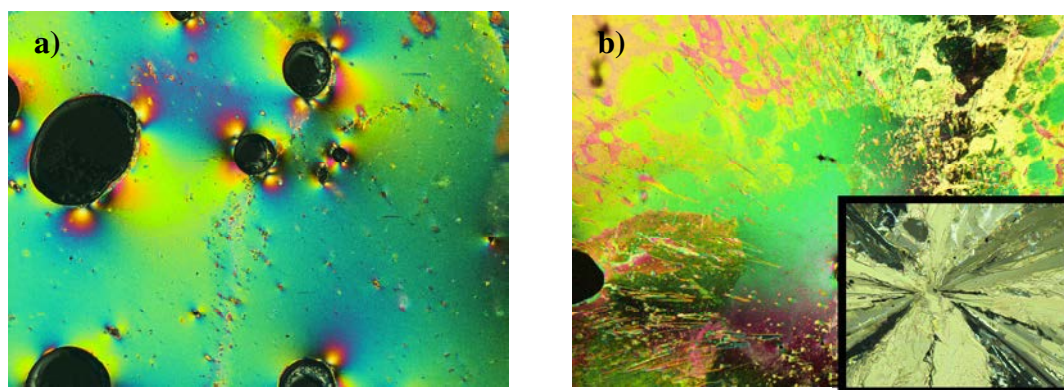


Figure 12 : Photos sous lumière polarisée prise au refroidissement a) HL3 à T = 90°C et b) HL6 à T = 165°C ; encart : T = 150°C (cristallisation)

Le cas du composé HL9 est particulier. En refroidissant à partir de la phase isotrope, une phase colonnaire se développe avec, suivant la méthode de préparation de l'échantillon, l'apparition d'une texture de type focal conique en forme d'éventail ou d'une texture sphérulitique avec croix de Malte (**Figure 13a** et **13b** respectivement). Ces sphérulites semblent

cristalliser vers 85 °C alors qu'aucune cristallisation n'est mise en évidence par DSC au refroidissement. En effet, le thermogramme de HL9 obtenu au refroidissement ne présente vers 80°C qu'une transition de premier ordre de faible enthalpie qui pourrait s'apparenter à une transition CL/CL suivie à plus basse température par une transition de second ordre caractéristique d'une vitrification du composé. Notons qu'au refroidissement, une cristallisation serait synonyme de l'apparition d'une transition endothermique de premier ordre sur le thermogramme. L'absence de cette transition pourrait éventuellement être imputée à une vitesse de refroidissement trop rapide de l'échantillon en DSC ($10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$), alors que les études par microscopie sont réalisées à des vitesses beaucoup plus faibles ($1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) de façon à laisser le temps aux textures de se développer suffisamment. Une seconde phase cristal-liquide très fluide et de nature nématique est d'ailleurs observée entre 80°C et 30°C dans les zones où les sphérulites n'ont pas eu le temps de cristalliser. Des études de diffusion des rayons X aux petits angles devront être engagées pour comprendre le processus d'auto-organisation de ce composé. En effet, l'apparition d'une phase nématique à plus basse température qu'une phase plus organisée n'est pas un phénomène très décrit dans la littérature.

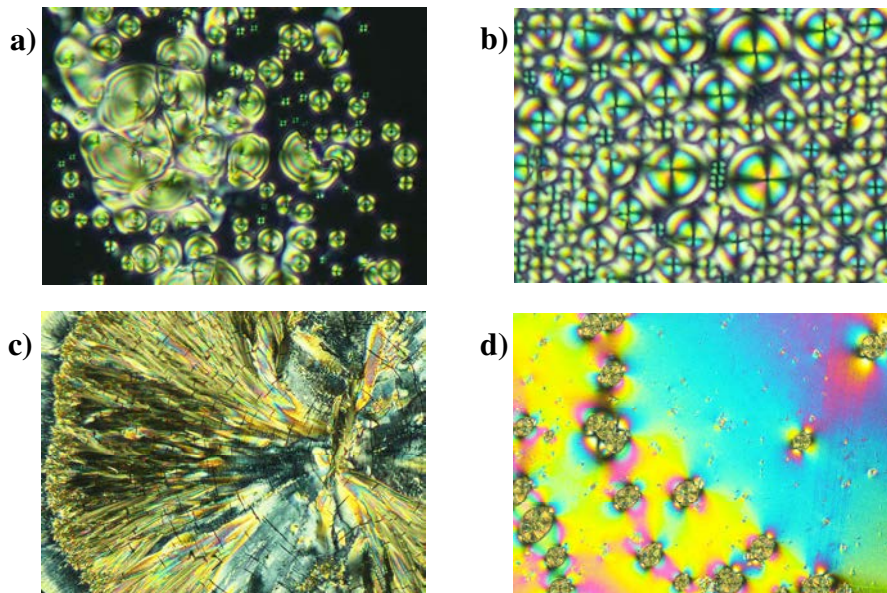


Figure 13 : Photos prise au POM sous lumière polarisé au refroidissement du composé HL9 : a) et b) 120 °C c) 80 °C et d) 50°C

5.2 Etudes des propriétés mésomorphes des composés à cluster hybrides

5.2.1 Etude par calorimétrie différentielle à balayage

Le comportement des hybrides est complètement différent de leur précurseur sous forme d'acide carboxylique. Le premier chauffage révèle la coexistence de plusieurs phases et un historique thermique complexe ce qui est usuel dans le cas des systèmes dendritiques ou supermoléculaires. Cependant, les thermogrammes obtenus pour le deuxième et troisième chauffage (ainsi que pour toutes les descentes en température) sont identiques, ce qui révèle une très bonne stabilité thermique de nos composés. La **Figure 14** présente les thermogrammes obtenus au premier refroidissement et deuxième chauffage à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour les trois hybrides. Ceux-ci sont tous qualitativement équivalents. Chaque composé présente un comportement mésomorphe énantiotrope ainsi qu'une phase vitreuse à basse température. Les valeurs des enthalpies de transition de phase CL-I sont reportées dans le tableau 1. Au premier abord, les valeurs d'enthalpies peuvent paraître très élevées pour des transitions de ce type. En effet, les transitions CL-I sont en général de l'ordre de quelque $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$. Pourtant, en ramenant la valeur à l'unité cyanobiphényle (Nb_{CB}), comme c'est le cas pour les composés dendritiques polypédales cristal-liquides, le ratio $\Delta H/\text{Nb}_{\text{CB}}$ peut facilement être comparé aux autres données de la littérature. En effet, dans ce cas les valeurs des enthalpies des 3 composés concordent avec des valeurs d'enthalpies pour des transitions similaires. ^[4]

⁴ Singh, S. *Phys. Rep.* **2000**, 324, 107–269.

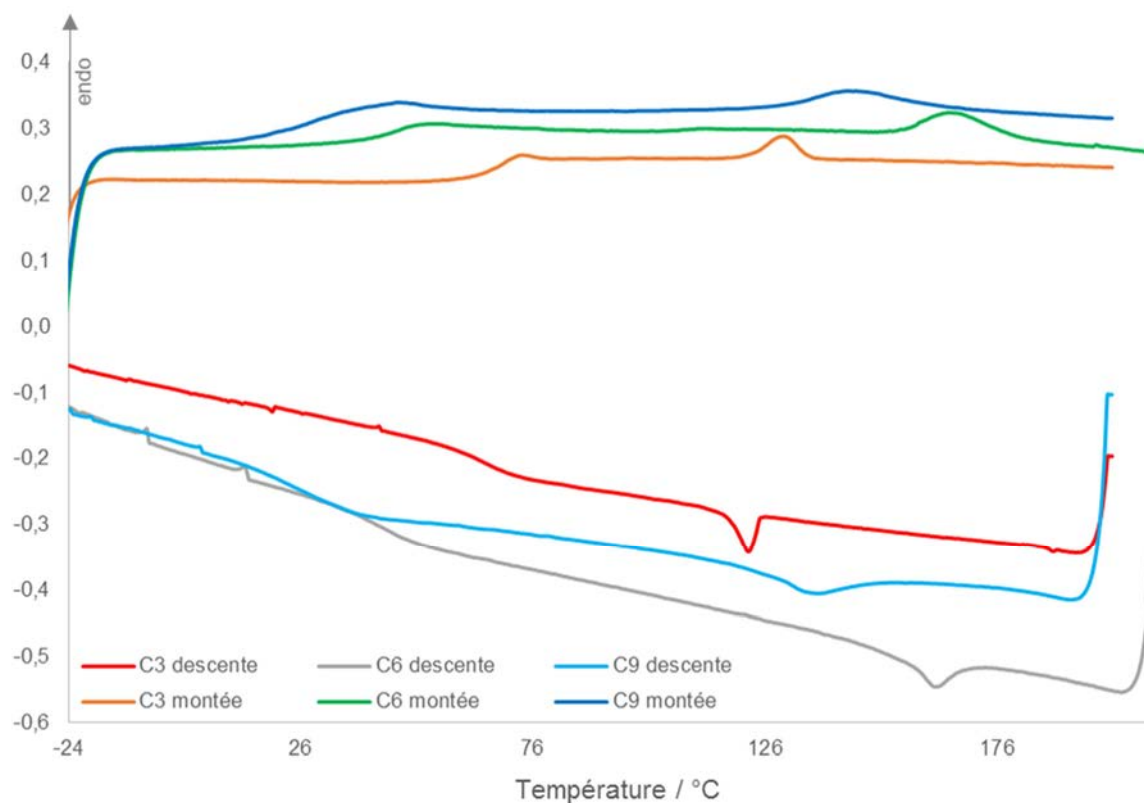


Figure 14 : DSC Thermogramme des composés hybrides : LC3 en rouge, LC6 en bleu et LC9 en vert

5.2.2 Etude par microscopie optique sous lumière polarisée

Les observations par POM confirment les données obtenues par DSC en ce qui concerne les températures de transition cristal-liquide/liquide. La texture du composé LC9, développée lors du refroidissement à partir de l'état isotrope, est une texture focale conique en forme d'éventail. Cette texture est typique d'une organisation en couche des molécules correspondant à une phase smectique A (**Figure 15**).

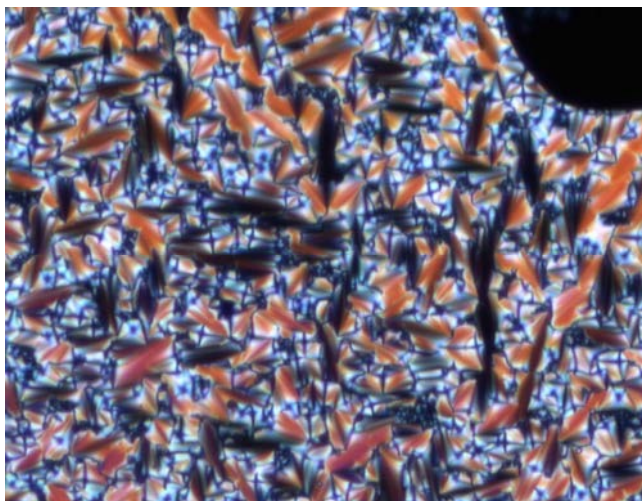


Figure 15 : Photo prise par POM sous lumière polarisée du composé LC9 à 104°C

Alors que l'interprétation de la texture observée pour LC9 indique la formation d'une phase lamellaire sans ordre latéral, les textures obtenues au refroidissement pour les hybrides LC6 et LC3 sont plus difficiles à interpréter. En effet, les clichés POM du composé LC6 montrent une texture focale conique brisée, laissant penser à une organisation hexatique colonnaire ; pourtant, une meilleure observation révèle la présence de défauts focaux coniques, plus caractéristiques d'une organisation lamellaire comme on peut le voir sur la **Figure 16**. Nous envisageons donc dans ce cas une organisation lamello-colonnaire.

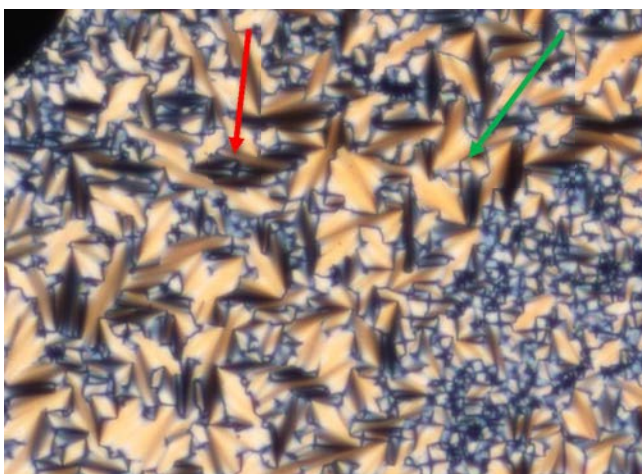


Figure 16 : Photo prise par POM du composé LC6 sous lumière polarisée à 135°C montrant des défauts en focale conique brisée (rouge) et focale conique (vert)

Le composé LC3 montre indubitablement de la biréfringence (**Figure 17**). Pourtant, même après plusieurs heures placé à 115°C, aucune texture typique n'a pu être développée. Cette difficulté rencontrée pour développer une texture s'explique par la forte viscosité du matériau, typique des systèmes colonnaires. L'ensemble de l'échantillon semble être majoritairement aligné de manière homéotrope (zone noire), tandis que de petites zones présentent de la biréfringence.

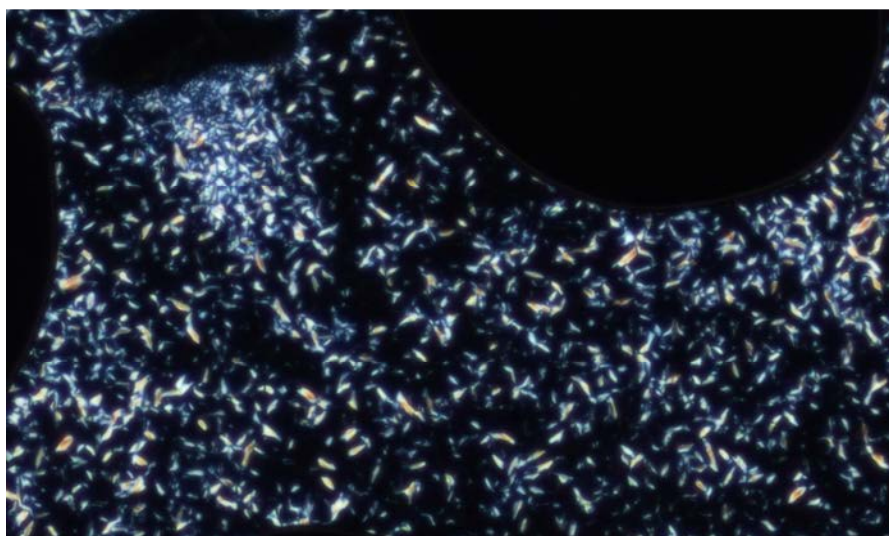


Figure 17 : Cliché POM de LC3 sous lumière polarisée à 115 °C

Tableau 3 : Comportement des phases, températures de transitions et enthalpies, enregistrées pendant leur 2ème cycle, en montée puis descente de température, des 3 composés à cluster ainsi que leur précurseur

<i>Composés</i>	<i>Etat - Phase</i>	<i>T</i> [°C]	<i>ΔCp</i> [kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	<i>ΔH</i> [kJ.mol ⁻¹]	<i>ΔH/Nb_{CB}</i> [kJ.mol ⁻¹]
HL9	g → C	33.4	0.28	-	-
	C → M ₁	82.2	-	35.15	11.7
	M ₁ → M ₂	131	-	78.5	26.2
	M ₂ → I	145	-	-	-
	I → Colh	131	-	6.15	2.1
	Colh → N	86.6	-	7.34	2.5
	N → g	30.3	0.31	-	-
LC9	g → SmA	17.8	-	-	-
	SmA → I	131.7	-	33.6	1.9
HL6	C → I	176	-	75.8	25.3
	I → N	162	-	6.2	2.1
	N → C	123	-	49.4	16.5

LC6	$g \rightarrow Col_L$	40.8	-	-	-
	$Col_L \rightarrow I$	158.4	-	32.2	1.8
HL3	$g \rightarrow N$	57.5	0.3	-	-
	$N \rightarrow I$	134.4	-	2.6	0.87
LC3	$g \rightarrow Col$	65.3	-	-	-
	$Col \rightarrow I$	122.5	-	13.3	0.7

g = Etat vitreux; I = Etat Isotrope; C=Etat cristallin; Mx : mésophase indéterminée ; N=nématique; Col=Colonnaire

5.2.3 Etude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Pour une meilleure compréhension de l'arrangement supramoléculaire de nos 3 composés, une étude par diffusion des rayons aux petits angles (SAXS) en fonction de la température est réalisée (**Figures 18 et 19**). Les échantillons sont introduits dans des capillaires (tubes de Lindemann) de 1.5 mm de diamètre puis placés dans un four monté sur le trajet du faisceau de rayons X. En raison d'une limitation de l'appareillage, il n'a pas été possible de chauffer les échantillons à des températures supérieures à 100°C durant les mesures. Par conséquent, alors que le four de l'appareillage est maintenu à 100°C, les échantillons ont été chauffés ex-situ à l'aide d'un décapeur thermique afin d'atteindre l'état isotrope puis rapidement placés dans le four. Les diffractogrammes des composés sont enregistrés tous les 10°C.

La **Figure 18** présente les diffractogrammes observés dans le cas du composé LC9. Ceux-ci contiennent deux réflexions aux petits angles caractéristiques d'une morphologie en couche et correspondant aux réflexions d_{001} et d_{002} . Un faible épaulement correspondant à la réflexion d_{003} est observé sur les diffractogrammes enregistrés à 100°C et 80°C. En appliquant la loi de Bragg, par exemple à 100 °C, une distance inter-lamellaire de 42,7 Å est calculée. Cette distance augmente légèrement en diminuant la température et passe à 43 Å à 20°C en raison de la rigidification des espaceurs méthyléniques. Aux plus grands angles, la présence d'un halo de diffusion centré autour de 4,4 Å et correspondant à un ordre à courte distance des chaînes libres et des unités CB confirme la nature cristal-liquide de la mésophase. A 20°C, de faibles signaux localisés à $q = 16.89 \text{ nm}^{-1}$ et $q = 15.21 \text{ nm}^{-1}$ correspondant respectivement à des distances de 3.72 Å et 4.13 Å indiquent une cristallisation partielle des chaînes alkyles et groupements CB.

Des signaux additionnels très larges sont également observés sur les diffractogrammes et correspondent à l'organisation des clusters au sein d'une même couche. La largeur de ces signaux ne permet pas de tirer de conclusions claires quant à cette organisation (réseau rectangulaire ou hexagonale). Par conséquent, l'arrangement des hybrides LC9 est un arrangement lamellaire de type smectique A, c'est-à-dire, sans ordre dans les couches. Nous pouvons alors comparer ces résultats aux données précédemment obtenues au laboratoire pour des composés dont les espaceurs contiennent 10 groupements méthyléniques.^[5] Dans ce cas, une phase lamellaire était également observée avec une distance inter-lamellaire de 45.5 Å à 90°C. Par conséquent, la diminution de la longueur des espaceurs d'un groupement méthylénique n'entraîne pas de modification majeure dans l'auto-organisation des supermolécules mais une diminution de l'espace inter-lamellaire d'environ 3 Å. Nous pouvons donc considérer que les supermolécules s'arrangent en une alternance de couches inorganiques et couches organiques dans lesquelles les groupements CB sont interdigités. Nous pouvons également observer que ce sont les groupements CB qui gouvernent le processus d'auto-assemblage, ce qui est en plein accord avec la grande mobilité qui leur est conférée par la taille des espaceurs.

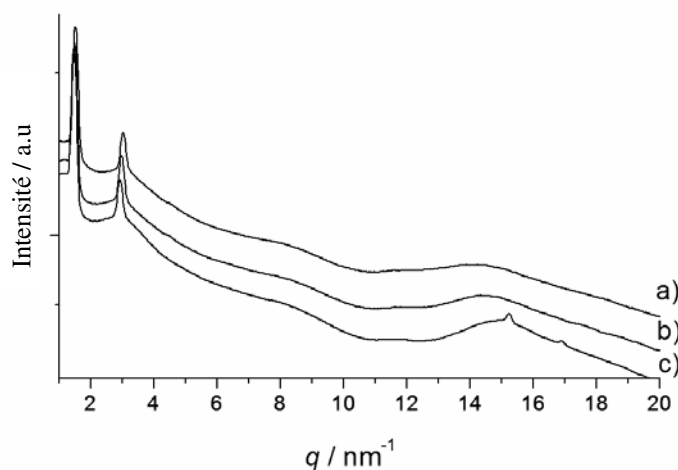


Figure 18 : Diffractogrammes SAXS du composé LC9 à :
a) 100°C, b) 80°C et c) 20°C

⁵ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3351–3355.

Le cœur métallique, dans ce cas, ne joue le rôle que de « pré-organisateur » en répartissant de manière homogène les groupements CB de part et d'autre des « pseudo-couches inorganiques » comme le montre la **Figure 21**. La situation diffère sensiblement lorsque la taille de l'espaceur diminue car le cluster prend de plus en plus d'importance dans le processus d'auto assemblage. La **Figure 19** présente les diffractogrammes obtenus pour LC6 et LC3 à différentes températures. Pour LC6 et LC3, des signaux larges sont observés sur les diffractogrammes et indiquent la formation de phases colonnaires. Les diffractogrammes de LC3 contiennent deux signaux qui correspondent à des périodicités de 32 Å et 14.1 Å (signal indiqué par h). Pour LC6, un signal correspondant à une périodicité de 14 Å (signal indiqué par h) est également observé. Cependant des épaulements additionnels avec un rapport 1:2 dans l'espace réciproque sont révélateurs d'un ordre lamellaire à faible distance avec un espace inter-couche de 38 Å.

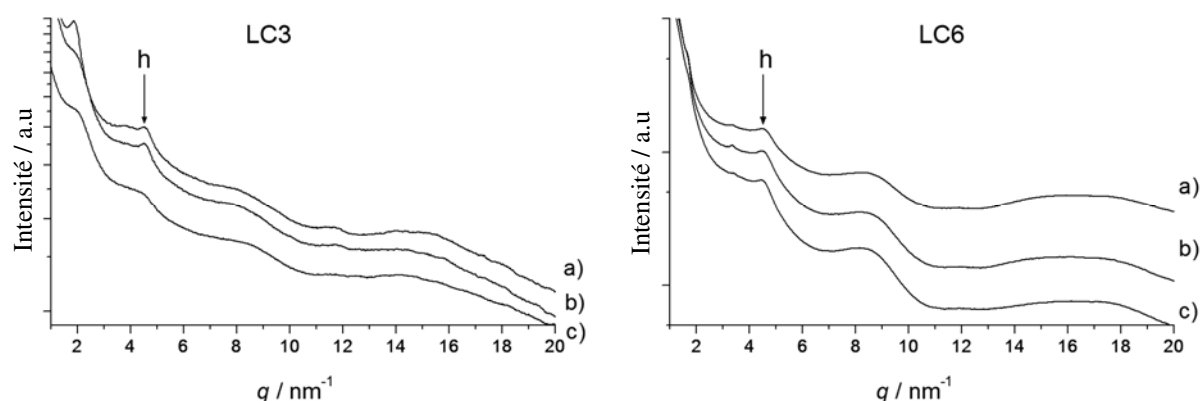


Figure 19 : Diffractogrammes SAXS des composés LC3 (à gauche) et LC6 (à droite) a) T = 40°C, b) T = 80°C et c) T = 110°C.

- Evolution de la structuration des cristaux liquides de LC3 à LC9

Afin d'interpréter ces données, certains paramètres géométriques sont à prendre en considération. La **Figure 20** montre la représentation par diffraction des rayons-X d'un composé cristallin contenant un cœur à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]^{4+}$ et six ligands 3, 4, 5 triméthoxybenzoate en position apicale. ^[6] Ce composé correspond au cœur rigide de notre système supermoléculaire une fois les groupements méthyles éliminés. Son épaisseur, dans un système lamellaire, est d'environ 14.5 Å si l'un de ses axes 3 est orienté perpendiculairement au plan des couches ce qui est vraisemblablement le cas pour obtenir une répartition homogène

⁶ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3351–3355.

des groupements CB de part et d'autres d'une couche inorganique. Notons que cette valeur est proche de celles observées sur les diffractogrammes de LC6 et LC3 pour le signal h.

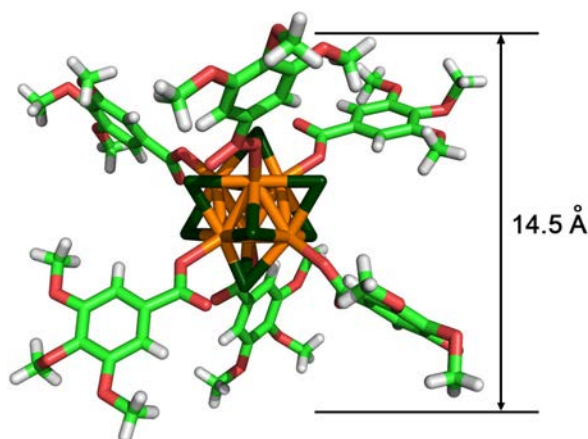


Figure 20 : Représentation du dérivé $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{gallate}_6)]^{2-}$, obtenu à partir de monocristaux par diffraction de rayons X ^[13]

Par conséquent, nous pouvons considérer que le signal h correspond à l'épaisseur du disque formé par LC3 ou LC6 lorsque ceux-ci adoptent une topologie discotique. Le diamètre des disques dans le cas de LC3 peut être déduit de l'épaule localisé à $1,8\text{-}1,9\text{ nm}^{-1}$ (notons que ce signal s'affine à 40°C) ce qui correspond à une valeur de $32\text{ à }34\text{ Å}$ et qui est conforme aux modèles moléculaires. Dans le cas de LC6, le diamètre des disques peut être déduit des épaulements correspondant à la structuration en couche (38 Å à 100°C). Notons que la différence entre les diamètres de LC6 et LC3 est faible et ne correspond pas à une diminution de la longueur des espaceurs de trois groupements méthyléniques. Ce point peut s'expliquer par l'encombrement stérique généré par la haute densité mésogénique autour de LC3 qui ne permet pas l'interdigitation des groupements CB d'une supermolécule à l'autre, alors que dans le cas de LC6, cette interdigitation est encore permise.

Ainsi, en gardant un espaceur court, les mouvements des mésogènes ne sont pas découplés du cœur métallique rigide ce qui les oblige à s'organiser de manière compacte autour de celui-ci. LC3 adopte alors une topologie discotique. En augmentant la taille de l'espaceur, un découplage entre les mouvements des groupements CB et le cluster s'opère autorisant les phénomènes d'interdigitations intermoléculaires et favorisant l'apparition de phases lamellaires

comme c'est le cas pour LC9. La **Figure 21** résume les différentes topologies rencontrées. Nous avons donc bien vérifié que, comme prédit par I. Saez et J. Goodby, c'est la densité en unités mésogéniques qui gouverne la topologie des tectons supermoléculaires et par conséquent la nanostructuration du matériau final. A présent, nous allons voir comment cette organisation a des conséquences sur les propriétés intrinsèques des espèces émissives, les clusters métalliques anisotropes en l'occurrence, au sein des matériaux hybrides.

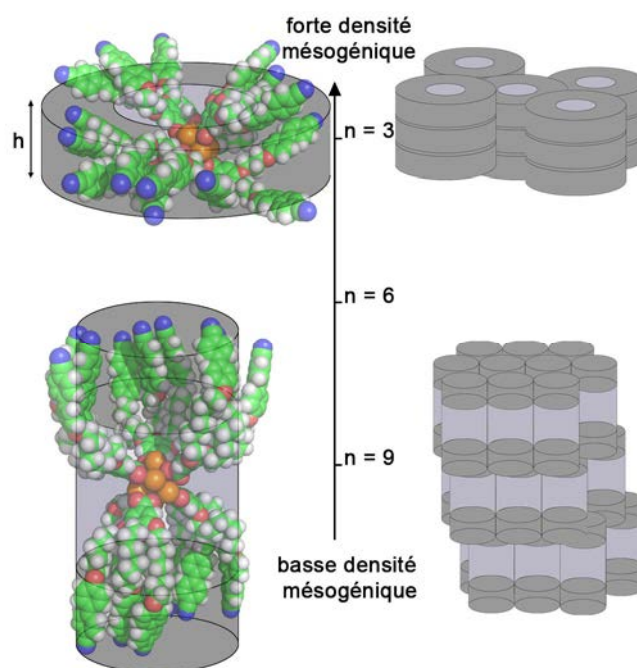


Figure 21 : Représentation schématique des topologies de LC3 et LC9 ainsi que des organisations supramoléculaires correspondantes.

A ce stade de l'étude, il est important de souligner que c'est la première fois que des clustomésogènes discotiques sont mis en évidence au laboratoire par l'approche covalente. Les cristaux liquides discotiques (DLC) sont d'un grand intérêt pour le design de matériaux intelligents.^[7] Ils sont faciles à mettre en forme et s'auto-arrangent spontanément sur de larges surfaces pour produire des phases très organisées. Cette organisation entraîne une anisotropie importante de la conduction électronique dans le matériau ce qui lui donne un potentiel

⁷ Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832–4887 O'Neill, M.; Kelly, S. In *Liquid Crystalline Semiconductors*; Bushby, R. J.; Kelly, S. M.; O'Neill, M., Eds.; Springer Series in Materials Science; Springer Netherlands, 2013; Vol. 169, pp. 219–245 Kaafarani, B. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396 Bushby, R. J.; Kawata, K. *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1415–1426.

intéressant dans les domaines applicatifs comme les matériaux intelligents dédiés à l'électronique ou l'optoélectronique.

6 Propriétés de luminescence

La photoluminescence dans des matériaux cristaux liquides discotiques peut être engendrée par des molécules organiques discotiques, des complexes de métaux de transition (une luminescence bleue avec Ag^+ ou encore rouge avec du Pt^{2+}) ou encore des complexes de lanthanides. Des quantum dots luminescents ont aussi été intégrés à une matrice de cristaux liquides discotique par simple mélange.^[8] Dans tous les cas, le but de ces études est de contrôler la polarisation de la luminescence par l'orientation moléculaire d'assemblages discotiques et colonnaires.

Les composés à cluster octaédriques de molybdène sont des luminophores connus en chimie inorganique. Leur taille (1.2 nm), leur nature (moins toxique que le cadmium Cd, utilisé dans la synthèse des quantum dots) la disponibilité commerciale des précurseurs (le molybdène est un élément commun dans la nature donc peu onéreux) et leurs propriétés de luminescence (de hauts rendements quantiques ont été récemment reportés pour ce type de composés)^[9] leur permettent d'être une alternative réaliste aux pigments luminescents déjà existants tel que les quantum dots, l'euporium trivalent ou encore les ions métalliques comme Ir^{3+} ou Pt^{2+} . De plus, nous avons précédemment montré que l'état excité généré par l'absorption d'un photon est principalement centré sur le métal. Cela implique que la coordination de ligands promésogéniques sur le cluster ne devrait pas entraîner de changements significatifs au niveau des propriétés d'émission de ce dernier. Sur la **Figure 22**, nous comparons les spectres d'émission du précurseur fluoré $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6$ et des composés LCn ($n = 3, 6, 9$) obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm. La forme des spectres (largeur à mi-hauteur et position du maximum d'intensité) est, comme précédemment observé, identique pour les trois hybrides.

⁸ Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Bruce, D. W. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Meyer, J. A. M. J., Ed.; Pergamon: Oxford, 2003; pp. 357–627.

⁹ Kirakci, K.; Kubat, P.; Langmaier, J.; Polivka, T.; Fuciman, M.; Fejfarova, K.; Lang, K. *Dalton Trans.* **2013**.

Le maximum d'émission n'est que très légèrement déplacé (15 nm) vers les plus hautes énergies lorsque les positions apicales du cluster passent des ligands fluorés aux ligands carboxylates.

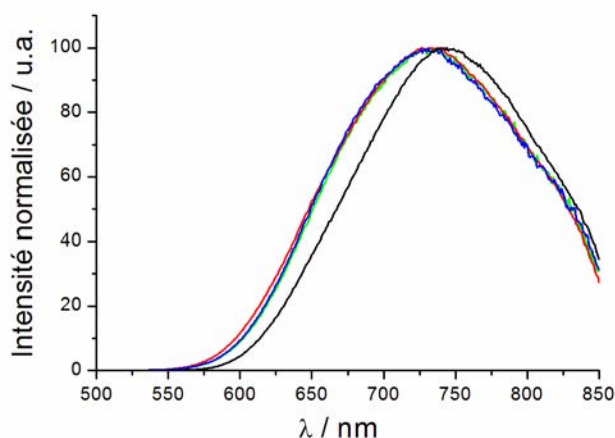


Figure 22 : Spectres d'émission des 3 composés à clusters hybrides : LC3 (vert), LC6 (rouge) et LC9 (bleu) et du précurseur $(nBu_4N)_2Mo_6Br_8F_6$ (noir)

6.1 Etude de l'influence de la température sur les propriétés de luminescence des composés hybrides

Les propriétés d'émission des trois composés hybrides ont été étudiées dans les phases cristal-liquides et isotropes en fonction de la température. La température est contrôlée à l'aide d'une platine chauffante Linkam LTS420. Les échantillons sont irradiés à 380 nm tandis que les signaux d'émission sont enregistrés par un photodétecteur à transfert de charges (CCD) Ocean Optics QE6500. Notons que l'allure des spectres d'émission enregistrés avec cet appareillage est différente de celle observée précédemment. Ceci est dû à la sensibilité du photodétecteur utilisé. En effet, les spectres présentés sur la figure 22 furent obtenus avec un spectrophotomètre Jobin-Yvon équipé d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928P dont la sensibilité chute dramatiquement entre 700 nm et 850 nm. Pour les études en température, l'ensemble du système optique (spectromètre Ocean Optics QE6500 + fibre optique) a été calibré à l'aide d'une lampe blanche ($T = 2960K$) dont le spectre est connu. C'est pourquoi les résultats sont rapportés en irradiance relative. Ainsi, les trois hybrides montrent une large bande de photoluminescence sur le spectre d'émission avec un maximum autour de 680 nm.

Communément, une élévation de température induit une augmentation des phénomènes de désactivation non-radiative de l'état excité et par conséquent entraîne une diminution de l'intensité de luminescence. Dans ce cas, l'intensité de l'émission suit une loi exponentielle de la forme :

$$I(T)=I_0.\exp(-A/T) \quad (1)$$

où A est une constante et I_0 , l'intensité d'émission à une température donnée. Ainsi, une variation linéaire de $\ln(I/I_0)$ en fonction de l'inverse de la température absolue devrait être observée si une évolution de la température n'entraîne qu'une modification du taux de probabilité de désexcitation non radiative. C'est ce que nous constatons dans le cas du précurseur $(nBu_4N)_2[Mo_6Br_8F_6]$ (**Figure 23**). La légère déviation observée pour les températures élevées est due à une perte de résolution du spectrophotomètre en raison de la trop faible intensité du signal.

Les travaux de J.C Bünzli ^[10] sur les lanthanidomésogènes luminescents ont montré qu'il est possible de déterminer les températures de transition de phases isotrope/cristal-liquide en suivant les variations d'intensité d'émission en fonction de la température. En effet, la structuration des briques élémentaires anisotropes du matériau entraîne une modification de leur habileté à émettre. Ainsi, en rapportant $\ln(I/I_0)$ en fonction de l'inverse de la température absolue, J. C. Bünzli démontre que la transition de phase isotrope / CL est observée au niveau de la rupture de pente des deux segments de droites. D'après la **Figure 24**, dans le cas des composés LC6 et LC9, les transitions de phase, de isotrope à cristal liquide, affectent l'intensité de luminescence. En effet le graphique peut être séparé en deux parties, avec comme point d'intersection de ces droites, la température de transition de phase du passage cristal liquide à isotrope telle que déterminée par DSC, 165°C pour le composé LC6 et 145°C pour le composé LC9.

¹⁰ (a) Kitamura, N.; Ueda, Y.; Ishizaka, S.; Yamada, K.; Aniya, M.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6308–6313; (b) Suarez, S.; Mamula, O.; Imbert, D.; Piguet, C.; Bünzli, J.-C. G. *Chem Commun Camb. U K* **2003**, 1226–1227.

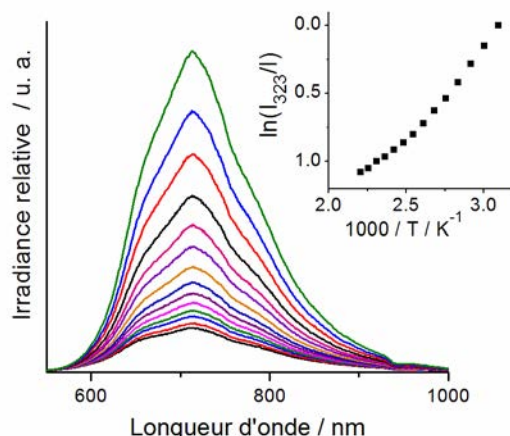


Figure 23 : Spectres de luminescence en fonction de la température du précurseur $(nBuN)_2Mo_6Br_8F_6$, l'évolution de $\ln(I_0/I)$ est indiquée en haut à droite

Ainsi, malgré l'isotropie de l'espèce qui émet, l'orientation des molécules hybrides et par extension la nanostructuration du matériau modifie la capacité du matériau à émettre de la lumière. Pour le composé LC3 en revanche, une rupture de pente à la température de transition LC / isotrope n'a pas pu être mise en évidence. Ceci pourrait éventuellement être attribué à l'arrangement supramoléculaire spécifique des LC3 qui diffère de ceux observés pour LC6 ou LC9 (il n'y a pas d'organisation en couches pour LC3).

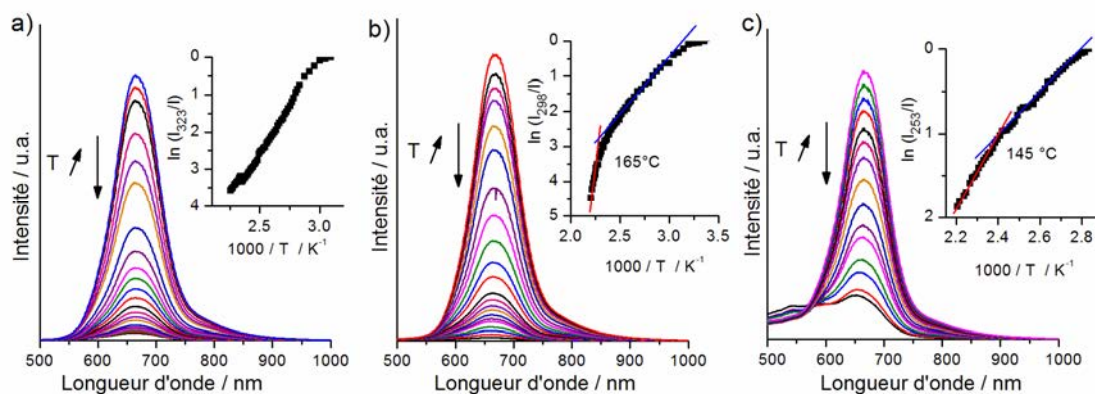


Figure 24 : Spectres de luminescence en fonction de la température. a) LC3, b) LC6 et c) LC9. L'évolution de $\ln(I_0/I)$ est indiquée pour chaque spectre

6.2 Rendement quantique

Les mesures de rendement quantique absolu (RQA) sont réalisées à 25°C pour différentes longueurs d'onde d'excitation allant de 365 à 450 nm. Elles sont effectuées avec des échantillons sous forme de poudre pour le précurseur $(nBu_4)_2Mo_6Br_8F_6$ ou à l'état vitreux pour les hybrides, en utilisant une sphère d'intégration liée à une source d'irradiation monochromatique et un photo-détecteur à transfert de charge. En augmentant la longueur d'onde d'excitation, nous observons une légère décroissance de la valeur du RQA pour tous les composés (**Figure 25**). S'il semble logique d'observer des différences entre les valeurs de RQA calculées pour le précurseur et celles obtenues pour les hybrides, la disparité des RQA des hybrides est difficile à interpréter. En effet, étant donné que les propriétés de luminescence sont essentiellement dues aux électrons de valence principalement délocalisés sur l'octaèdre métallique, une variation de la longueur des espaceurs entre les groupements CB et le cluster ne devrait pas, a priori, engendrer une telle modulation des valeurs calculées de RQA.

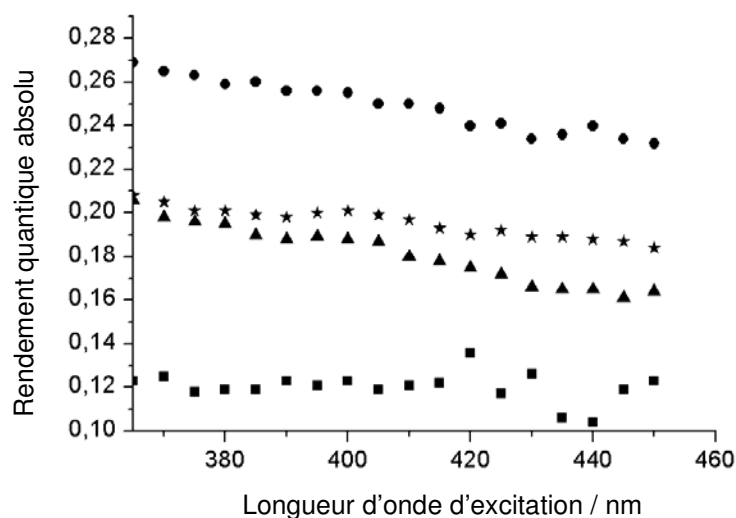


Figure 25 : Les rendements quantiques absolus de $(nBu_4)_2Mo_6Br_8F_6$ (étoile), LC3 (triangle), LC6 (rond) et LC9 (carré) à différentes longueurs d'onde.

Alors que le composé hybride LC3 possède un RQA proche du celui calculé pour le composé à cluster précurseur $(nBu_4)_2Mo_6Br_8F_6$ (environ 0.2 à $\lambda_{exc} = 370$ nm), le composé LC6 présente les plus hautes valeurs de RQA (0.26 à $\lambda_{exc} = 370$ nm) tandis que le composé LC9 luminesce beaucoup moins (0.12 à $\lambda_{exc} = 370$ nm).

7 Discussion

Après étude des composés à clusters hybrides à propriétés cristal-liquides, il est possible de les comparer aux autres matériaux cristal-liquides possédant des propriétés d'émission dans la même zone de longueurs d'onde.

- Ainsi, les métallomésogènes qui luminescent dans le rouge sont principalement obtenus avec des métaux de transitions onéreux comme le platine^[11], le palladium^[12] ou encore l'iridium.^[13] Ils possèdent de très hautes températures de transition.
- Les lanthanidomésogènes à base d'euprium trivalent possèdent des bandes étroites d'émission dans le rouge/proche IR, mais ont un faible rendement quantique de luminescence. Leur faible absorption de la lumière conduit à de faibles intensités d'émission. Ce problème est pallié par l'association de ligands organiques absorbants qui ont le rôle d'antenne mais cette stratégie entraîne des processus d'élaboration plus complexes pour le ligand.
- Les molécules ou polymères organiques luminescents utilisés dans les technologies OLED sont largement étudiés. Toutefois, le problème majeur de ces composés réside dans leur tenue au flux d'irradiation : le photoblanchiment.

Les clustomésogènes possèdent des propriétés émanant du cœur central $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{4+}$. Par conséquent, l'échange de ligands apicaux avec des ligands fonctionnels n'entraîne que peu de modifications des propriétés intrinsèques des composés à clusters. En particulier, la luminescence n'est qualitativement que peu modifiée après le greffage de ligands organiques et les clusters Mo_6 ne sont pas soumis au photoblanchiment.

Nous avons également montré qu'il est possible de moduler les propriétés cristal-liquides en jouant sur la densité en unités mésogéniques autour du corps central. Plus particulièrement, lorsque les unités mésogéniques sont liées de façon terminale comme c'est le cas pour les unités

¹¹ Kozhevnikov, V. N.; Donnio, B.; Bruce, D. W. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2008**, 47, 6286–6289.

¹² Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Bellusci, A.; La Deda, M.; Aiello, I.; Pugliese, T. *Inorg Chem Commun* **2007**, 10, 243–246.

¹³ Santoro, A.; Prokhorov, A. M.; Kozhevnikov, V. N.; Whitwood, A. C.; Donnio, B.; Williams, J. A. G.; Bruce, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5248–5251.

cyanobiphényles, l'organisation en couches (SmA et SmC) des phases cristal-liquides est souvent observée. En augmentant la densité autour du corps central, le comportement d'auto-assemblage varie significativement. Augmenter ce paramètre permet d'obtenir une variation de la morphologie des briques élémentaires du matériau en passant d'une forme cylindrique à basse densité à une forme discotique à haute densité et ainsi moduler la nanostructuration du matériau final.

8 Conclusion

Ce travail présente la synthèse et l'étude de premiers clustomésogènes discotiques obtenus de façon covalente. Ces composés ont été obtenus en augmentant la densité en unités mésogéniques autour d'un cœur inorganique luminescent en diminuant l'espaceur alkyloxy entre l'unité mésogénique et le centre métallique rigide et volumineux. Une longue chaîne alkyle comme espaceur permet un découplage total entre les mouvements des

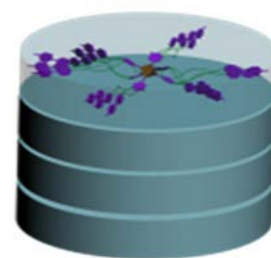


Figure 26 : Schéma de composés à cluster en forme de disques - LC3 -

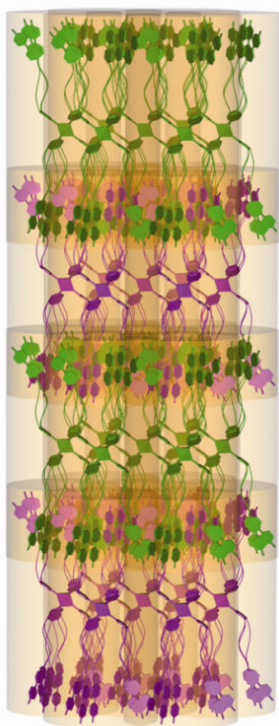


Figure 27 : Schéma de cluster en couche - LC9 -

mésogènes et le corps rigide qui ainsi n'influence pas significativement les propriétés mésomorphes de l'hybride. Diminuer la longueur de l'espaceur augmente l'influence du cœur rigide dans le processus d'auto-organisation supramoléculaire et provoque la formation de phase discotique (**Figure 26**) avec une épaisseur de disque de même taille que le cœur hybride rigide.

Ces composés représentent l'un des rares exemples de matériau supermoléculaire ou dendritique contenant des unités mésogéniques terminales montrant une géométrie discotique. Cette étude constitue une étape intéressante dans l'étude de la famille des clustomésogènes, qui permet maintenant le développement de types de structures variés : nématique, en couche ou en arrangement discotique.

Les études de luminescence, réalisées à différentes températures, montrent que les hybrides possèdent le même profil d'émission avec une large émission de 550 à 900 nm et un maximum à 680 nm. Pour les composés LC6 et LC9, qui s'auto-organisent en couche au chauffage (**Figure 27**), la transition cristal-liquide à isotrope peut être suivie par l'étude de la décroissance de l'intensité de la photoluminescence. Comme prévu, les propriétés de luminescence du cluster sont maintenues et ne présentent pas de signe de photoblanchiment.

Les mesures de rendement quantique absolu donnent des valeurs de 19% pour le LC3 et 26% pour le LC6, ce qui est cohérent avec les valeurs du cluster précurseur (20%).

Ce travail montre les différentes possibilités, offertes par les clusters à métaux de transitions montrant de fortes propriétés de luminescence, dans le design de matériaux hybrides auto-assemblés. Malgré leur nature isotropique, les clusters octaédriques peuvent être impliqués dans la formation de composés hybrides anisotropes une fois qu'ils sont modifiés de façon covalente avec des ligands appropriés. Ces études ouvrent la voie à de nouvelles perspectives dans le développement de nouveaux matériaux hybrides anisotropes contenant des clusters métalliques.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the slide. A teal arrow points from this bar towards the chapter title. In the bottom left corner, there are several thin, curved, light grey lines that sweep upwards and to the right.

Chapitre IV

Prospective : les clustomésogènes sont-ils modélisables par dynamique moléculaire ?

Aurore Gandubert
UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Table des matières

1	Méthode de dynamique moléculaire.....	166
1.1	Principe	166
1.2	Champ de forces	167
1.2.1	Interactions intramoléculaires	168
1.2.2	Interactions intermoléculaires	168
1.2.3	Equations du mouvement et intégrations numériques	170
1.3	Ensembles statistiques	171
1.4	Mise en place d'une simulation.....	172
2	Protocole	173
2.1	Equilibration.....	175
2.2	Configuration de départ	175
3	Résultats et discussion.....	176
4	Conclusion.....	181

Dans le but d'approfondir les résultats expérimentaux obtenus sur les clustomésogènes, une étude de simulation par dynamique moléculaire a été mise en place sur les trois composés hybrides LC3, LC6 et LC9 (**Chapitre III**). En effet, les résultats expérimentaux ont montré que la densité en unités mésogéniques influe sur l'organisation de la phase cristal-liquide. L'objectif de cette partie consiste dans un premier temps à comprendre les mécanismes microscopiques pilotant les transitions de phases en température et dans un deuxième temps d'évaluer les possibilités de prédire ces mêmes transitions dans l'objectif d'effectuer du « design moléculaire ».

- ***Introduction à la dynamique moléculaire***

Ces dernières années, la simulation moléculaire de type dynamique moléculaire (DM) est devenue un outil incontournable dans l'étude des cristaux liquides. En effet ces approches numériques permettent d'accéder à une vision microscopique permettant une meilleure interprétation de données expérimentales telles les données des rayons-X ou encore de la RMN. Par ailleurs, elle permet de prédire des propriétés macroscopiques comme les températures de changements de phase, la densité, les paramètres d'ordre ou bien encore les capacités calorifiques.^[1] Malgré la puissance de cette technique, la modélisation de composés macromoléculaires par la prise en compte explicite du détail microscopique (atomes) par dynamique moléculaire reste très difficile à mettre en place. En effet, les échelles de temps et d'espaces échantillonnées par ces techniques (ns & nm) ne permettent pas de rendre compte de toute la physico-chimie de ces systèmes. Afin de contourner cette difficulté et de rendre compte qualitativement des processus microscopiques pilotant les transitions de phases, des approches « gros grains » ou « atomes unifiés » ont été développées ces vingt dernières années. Les deux modèles les plus utilisés sont probablement les modèles simplifiés de type Gay-Berne^[1] ou encore Lebwohl-Lasher.^[2] Ces modèles consistent à considérer un ensemble d'atomes comme une particule mésoscopique. Néanmoins, les phénomènes physiques qui contrôlent l'organisation structurale des clustomésogènes sont directement liés à la nature polaire du

¹ Gay, J. G.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3316–3319.

² Lebwohl, P. A.; Lasher, G. *Phys. Rev. A* **1972**, 6, 426–429.

groupement cyanobiphenyl (CB), la flexibilité de la molécule ou encore les interactions inter-clusters. Leurs modèles nécessitent donc une description atomistique.

Les premières simulations atomistiques sur les clustromésogènes, de type dynamique moléculaire avec un modèle tout atomes, ont été publiées par Amela-Cortès.^[3] Deux ligands, $HL^{3,4}$ et $HL^{3,5}$, ont été liés par greffage, de façon covalente, au cluster $(nBu_4)_2Mo_6Br_8F_6$ par un échange des ligands apicaux fluorés (**Figure 1**). Ces deux ligands isomères, dérivés de l'acide benzoïque di-substitué, sont liés à deux groupements CB par une chaîne alkyle contenant dix atomes de carbone. Le but des études par dynamique moléculaire était d'expliquer les différentes transitions de phase. En effet, le composé $(nBu_4)_2Mo_6Br_8L_6^{3,5}$ ($CL_{3,5}$) (**Figure 1**) présente, expérimentalement, une phase nématique puis smectique au refroidissement, ce qui n'est pas le cas pour le second composé qui présente seulement une phase smectique.

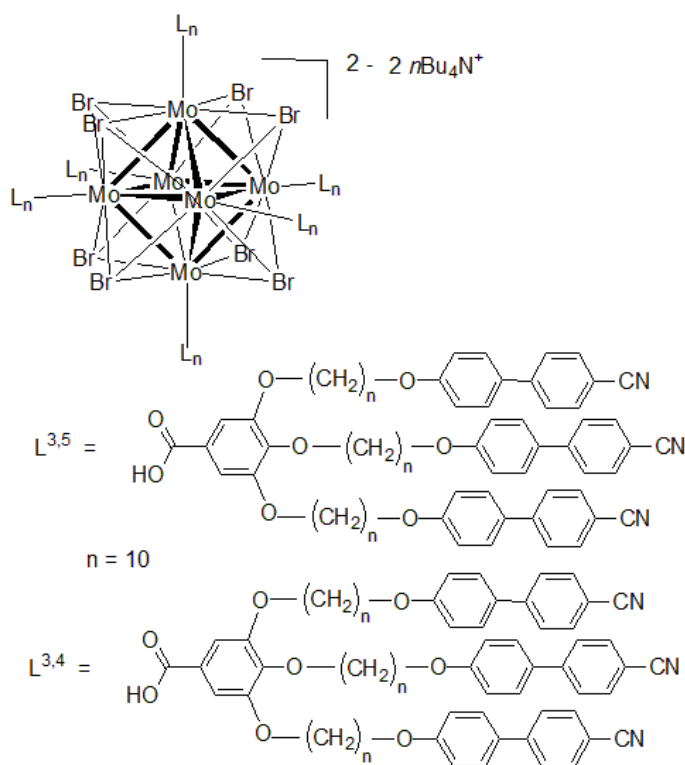


Figure 1 : Représentation du composé $(nBu_4)_2 Mo_6Br_8(L^{x,y})_6$ avec ces deux ligands $L^{3,5}$ et $L^{3,4}$ [3]

³ Amela-Cortés, M.; Dorson, F.; Prévôt, M.; Ghoufi, A.; Fontaine, B.; Goujon, F.; Gautier, R.; Cîrcu, V.; Mériadec, C.; Artzner, F.; Folliot, H.; Cordier, S.; Molard, Y. *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20, 8561–8565.

Les études par dynamique moléculaire du composé $\text{CL}^{3,5}$ ont permis de prédire quantitativement les transitions de phase isotrope-nématique (I-N) puis nématique-smectique (N-Sm). En effet, il a été montré une variation visible des paramètres d'ordre translationnel et orientationnel. La transition N-Sm n'apparaît pas pour le deuxième composé $(\text{nBu}_4)_2\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{L}_6^{3,4}$ ($\text{CL}_{3,4}$). Ces résultats, en accord avec les études expérimentales, permettent de valider le protocole et le champ de force utilisés. L'étude de l'asphéricité (paramètre consistant à décrire les variations d'une courbe ou d'une surface par rapport à une sphère) et du rayon de giration permettent, comme on peut le voir sur la **Figure 2**, de différencier les deux molécules par leur forme dans l'espace.

En effet, tandis que les deux composés présentent une conformation préférentielle en cylindre, le composé $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{L}^{3,5})_6]^{2-}$ montre une base plus large. Le calcul des distances inter-couches concorde bien avec les analyses obtenues par SAXS. Si l'apparition d'une phase nématique ne provient pas de la géométrie des composés, il a été démontré que les interactions intermoléculaires du composé $\text{CL}_{3,4}$ sont suffisamment favorables pour éviter la transition I-N. Ces interactions permettent en effet une plus grande stabilité énergétique, ce qui permet une transition vers une organisation smectique. Le composé $\text{CL}_{3,5}$ montre une interdigitation des groupements cyanobiphényles qui permet de passer par une phase nématique avant l'organisation smectique comme c'est le cas pour le composé $\text{CL}_{3,4}$.

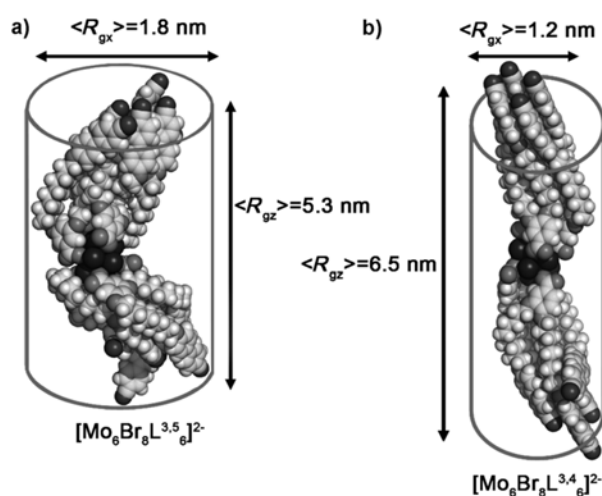


Figure 2 : Modèles obtenus par dynamique moléculaire des composés

a) $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{L}^{3,5}]^{2-}$ et b) $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{L}^{3,4}]^{2-}$

R_{gx} et R_{gz} représentent les rayons de giration suivant l'axe x et z respectivement.

Dans ce travail, les études de type dynamique moléculaire ont été réalisées comme prospective pour mettre en place un protocole et comprendre le comportement des cristaux liquides de type clustomésogène ; c'est à dire de prédire quantitativement l'organisation et l'arrangement supramoléculaire. Dans un premier temps, je décrirai les principes généraux de la simulation de type dynamique moléculaire puis, dans un second temps, le protocole mis en place. Enfin, je discuterai les résultats obtenus.

1 Méthode de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet de décrire l'évolution d'un système de particules au cours du temps au niveau atomique. Les positions et les vitesses de chaque atome (ou trajectoire) sont obtenues à partir de l'intégration des équations du mouvement.

1.1 Principe

Tous les systèmes étudiés, naturels ou synthétiques, sont constitués de molécules, elles-mêmes composées d'atomes qui peuvent se décrire structurellement par des noyaux et des électrons. Le comportement de ces entités est normalement décrit par la mécanique quantique grâce aux équations de Schrödinger qui prend en compte les interactions liées aux noyaux et au nuage électronique. Le principe de la simulation de type dynamique moléculaire consiste à intégrer numériquement les équations classiques du mouvement pour générer une trajectoire d'un ensemble N de particules (atomes, molécules...). Cette approche s'appuie sur un certain nombre d'approximations.

Ainsi en mécanique quantique, le comportement des électrons est décrit par une fonction d'onde et défini par l'équation de Schrödinger. Pour limiter le coût computationnel (temps de calcul, taille du système, mémoire), l'approximation de Born-Oppenheimer est utilisée dans ce cas. Elle considère que la masse des électrons est beaucoup plus faible que les noyaux. En effet, le mouvement des noyaux sera beaucoup plus faible que celui des électrons, donc seule la dynamique des noyaux sera prise en compte. Ainsi l'Hamiltonien sera représenté par un terme

cinétique et un terme d'interaction inter-noyaux, ce dernier sera pris en compte, empiriquement, par des fonctions dont les paramètres constituent le *champ de forces*.

A partir de ces approximations, l'évolution du système peut être décrite par la dynamique classique, régie par la loi de Newton :

$$ma = \sum \mathbf{F} = - \sum \nabla_{\mathbf{r}} U_p = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{m} \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} \quad (1)$$

où l'on considère que pour un corps de masse m , l'accélération subie est proportionnelle à la somme des forces ($\sum \mathbf{F}$). $\nabla_{\mathbf{r}} U_p$ représente le gradient d'énergie potentielle par rapport au vecteur position de l'atome $\mathbf{r}$ (x, y, z). L'**Equation (1)** montre que la connaissance du potentiel permet de décrire la trajectoire du système ainsi que la vitesse et la position grâce à deux intégrations numériques au cours du temps.

Alors que l'état thermodynamique du système (pression/température) décrit l'état macroscopique, l'état microscopique du système est décrit par l'ensemble des positions et vitesses. On utilise des outils de mécanique statistique (moyennes statistiques) et l'hypothèse ergodique (principe selon laquelle les moyennes statistiques sont égales aux moyennes temporelles) pour faire le lien entre l'état microscopique et l'état macroscopique. On peut ainsi suivre l'évolution du système et obtenir les propriétés mécaniques et thermodynamiques au cours du temps.

1.2 Champ de forces

Le calcul du potentiel du système se fait via la détermination des champs de force. Un champ de force est un ensemble de paramètres empiriques qui décrit les interactions entre chaque particule. Ainsi une simulation de dynamique moléculaire repose sur le choix pertinent du champ de force. Les paramètres constituant le champ de force sont issus de calculs quantiques et d'optimisation par rapport à des données expérimentales. Ils décrivent aussi bien les interactions intermoléculaires que les interactions intramoléculaires. Les interactions, entre les atomes d'une même molécule liés par liaisons covalentes, sont décrites dans la section des interactions intramoléculaires alors que les interactions entre deux molécules ou plus sont décrites par les interactions intermoléculaires.

1.2.1 Interactions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires sont décrites par plusieurs potentiels, représentant des interactions entre atomes liés par liaisons covalentes :

- Le potentiel de liaison ou potentiel d'élongation, $U_{\text{élongation}}$ donne le potentiel entre deux voisins directement liés par une liaison covalente :

$$U_{ij \text{ élongation}} = k_{\text{élongation}}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2)$$

où r_{ij} est la distance entre deux atomes i et j , r_0 la position d'équilibre et $k_{\text{élongation}}$ la constante de raideur du potentiel harmonique.

- Le potentiel de flexion prend en compte les angles entre 3 atomes séparés par 2 liaisons covalentes, il est représenté sous la forme d'une fonction harmonique :

$$U_{\text{flexion}} = k_{\text{flexion}}(\theta_{jik} - \theta_0)^2 \quad (3)$$

où θ_{jik} est l'angle entre les vecteurs r_{ij} et r_{ik} (r_{ij} et r_{ik} étant les distances entre les atomes i et j et i et k respectivement). θ_0 est la valeur de l'angle à l'équilibre et k_{flexion} est la constante de force angulaire.

- Le potentiel de torsion prend en compte 4 atomes voisins séparés par 3 liaisons, il décrit les barrières de rotation existant entre les 2 plans formés par ces 4 atomes. Elle se décrit sous la forme d'un cosinus :

$$U_{\text{torsion}} = k_{\text{torsion}}(1 + \cos(\varpi\phi_{ijkl} - \delta)) \quad (4)$$

ϕ_{ijkl} est l'angle dièdre et k_{torsion} représente la constante d'interaction alors que ϖ et δ représentent la fréquence et la phase respectivement.

1.2.2 Interactions intermoléculaires

Ces potentiels peuvent se décliner sous deux formes, les interactions de van der Waals et les interactions électrostatiques. Ces potentiels agissent sur des atomes qui ne sont pas liés de manière covalente (au-delà du 4^{ème} voisin).

- Les interactions de van der Waals agissent entre atomes très proches. Elles représentent l'addition de trois composantes : l'interaction de Keesom entre deux dipôles permanents, l'interaction attractive de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit, et enfin

l'interaction de London entre deux dipôles induits. L'ensemble de ces interactions est décrite par le potentiel de Lennard-Jones (**Figure 3**), qui représente l'énergie d'interaction entre deux atomes non liés suivant leur distance de séparation. Elle décrit en même temps l'attraction et la répulsion entre particules. Ainsi l'expression prend la forme suivante :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

où r_{ij} est la distance entre les particules (ou atomes) i et j , ϵ_{ij} est la valeur minimum du puits de potentiel et σ_{ij} est la distance interatomique à laquelle le potentiel atteint son minimum. Le terme en puissance 12 est un terme permettant de reproduire la répulsion à très courte portée. Le terme en puissance 6 modélise les interactions attractives correspondant aux interactions de van der Waals. Le potentiel de Lennard-Jones est un potentiel à courte portée.

Pour obtenir les paramètres σ_{ij} et ϵ_{ij} pour deux particules i et j , de nature différente, les règles de combinaison de Berthelot sont généralement appliquées pour σ_{ij} et ϵ_{ij} respectivement :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (6)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad (7)$$

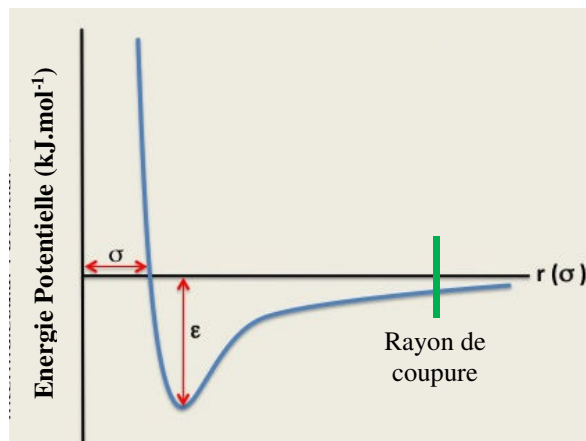


Figure 3 : Schéma représentant l'allure d'un potentiel de Lennard-Jones. σ représente la distance pour laquelle le potentiel est nul. ϵ la valeur du minimum. Le rayon de coupure est représenté en vert.

- Le potentiel électrostatique est un potentiel permettant de prendre en compte les interactions coulombiennes entre deux particules chargées. Les interactions électrostatiques sont décrites par :

$$U_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (8)$$

où q_i est la charge de la particule i , r_{ij} la distance entre les deux particules i et j et ϵ_0 la permittivité du vide. Ce potentiel, qui décroît en $1/r$, est un potentiel à longue portée peu convergent. Différentes méthodes comme la sommation d'Ewald vont permettre d'améliorer la convergence du calcul des interactions électrostatiques. Le potentiel électrostatique est décomposé en deux termes. Le premier, correspondant aux interactions électrostatiques à courte distance, est calculé dans l'espace réel. Le second, correspondant aux interactions à longue portée, est calculé après avoir appliqué une transformation de Fourier dans l'espace réciproque.

Dans ce travail, nous avons utilisé un champ de force AMBER, défini par :

$$\begin{aligned} U(r) = & \sum k_{elongation} (b - b_0)^2 + \sum k_{flexion} (\theta - \theta_0)^2 \\ & + \sum k_{torsion} (1 + \cos(m\Phi - \delta)) \\ & + \sum_{i < j} 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (9)$$

Notons qu'il existe d'autres formes de potentiel.

1.2.3 Equations du mouvement et intégrations numériques

Au cours d'une simulation de type dynamique moléculaire, le temps est discrétisé. Un processus itératif permet de déterminer les positions successives des particules au cours du temps. De nombreuses méthodes d'intégrations numériques existent pour déduire les positions et les vitesses à partir de l'accélération. La méthode la plus couramment utilisée est la méthode de Verlet Vitesse ^[4]. Cette dernière est représentée par les 2 équations suivantes:

⁴ Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98–103.

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (10)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)]\delta t \quad (11)$$

L'algorithme de Verlet-vitesse permet d'obtenir les positions ($\mathbf{x}$) (**Equation 11**), les vitesses ($\mathbf{v}$) (**Equation 12**) et l'accélération, à un même temps t comme représenté sur **Figure 4**. Cette méthode utilise les positions et l'accélération au temps t pour calculer les positions à $(t + \delta t)$. δt est un écart de temps très faible, de l'ordre de la femto-seconde, qui ne nécessite pas de nouvelles intégrations par rapport à t . Elle nécessite par contre de connaître les positions initiales ainsi que les forces qui agissent sur le système. Les positions $\mathbf{x}$ à $(t + \delta t)$ peuvent ainsi être calculées à partir des coordonnées de départ.

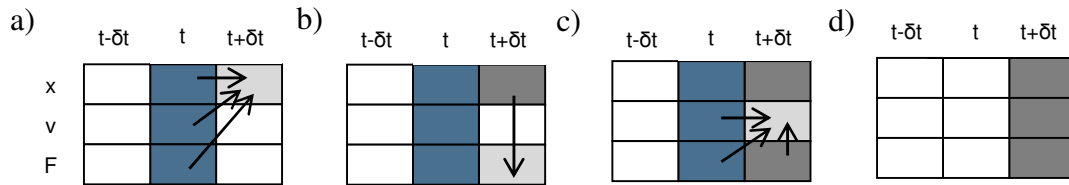


Figure 4 : Méthode d'intégration de Störmer-Verlet vitesse ^[5]

L'algorithme de Verlet-vitesse permet d'avoir un bon compromis entre le temps de calcul et sa précision. Les simulations de type dynamique moléculaire ont été réalisées pour ce travail avec le logiciel DL_CLASSIC version 1.9 du package DLPOLY ^[6].

1.3 Ensembles statistiques

Les simulations de dynamique moléculaire décrivent l'évolution du système au niveau atomique. Toutefois, certaines grandeurs macroscopiques dépendent de l'état thermodynamique du système (T, P). Les différents micro-états possibles d'un système sont

⁵ Allen, M.; Tildesley, D. N. *Y. Ox.* **1989**, 385.

⁶ Todorov, I. T.; Smith, W.; Trachenko, K.; Dove, M. T. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1911–1918.

représentés par un ensemble statistique. Il en existe plusieurs : l'ensemble canonique, micro-canonique, grand canonique et l'ensemble isotherme-isobare. Ces ensembles sont caractérisés par le maintien de certaines grandeurs constantes (par exemple N , V , T , E)

Lors d'une simulation de type dynamique moléculaire, l'ensemble canonique NVT est couramment utilisé pour décrire l'évolution du système. En effet, l'ensemble canonique permet de décrire un système fermé où la température et le volume du système sont gardés constants. Seule la pression peut fluctuer au cours du temps. L'ensemble isobare/isotherme NPT décrit quant à lui un système, également fermé, où le nombre de particules, la pression et la température sont constants. Seuls le volume et le nombre de particules peuvent fluctuer.

Dans ce travail, l'ensemble utilisé est $N\sigma T$ où σ représente le tenseur de contrainte. La température, la pression et le nombre de molécules restent constants. Cet ensemble est similaire à NPT mais il est plus réaliste car il permet d'adapter le volume et la forme au système.

1.4 Mise en place d'une simulation

Les coordonnées initiales de l'ensemble des particules du système correspondent aux données obtenues expérimentalement. Sur la **Figure 5**, un système est représenté (en rouge) entouré de son environnement, les molécules sont représentées par des numéros.

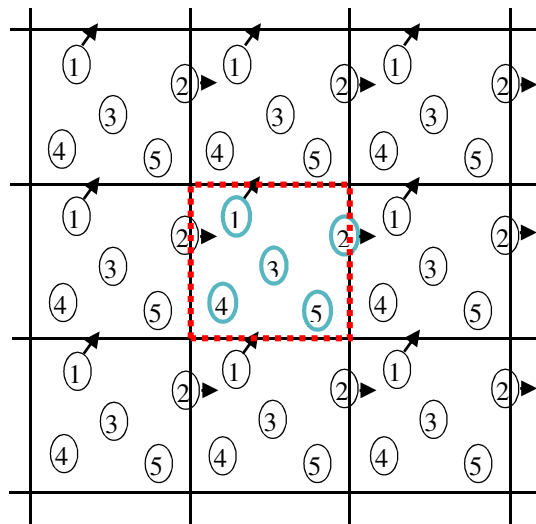


Figure 5 : Un système périodique 2D, en rouge est représenté le système étudié ^[5]

Les flèches représentent le déplacement des molécules en fonction des forces qui s'appliquent dessus, ces forces sont différentes pour chaque molécule. Grâce aux conditions périodiques, qui consistent à placer le système atomique dans un milieu infini en l'entourant d'images de lui-même, on peut ainsi éliminer les effets de bords du système. En effet, une particule qui quitte, par un côté, le système d'étude, la réintégrera par le côté opposé (ainsi la molécule 2 par exemple interagira avec la molécule 1 mais aussi la 5 à l'opposé du système).

2 Protocole

Les phases mésogéniques décrites dans le **Chapitre III** ont fait l'objet de simulation par dynamique moléculaire. Le but de cette partie était de modéliser les arrangements entre clusters à l'échelle moléculaires ainsi que les transitions de phases à l'échelle macroscopique.

Les molécules considérées dans ce travail représentent les trois molécules hybrides LCn (avec n, le nombre de carbones dans l'espaceur, représenté en violet sur la **Figure 6**) étudiées dans le **Chapitre III**. Elles sont constituées d'un cluster de molybdène greffé de 6 ligands organiques, chacun comprenant 3 unités mésogéniques (soit 18 unités mésogéniques par hybride). Les molécules se distinguent par une longueur de chaîne carbonée différente entre le cluster et les unités mésogéniques (= espaceur). La molécule LC3 possède donc une chaîne de 3 carbones comme espaceur, la molécule LC6, 6 carbones et la molécule LC9, 9 carbones.

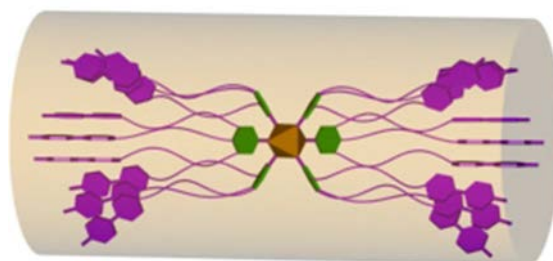


Figure 6 : Représentation du composé $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{LCn})_6]^{2-}$ avec n le nombre de carbones de l'espaceur (n = 3, 6 ou 9 carbones) ; le cœur à cluster est représenté en jaune, les espaceurs et fonctions mésogéniques en violet et les fonctions d'accroche en vert

Ces 3 molécules possèdent des propriétés cristal-liquides différentes et représentent donc une gamme intéressante pour l'étude des clustomésogènes greffés de façon covalente.

Rappelons que :

- le composé LC9 possède une phase cristal-liquide smectique proche du composé LC10^[3] précédemment étudié donc facile à comparer
- le composé LC3 possède une phase cristal-liquide colonnaire et à l'avantage d'être plus petit en nombre d'atomes
- le composé LC6 est un composé intermédiaire.

Ces 3 molécules ont l'avantage de représenter un bon étalonnage pour les composés à cluster. Pour plus de simplicité, la plupart des systèmes utilisés dans ces expériences sont créés dans des systèmes cubiques de l'ordre de 200 Å. Les conditions de simulation ont été inspirées de l'étude expérimentale.

Pour chaque composé étudié, deux configurations structurales ont été testées. Dans une première forme, les branches ont été organisées tout autour du cluster (forme sphérique), aucune organisation n'est donc ainsi privilégiée. La deuxième forme est une forme dite 'en bâtonnet', elle a été pensée pour une organisation des molécules en couches, les branches sont alignées parallèlement pour que les clusters puissent interagir. En effet, expérimentalement les groupements terminaux cyanobiphényles s'organisent de façon à créer des liaisons faibles inter- et intramoléculaires.^[7] Le cluster inorganique, composé d'atomes de molybdène et de brome, ne varie pas car il a été modélisé rigide, les liaisons Mo-O sont également fixées. Les 3 motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6]^{2-}$ et les contre-cations $(n\text{Bu}_4\text{N})^+$ sont décrits à partir du champ de force AMBER^[8] et les charges atomiques sont calculées à partir de calculs quantiques en accord avec le schéma de Mulliken. Les calculs théoriques de densités fonctionnelles sont réalisés à l'aide du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional, version 01.2012).^[9] Le détail des calculs de charges est décrit dans le ESI de la référence [3].

⁷ Molard, Y.; Dorson, F.; Cîrcu, V.; Roisnel, T.; Artzner, F.; Cordier, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3351–3355.

⁸ Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5179–5197.

⁹ te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967; Guerra, C. F.; Snijders, J. G.; Velde, G. te; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.

2.1 Equilibration

Une étape de minimisation d'énergie (dynamique à 0 kelvin) est ensuite réalisée afin d'obtenir une structure à l'équilibre qui servira de condition initiale pour la mise en place de la dynamique. Le pas d'intégration est de 1 femtoseconde. Cette simulation permet d'accéder à une configuration à l'équilibre thermodynamique car seules les interactions entre les atomes sont prises en compte.

2.2 Configuration de départ

Une fois le système équilibré, deux types d'études ont été menées, une en élevant la température et l'autre en refroidissant le système. Nous reportons sur le **Tableau 1** les températures de transitions de phases cristal-liquides expérimentales des clusters hybrides étudiés.

Tableau 1 : Rappel des températures de transitions de phases des composés LC3, LC6 et LC9 en °C

	Température (°C) Transition 1	Température (°C) Transition 2
LC3	68	122
LC6	46	166
LC9	30	160

Transition 1 : Cristal-cristal liquide ; Transition 2 : cristal liquide-I

Tableau 2 : Températures d'études proposées pour les 3 composés à cluster LC3, LC6 et LC9 en °C

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
LC3	50	60	70	80	95	110	120	130	140	150
LC6	30	45	55	80	100	120	140	160	180	190
LC9	20	35	50	65	90	110	125	140	150	170

Dans le cadre du refroidissement, la configuration initiale est isotrope. En effet, 50 motifs à cluster hybrides anioniques et 100 contre-cations ($n\text{Bu}_4\text{N}^+$) ont été insérés aléatoirement.

Dans le cadre de la montée en température, la configuration initiale correspond à une conformation colonnaire de 44 molécules insérées de telle sorte qu'il y ait 11 colonnes de 3 molécules sur la base d'un motif hexagonal, comme on peut le voir sur la **Figure 7**.

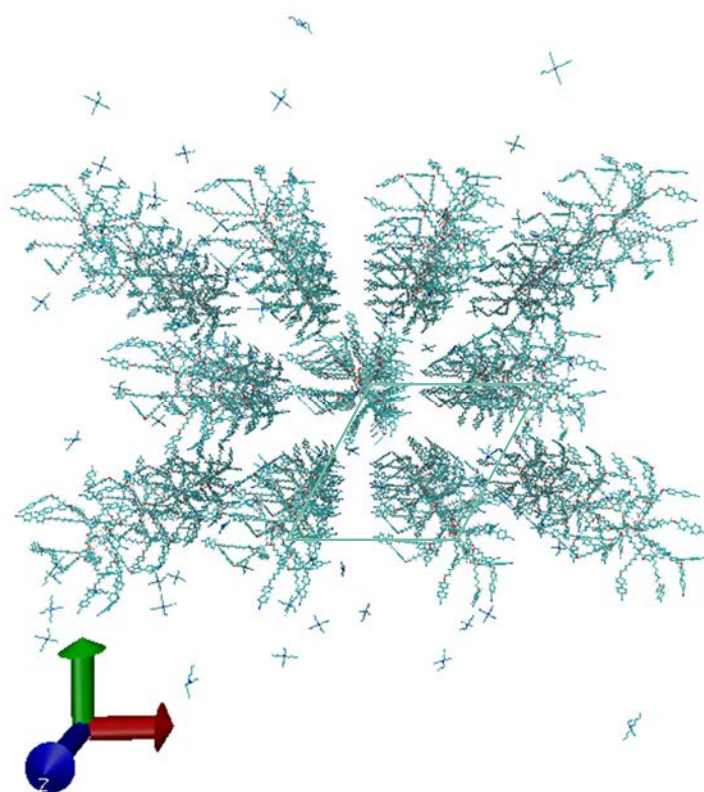


Figure 7 : Illustration de la configuration de départ de 44 motifs $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{Ln})_6]^{2-}$ à cluster Mo_6 en configuration hexagonale (maille élémentaire hexagonale représentée en violet)

3 Résultats et discussion

Les simulations correspondant à une augmentation de la température ont été réalisées sur les clusters LC3 et LC6. Les simulations pour le LC3 ont été modélisées à T1, T2, T3, et T4 (températures définies dans le **Tableau 2**).

Nous reportons, sur la **Figure 8**, l'énergie de configuration du système (comprenant les liaisons de van der Waals, électrostatique et intramoléculaire...) en fonction du temps.

L'évolution de l'énergie du système en fonction du temps montre que celle-ci tend à converger vers une valeur constante. Malgré cette convergence, les simulations réalisées sur plusieurs nanosecondes (ns) n'ont pu aboutir à une réelle stabilisation du système. N'ayant pu aboutir à un système stabilisé (peu coûteux en énergie) on peut penser que le système n'a pas abouti à une configuration minimale de départ.

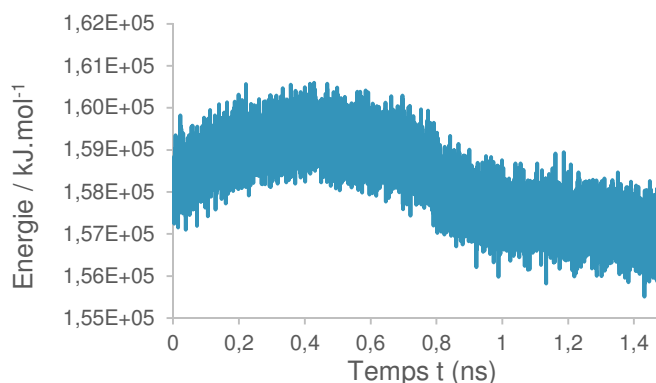


Figure 8 : Courbe d'énergie de configuration en fonction du temps (t) du composé LC3 au temps T4

La **Figure 9** présente des profils de densité, indiquant le nombre de molécules de molybdène par rapport à leur localisation dans le système suivant les axes x, y ou z, avec une origine au centre du système. Dans les profils à T1, les molécules sont organisées selon un ordre prédéfini en configuration de départ. A T4, on remarque que l'ordre a complètement disparu alors que la température correspond à un système possédant une organisation cristal-liquide donc ordonnée. Si on regarde l'ensemble du système, on remarque une agrégation de toutes les molécules sans organisation particulière (la densité selon la direction X à T4 montre une accumulation des molybdènes sur la moitié du système alors que les densités selon les directions Y et Z présentent un équilibre autour de 2 ou 3 molybdènes).

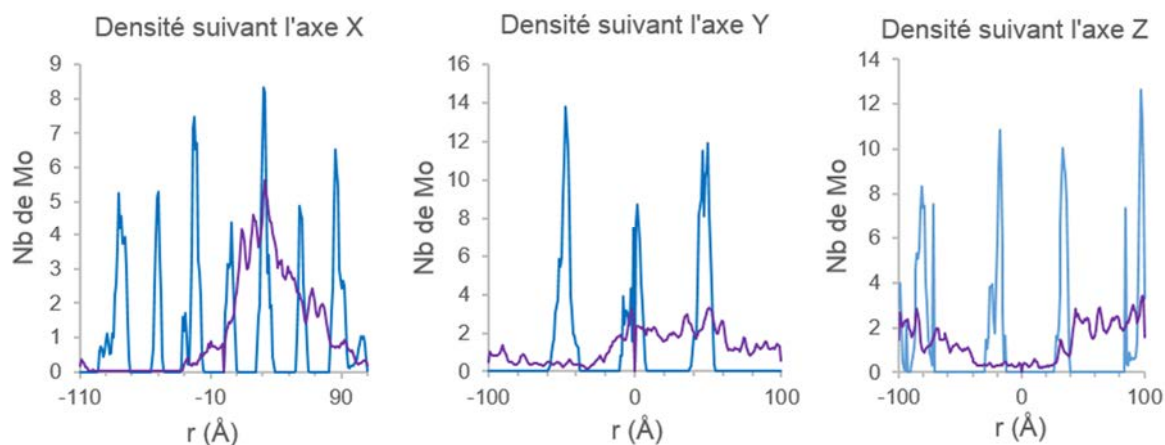


Figure 9 : Profils de densité des molybdènes (Mo) du composé LC3 selon X, Y et Z à une température de T1 (bleu) et une température de T4 (violet)

La **Figure 10** représente les illustrations du système à l'état initial puis les états finaux du composé LC6, à T1 puis à T4. A T1, au bout de 1 ns, les molécules se sont repliées sur elles-mêmes mais sont restées majoritairement isolées les unes des autres. A la température T4, on ne peut distinguer les molécules séparément, elles se sont agrégées mais sans organisation spécifique.

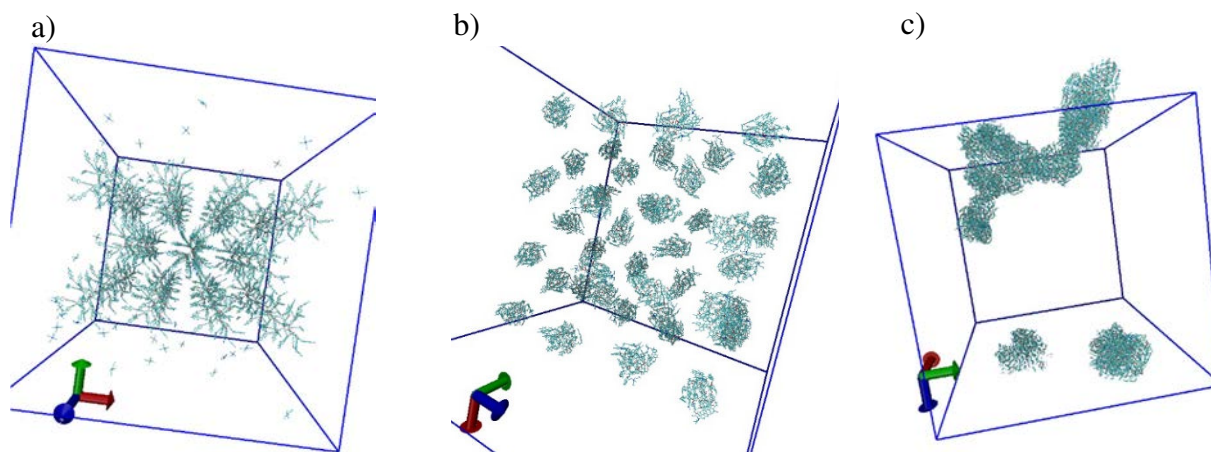


Figure 10 : Illustrations du composé LC6 a) à l'état initial, b) à T1 (1 ns) puis c) à T4 (3 ns)

En ce qui concerne l'étude de la descente en température des clusters hybrides LC3 ou LC6, les résultats ne montrent aucune organisation spécifique dans les gammes de températures expérimentales des phases cristal liquides. Les expériences en laboratoire et les analyses sur les composés montrent une organisation en couche (LC6) ou en disque (LC3) des cœurs à cluster, ainsi qu'une interdigitation des fonctions terminales des ligands. En effet, on peut voir sur la **Figure 11** une représentation d'empilement de couches (vertes et violettes), qui se confondent au niveau des fonctions cyanobiphenyls. Dans notre modèle, les clusters, dans une configuration initiale aléatoire, sont trop éloignés les uns des autres pour former des interactions intermoléculaires, même après les premières nanosecondes de calcul. On remarque qu'ils vont préférer, dans un premier temps, adopter une conformation privilégiant les interactions intramoléculaires plutôt que intermoléculaires. Il en va de même pour les groupements cyanobiphenyls puisque le cluster se replie sur lui-même avant de s'agréger aux autres clusters.

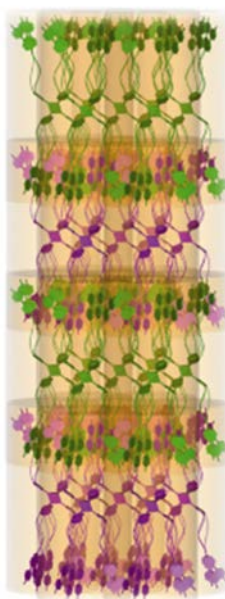


Figure 11 : Composés à cluster hybrides organisés en couche avec une organisation smectique (couche paire : violette et couche impaire : verte)

Comme le montre la **Figure 12**, les différentes courbes d'énergie de conformation convergent de plus en plus précisément en fonction du temps. A T10 on peut voir une énergie de configuration allant de $2,24.10^5$ à $2,18.10^5$ kJ.mol⁻¹ après 5 ns. Après un passage de $2,04.10^5$ à $1,98.10^5$ kJ.mol⁻¹ à T7, l'énergie paraît finalement se stabiliser autour de $1,81.10^5$ kJ.mol⁻¹ à T1 après plusieurs ns. En additionnant tous les temps de calcul, on peut penser qu'il est

nécessaire pour ces simulations de prendre en compte un temps de réorganisation d'au moins 13 nanosecondes.

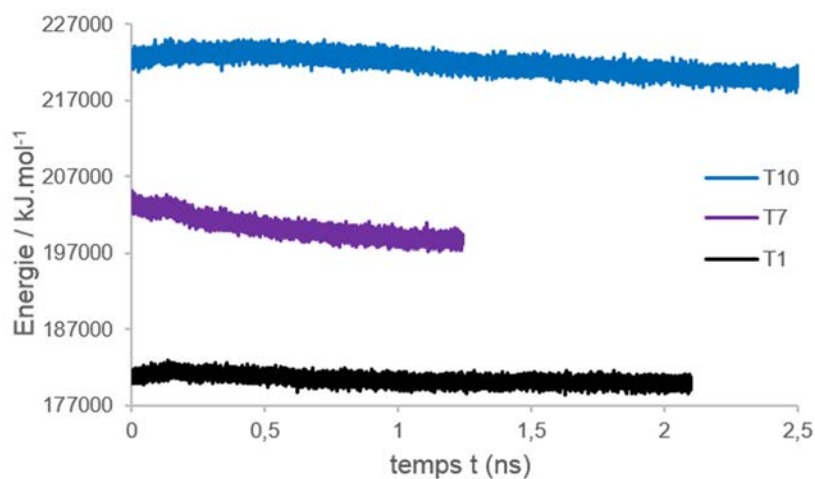


Figure 12 : Courbes d'énergie de conformation en fonction du temps (t) dans une étude de refroidissement du système de LC3 à T10 (bleu), à T7 (vert) et à T1 (violet)

Les profils de densités sont calculés à partir des configurations finales pour le composé LC3 à la température T10 (après 5 ns) puis à T7 (après 1,327 ns) et enfin à T1 (après 5 ns). La **Figure 13** présente ces différents profils de densité. On peut remarquer un degré de désordre élevé à T10 (courbe bleu). Les courbes violettes et noires représentent les simulations à un temps T4 et T1, mais elles ne présentent pas d'organisation visible.

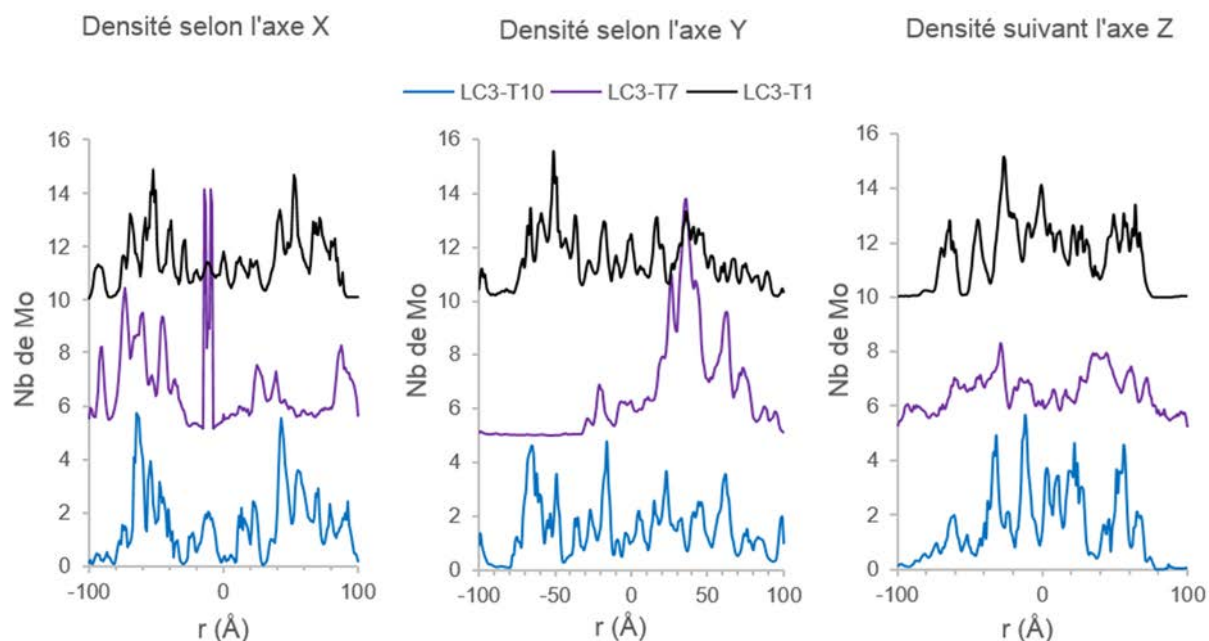


Figure 13 : Les profils de densité selon X, Y et Z pour le composé LC3 à T10 (bleu), T7 (violet) et T1 (noir)

Les études en refroidissement de température, malgré un état initial ordonné, montre une agrégation des composés à clusters sans organisation particulière. En vérifiant les courbes d'énergie de conformation, il apparaît que le système a besoin de beaucoup plus de temps de simulation pour se stabiliser.

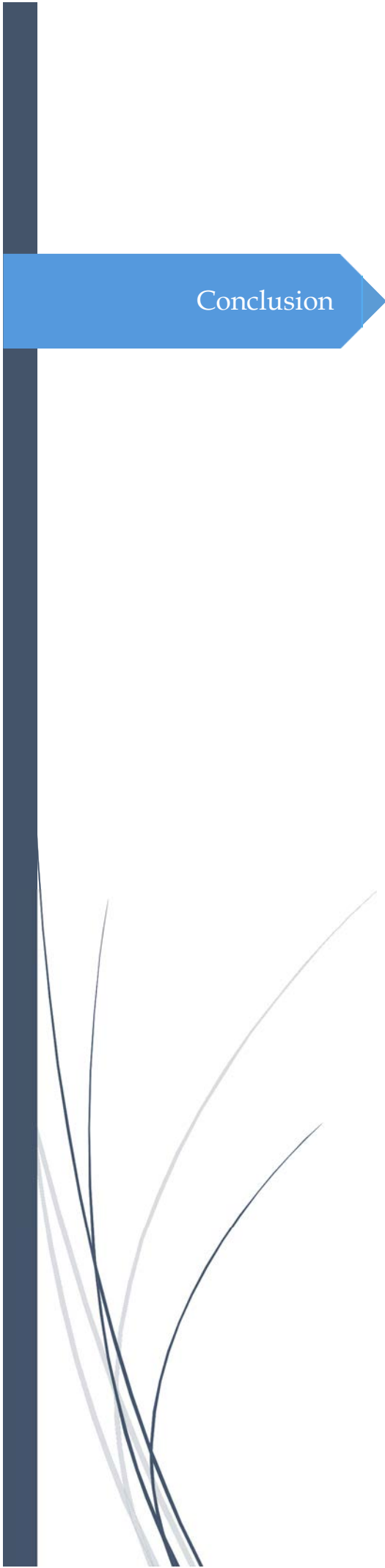
4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons entrepris la modélisation moléculaire de trois types de clustomésogènes : LC3, LC6 et LC9. Pour cela nous avons utilisé le champ de force tout atomes AMBER. L'objectif de cette partie consistait dans un premier temps à comprendre les mécanismes microscopiques pilotant les transitions de phases en température et dans un deuxième temps d'évaluer les possibilités de prédire ces mêmes transitions dans l'objectif d'effectuer du « design moléculaire ». Afin de capturer les transitions de phase isotrope/cristalline, deux protocoles ont été mis en place : un processus où la température est abaissée à partir d'une phase isotrope et parallèlement un processus où la température est augmentée à partir d'une configuration nématique.

Quel que soit le protocole utilisé, la transition de phase isotrope/cristal-liquide n'a jamais pu être capturée. En effet, le champ de force tout atome AMBER n'a pas permis un échantillonnage suffisant des échelles de temps et d'espace.

En perspective, nous envisageons de mettre en place un champ atome unifié (UA de l'anglais United Atoms) ou un ensemble d'atomes serait représenté par une particule unique. Ainsi les groupements CH_3 , CH_2 et CH seraient modélisés par une particule UA. Nous envisageons dans un premier temps de développer un champ de force UA spécifique au groupement O-CB (il n'existe pas, à ce jour, de modèle UA pour ce type de composé). L'affinement des paramètres se fera sur le modèle 5-OCB. La transférabilité du champ de force sera ensuite testée sur le cristal liquide 10-OCB. Nous passerons dans un second temps à la modélisation des trois composés étudiés dans ce travail. Cette approche UA devrait permettre de mieux échantillonner l'espace des phases c'est à dire les échelles de temps et d'espace. Dans le cas contraire, nous envisagerons une approche « gros grains » où les cycles benzéniques et les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ seront modélisés par le biais de particules mésoscopiques.

L'étude menée durant ce travail a permis de mettre au point une méthodologie pertinente de modélisation des transitions de phases de cristaux liquides de type clustomésogène. Par ailleurs, cette étude a mis en lumière les limites de la simulation atomistique et nous a permis d'envisager les approches UA et gros-grain.

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow-shaped banner points to the right from this bar, containing the word 'Conclusion'. In the bottom left corner, there are several thin, curved, light blue lines that sweep upwards and to the right.

Conclusion

Conclusion générale

Aurore Gandubert
UNIVERSITE DE RENNES 1

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons vu l'intérêt des clusters à métaux de transition, en particulier les clusters octaédriques de rhénium et de molybdène en tant que luminophores pour l'élaboration de briques moléculaires. Ils comportent de nombreux avantages sur leurs homologues luminescents dans l'IR et proche IR : coût peu élevé, toxicité moindre, facilité de fabrication et absence de signe de photoblanchiment. L'étude de nouveaux matériaux avec un cœur à cluster de métaux de transition est très intéressante pour des applications optiques.

Dans ce cadre, le travail de cette thèse a consisté à 1) élaborer et caractériser une nouvelle brique moléculaire à cluster de rhénium et 2) étudier expérimentalement et théoriquement l'auto-assemblage de briques fonctionnelles à cluster Mo_6 pour former des cristaux liquides.

Le premier chapitre est consacré au composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{a}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, isolé et caractérisé structuralement. Le motif à cluster $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{a}_6]^{4-}$ est luminescent aussi bien à l'état solide qu'en solution dans l'acétonitrile. Le composé est caractérisé par une large fenêtre d'émission dans le rouge-proche infrarouge avec un maximum à 680 nm à l'état solide et déplacé vers le rouge à 690 nm dans l'acétonitrile. Le potentiel d'oxydation du système $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{a}_6]^{4-}/[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{a}_6]^{3-}$ a été mesuré à 0.321 V (vs ECS), résultats comparables et du même ordre de grandeur que le potentiel du système $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})^{a}_6]^{4-}/[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})^{a}_6]^{3-}$. La structure électronique du composé à cluster a été calculée par calcul DFT. Les propriétés électrochimiques et structurales ont donc pu être analysées sous un angle théorique montrant la nature covalente de la liaison Re- N_3 et la possibilité d'oxyder $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{a}_6]^{4-}$ à de faibles potentiels. Ce travail constitue la première étape avant l'utilisation de ce composé comme précurseur de briques moléculaires pour l'élaboration de nanomatériaux hybrides.

La seconde partie est consacrée à l'étude de clustomésogènes. La stratégie d'étude de ces matériaux hybrides, présentés dans ce manuscrit, est basée sur les travaux de I. Saez et J. Goodby de l'Université de York (UK). La densité en mésogènes a été contrôlée en modulant la taille de l'espaceur aliphatique reliant les mésogènes au cœur métallique. Ce travail présente la synthèse et l'étude de trois clustomésogènes : LC3 possédant une chaîne aliphatique de 3 carbones entre le cœur $\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}^{2-}$ et les unités mésogéniques sous la forme de cyanobiphényles,

LC6 possédant des chaînes de 6 carbones et LC9 possédant des chaînes de 9 carbones. Le composé LC3, caractérisé par une chaîne courte, est le premier exemple de clustomésogène discotique obtenu de façon covalente. Pour LC9, la longue chaîne alkyle comme espaceur permet un découplage total entre les mouvements des mésogènes et le corps rigide qui ainsi n'influence pas significativement les propriétés mésomorphes de l'hybride. Le composé LC9 possède donc une organisation smectique. Le composé LC6 présente une organisation intermédiaire. Les études de luminescence, réalisées à différentes températures, montrent que les hybrides possèdent le même profil d'émission avec une large émission de 550 à 900 nm et un maximum à 680 nm. Pour les composés LC6 et LC9, qui s'auto-organisent en couches au chauffage, la transition cristal-liquide à isotrope peut être suivie par l'étude de la décroissance de l'intensité de la photoluminescence. Comme prévu, les propriétés de luminescence du cluster sont maintenues et ne présentent pas de signe de photoblanchiment. Les mesures de rendement quantique absolu donnent des valeurs de 19% pour le LC3 et 26% pour le LC6, ce qui est cohérent avec les valeurs du cluster précurseur (20%).

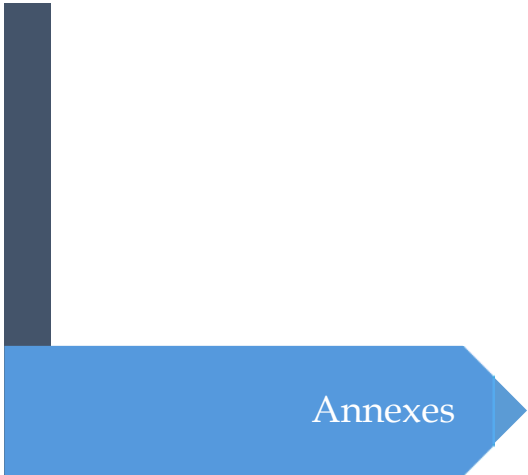
La troisième partie est consacrée à une étude de simulation par dynamique moléculaire des clustomésogènes étudiés dans la seconde partie. Nous avons entrepris la modélisation moléculaire des trois types de clustomésogènes : LC3, LC6 et LC9. Pour cela nous avons utilisé le champ de force tout atomes AMBER. L'objectif de cette partie consistait dans un premier temps à comprendre les mécanismes microscopiques pilotant les transitions de phases en température et dans un deuxième temps à évaluer les possibilités de prédire ces mêmes transitions dans l'objectif d'effectuer du « design moléculaire ». Afin de capturer les transitions de phase isotrope/cristal-liquide, deux protocoles ont été mis en place : un processus où la température est abaissée à partir d'une phase isotrope et parallèlement, un processus où la température est augmentée à partir d'une configuration nématique.

- **Perspectives**

Après l'étude de ses propriétés photo-catalytiques, le composé à cluster $\text{K}_4\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{N}_3)^{3-}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pourra être immobilisé sur des surface tel l'oxyde de graphène dans le but d'obtenir des nanocomposites photo-actifs comme reporté pour le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{N}_3)^{3-}_6]^{2-}$. L'étude des propriétés de photocatalyse et le greffage sur graphène seront effectués en collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille.

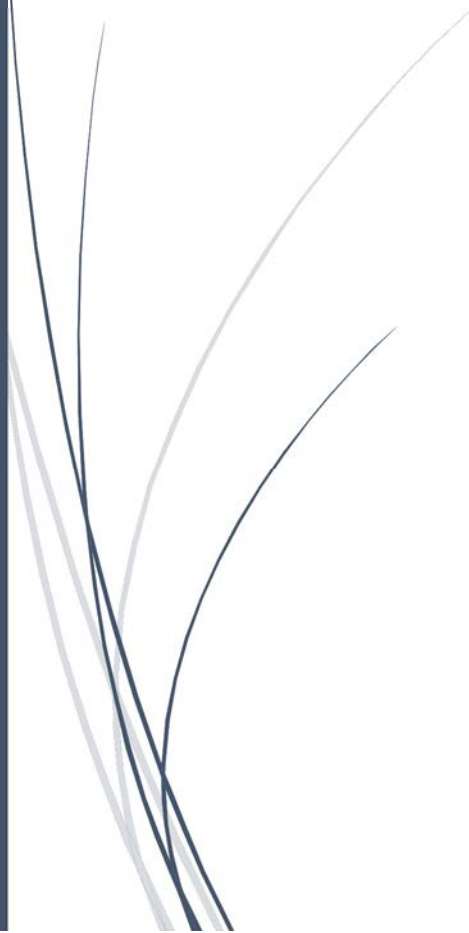
Ce travail de thèse explore les différentes possibilités, offertes par les clusters à métaux de transition luminescents, dans le design de matériaux hybrides auto-assemblés. Malgré leur nature isotropique, les clusters octaédriques peuvent être impliqués dans la formation de composés hybrides anisotropes une fois qu'ils sont modifiés de façon covalente avec des ligands appropriés. Ces études montrent la voie à de nouvelles perspectives dans le développement de nouveaux matériaux hybrides anisotropes contenant des clusters métalliques. Cette étude est un travail préliminaire qui permettra maintenant le développement de clustomésogènes de structures contrôlées en fonction des applications visées.

En ce qui concerne l'étude par dynamique moléculaire, nous envisageons de mettre en place en champ atomes unifiés (UA de l'anglais United Atoms) ou un ensemble d'atomes serait représenté par une particule unique. Ainsi les groupements CH_3 , CH_2 et CH seraient modélisés par une particule UA. Nous envisageons dans un premier temps de développer un champ de force UA spécifique au groupement O-CB (il n'existe pas, à ce jour, de modèle UA pour ce type de composé). L'affinement des paramètres se fera sur le modèle 5-OCB. La transférabilité du champ de force sera ensuite testée sur le cristal liquide 10-OCB. Nous passerons dans un second temps à la modélisation des trois composés étudiés dans ce travail. Cette approche UA devrait permettre de mieux échantillonner l'espace des phases c'est à dire les échelles de temps et d'espace. Dans le cas contraire, nous envisagerons une approche « gros grains » ou les cycles benzéniques et les groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ seront modélisés par le biais de particules mésoscopiques.

A dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A blue arrow points to the right from this bar, containing the word 'Annexes' in white text.

Annexes

Section expérimentale

Several thin, curved lines in shades of blue and grey originate from the bottom left corner and sweep upwards and to the right, creating a sense of movement.

Aurore Gandubert
UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Table des matières

1	Section expérimentale du Chapitre III	188
1.1	Synthèse du composé 1Cn.....	189
1.2	Synthèse du composé 2Cn.....	189
1.3	Synthèse de l'acide HLn.....	190
1.4	Synthèse du composé (nBu ₄ N) ₂ Mo ₆ Br ₈ (Ln) ₆ - LCn.....	191
2	Section expérimentale Chapitre IV	192
2.1	Les liaisons harmoniques (414)	192
2.2	Les liaisons avec distances contraintes (288).....	193
2.3	Les angles	193

1 Section expérimentale du Chapitre III

Techniques expérimentales. Les analyses RMN sont enregistrées sur une RMN Bruker Avance 400P ou une Bruker Avance 300P. Tous les signaux sont référencés par rapport au signal du méthyl du TMS à $\delta = 0$ ppm. Les spectres IR sont enregistrés à l'état solide avec un spectromètre Varian 640-IR FT-IR. Les mesures absorption UV–Vis sont effectuées sur un spectromètre Cary 5000 UV-Vis-NIR. Les analyses élémentaires sont effectuées au CRMPO avec un Microanalyseur Flash EA1112 CHNS/O Thermo Electron. La microscopie optique polarisée et les mesures de luminescence dépendantes de la température sont réalisées avec un microscope polarisé Nikon 80i équipé d'une plaque chauffante Linkam LTS420, d'une source d'irradiation Nikon Intensilight, d'une caméra digitale Nikon DS-FI2 et d'un photodétecteur Ocean Optics QE6500 connecté par une fibre optique. Deux filtres optiques sont utilisés pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation : soit avec une bande passante de 330-380 nm ou une bande passante 380-420 nm. Les mesures de DSC sont réalisées à 10 K.min⁻¹, sauf mention contraire, avec une DSC 200 F3 Maia NETSCH. La diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) est collectée avec un détecteur Mar345 Image-Plate (Maresearch) montée sur une anode tournante, un générateur de rayons X FR591 (Bruker-AXS) opérant à 50 kV et 50 mA avec une radiation au Cuivre K α ($\lambda = 1.541$ Å). La distance de l'échantillon au détecteur est calibrée en utilisant le sel d'argent béhénate. Le diffractogramme RX est enregistré sur une

gamme d'espace $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ de 0.05 à 3.1 Å⁻¹ ou 0.03 – 1.6 Å⁻¹, où θ est l'angle de diffraction. Les expériences sont effectuées grâce au système décrit et fournissent des mesures de distances précises entre 210 Å et 2 Å. Le temps d'acquisition allait de 1 à 3 heures, suivant le composé. L'échantillon est inséré dans un capillaire très fin en verre Lindemanm (diamètre 1.0 ± 0.1 mm et épaisseur de 15 µm; GLAS, Muller, Berlin, Germany) et placé dans un four pour des études thermotropiques. Les intensités de diffusion en fonction du vecteur d'onde radiale ont été déterminées par intégration circulaire.

Les composés de départ sont achetés sur Acros, Alfa Aesar et Sigma-Aldrich, et utilisés sans autre purification.

1.1 Synthèse du composé 1Cn

Le composé commercial 4-hydroxybiphenyl-4-carbonitrile (1 eq, 41 mmol, 8.0 g) est dissous avec 2 eq. de K₂CO₃ dans du butan-2-one, le produit commercial 1, n-dibromoalcane (3 eq.) est ensuite ajouté. La solution est agitée à reflux pendant 12h sous azote. Le produit est ensuite extrait au CH₂Cl₂ puis lavé à l'eau distillée. Le solvant est évaporé puis le produit purifié par colonne de silice (CH₂Cl₂/pentane 6:4). Le produit est séché sous vide à 70°C pour obtenir le composé **1Cn** sous la forme d'un solide cristallin avec un rendement de 70%.

1C3: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.35 (q, J=5.9 Hz, -CH₂-, 2H), 3.63 (t, J=6.3 Hz, -CH₂-Br, 2H), 4.17 (t, J=5.7 Hz, -CH₂-O, 2H), 7.01 (d, J=7.8 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.53 (d, J=7.6 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.66 (m, -CH_{ar1}, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 29.85 (-CH₂-), 32.22 (-CH₂-Br), 65.41 (-CH₂-O), 110.14 (C_{ar1}-CN), 115.08 (-CH_{ar2}-CO, 2C), 119.03 (-CN), 127.08 (-CH_{ar1}, 2C), 128.36 (-CH_{ar2}, 2C), 131.72 (-C_{qu ar1}), 132.53 (-CH_{ar1}-C-CN, 2C), 145.11 (-C_{qu ar2}), 159.27 (-C_{ar2}-O).

1C6: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.53 (m, -(CH₂)₂-, 4H), 1.87 (m, -CH₂-CH₂-X, 4H), 3.43 (t, J=6.7 Hz, -CH₂-Br, 2H), 4.02 (t, J=6.3 Hz, -CH₂-O, 2H), 6.98 (d, J=7.8 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.52 (d, J=7.8 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.66 (m, -CH_{ar1}, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 25.23, 27.85, 28.99, 32.60 (-CH₂-, 4C), 33.73 (-CH₂-Br), 67.83 (-CH₂-O), 110.00 (-C_{ar1}-CN), 115.02 (-CH_{ar2}-CO, 2C), 119.04 (-CN), 127.01 (-CH_{ar1}, 2C), 128.27 (-CH_{ar2}, 2C), 131.28 (-C_{qu ar1}), 132.50 (-CH_{ar1}-C-CN, 2C), 145.17 (-C_{qu ar2}), 159.64 (-C_{ar2}-O). ESI-MS expérimentale : [M+H]⁺ = 358.0804 a.m.u (théorique m/z = 358.08065). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 63.81; H, 5.67; N, 4.00 %. C₁₉H₂₀NOBr théorique : C, 63.70; H, 5.63; N, 3.91 %.

1C9: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.35-1.49 (m, -(CH₂)₅-, 10H), 1.84 (m, -CH₂-CH₂-X, 4H), 3.41 (t, J=6.8 Hz, -CH₂-Br, 2H), 4.01 (t, J=6.5 Hz, -CH₂-O, 2H), 6.99 (d, J=8.8 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.52 (d, J=8.8 Hz, -CH_{ar2}, 2H), 7.66 (m, -CH_{ar1}, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 25.96, 28.10, 28.64, 29.16, 29.21, 29.30, 32.76 (-CH₂-, 7C), 33.98 (-CH₂-Br), 68.09 (-CH₂-O), 110.00 (-C_{ar1}-CN), 115.02 (-CH_{ar2}-CO, 2C), 119.07 (-CN), 127.03 (-CH_{ar1}, 2C), 128.28 (-CH_{ar2}, 2C), 131.28 (-C_{qu ar1}), 132.52 (-CH_{ar1}-C-CN, 2C), 145.24 (-C_{qu ar2}), 159.75 (-C_{ar2}-O). ESI-MS expérimentale : [M+Na]⁺ = 422.1095 a.m.u (théorique m/z = 422.10955). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 66.54; H, 6.54; N, 3.56 %. C₂₂H₂₆NOBr théorique : C, 66.00; H, 6.55; N, 3.50 %.

1.2 Synthèse du composé 2Cn

Le composé **1Cn** (3,3 eq.), le K₂CO₃ (5 eq.) ainsi que le composé commercial méthyl 3,4,5-trihydroxybenzoate (1 eq, 1.6 mmol, 0.30 g) sont pesés dans un ballon puis placés sous atmosphère inerte. Le mélange est ensuite dissous dans du butan-2-one (100 ml). Le mélange

est agité à reflux, toujours sous argon, pendant 48h. Après l'addition d'eau distillée (150 ml), le produit est extrait avec du CH₂Cl₂ (4x50 ml). La phase organique est lavée à l'eau distillée (3x50 ml), séchée par MgSO₄ anhydre puis filtrée. Après évaporation du solvant le produit est séché sous vide à 60°C pendant 12h. On obtient ainsi le composé **2Cn** sous la forme d'un solide blanc (80%).

2C3: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 2.20 (q⁵, J=6,0 Hz, -CH₂-, 2H), 2.28 (q⁵, J=6,0 Hz, -CH₂-, 4H), 3.87 (s, -CH₃, 3H), 4.17 (t, J=6,0, -CH₂-O, 4H), 4.23 (q⁴, J=6,0 Hz, -CH₂-O, 8H), 6.95 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.33 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.47 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.62 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 29.21, 30.19 (-CH₂-, 3C), 52.22 (-CH₃), 64.39, 64.72, 65.58, 68.88, 69.74 (-CH₂-O, 6C), 108.17 (-CH_{ar3}, 2C), 110.17 (-C_{ar1}-CN, 3C), 115.01, 115.04, 115.32 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 118.94, 118.98 (-CN, 3C), 125.33 (-C_{ar3}-COOMe), 126.94, 127.02 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.25, 128.32 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.37, 131.59 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 132.54 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 141.68 (-C_{ar3}-O'), 144.95, 145.03 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 152.47 (-C_{ar3}-O, 2C), 159.37, 159.60 (-C_{ar2}-O, 3C), 166.57 (-COO-Me). ESI-MS expérimentale : [M+Na]⁺ = 912.3255 a.m.u (théorique m/z = 912.32554). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 75.28; H, 5.30; N, 4.65 %. C₅₆H₄₇N₃O₈, 0.2H₂O théorique : C, 75.27; H, 5.35; N, 4.70 %.

2C6: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 1.58 (m, -CH₂-, 12H), 1.85 (m, -CH₂-CH₂-O, 12H), 3.90 (s, -CH₃, 3H), 4.02 (m, -CH₂-O, 12H), 6.97 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.29 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.50 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.64 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 25.79, 25.84, 25.88, 29.16, 29.19, 29.23, 30.19 (-CH₂-, 12C), 52.13 (-CH₃), 67.92, 68.00, 68.94 (-CH₂-O, 5C), 73.21 (-C'H₂-O-Ar₃), 107.98 (-CH_{ar3}, 2C), 110.04 (-C_{ar1}-CN, 3C), 114.99, 115.02 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 119.00, 119.03, (-CN, 3C), 124.82 (-C_{ar3}-COOMe), 126.96, 127.00 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.25, 128.27 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.23, 131.52 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 132.52 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 142.15 (-C_{ar3}-O'), 145.09, 145.15 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 152.71 (-C_{ar3}-O, 2C), 159.67 (-C_{ar2}-O, 3C), 166.80 (-COO-Me). ESI-MS expérimentale : [M+Na]⁺ = 1038.4664 a.m.u (théorique m/z = 1038.46639). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 76.03; H, 6.23; N, 4.04 %. C₆₅H₆₅N₃O₈, 0.5H₂O théorique : C, 76.15; H, 6.49; N, 4.10 %.

2C9: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 1.35-1.55 (m, -CH₂-, 30H), 1.81 (m, -CH₂-CH₂-O, 12H), 3.87 (s, -CH₃, 3H), 4.00 (m, -CH₂-O, 12H), 6.98 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.27 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.53 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.66 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, δ): 26.56, 26.60, 29.77, 29.80, 29.87, 29.89, 29.98, 30.03, 30.08, 30.17, 30.88 (-CH₂-, 21C), 52.50 (-CH₃), 68.71, 69.61 (-CH₂-O, 5C), 73.91 (-C'H₂-O-C_{ar3}), 108.17 (-CH_{ar3}, 2C), 110.58, (-C_{ar1}-CN, 3C), 115.50, 115.54 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 119.54, 119.60 (-CN, 3C), 125.39 (-C_{ar3}-COOMe), 127.46, 127.47 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.80 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.62 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 133.09 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 142.71 (-C_{ar3}-O'), 145.56, 145.60 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 153.42 (-C_{ar3}-O, 2C), 160.42 (-C_{ar2}-O, 3C), 167.18 (-COO-Me). ESI-MS expérimentale : [M+Na]⁺ = 1164.6074 a.m.u (théorique m/z = 1164.60724). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 77.44; H, 7.24; N, 3.69%. C₇₄H₈₃N₃O₈, 0.3H₂O théorique : C, 77.43; H, 7.34; N, 3.66 %.

1.3 Synthèse de l'acide HLn

Une solution de KOH (2.5 eq) dans de l'eau distillée (1 ml) est additionnée à une solution de 2Cn (1 eq, 1.3 mmol) dissoute dans 100 ml de THF/EtOH (1:1). La solution est agitée pendant 4h à reflux, le solvant est ensuite évaporé au Rotavapeur®. Un mélange eau distillée : THF (1:1) est ensuite ajouté dans le but de dissoudre le carboxylate. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré HCl sont ajoutées jusqu'à obtenir une solution à pH 1, la solution est mélangée pendant 1h. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane (*3) puis lavé à l'eau distillée (*3). Le composé est séché sur MgSO₄ anhydre, le solvant est ensuite évaporé. Le produit désiré est purifié par colonne chromatographique sur silice (solvant CH₂Cl₂) puis séché sous vide. Le produit HLn est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

HL3: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 2.19 (-CH₂-, 2H), 2.29 (m, -CH₂-, 4H), 4.22 (m, -CH₂-O, 12H), 6.97 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.33 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.50 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.63 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, δ): 29.82 (-CH₂-, 2C), 30.79 (-C'H₂-), 65.09, 65.37, 66.27, 70.43 (-CH₂-O, 6C), 109.21 (-CH_{ar3}, 2C), 110.70 (-C_{ar1}-CN, 3C), 115.57 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 119.49 (-CN, 3C), 124.67 (-C_{ar3}-COOH), 127.44, 127.51, 127.60 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.81, 128.86 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.83 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 132.01, 133.12 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 143.20 (-C_{ar3}-O'), 145.43, 145.49 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 153.22 (-C_{ar3}-O, 2C), 160.08, 160.25 (-C_{ar2}-O, 3C), 171.21 (-COOH). ESI-MS expérimentale : [M-H]⁻ = 874.3161 a.m.u (théorique m/z = 874.31339). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 74.68; H, 5.21; N, 4.54%. C₅₅H₄₅N₃O₈, 0.5H₂O théorique : C, 75.64; H, 5.24; N, 4.75 %.

HL6: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 1.57 (m, -(CH₂)₂-, 12H), 1.83 (m, -CH₂-CH₂-O, 12H), 4.02 (m, -CH₂-O, 12H), 6.96 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.32 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.52 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.65 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, δ): 26.38, 26.48, 29.79, 29.85, 30.85 (-CH₂-, 12C), 66.25, 68.65, 69.67 (-CH₂-O, 5C), 73.91 (-C'H₂-O-Ar₃), 109.68 (-CH_{ar3}, 2C), 110.68 (-C_{ar1}-CN, 3C), 115.58, 115.61 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 119.56 (-CN, 3C), 124.27 (-C_{ar3}-COOH), 127.51, 127.53 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.86

(-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.75, 131.78 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 133.14 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 143.59 (-C_{ar3}-O'), 145.62, 145.66 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 153.51 (-C_{ar3}-O, 2C), 160.43 (-C_{ar2}-O, 3C), 170.72 (-COOH). ESI-MS expérimentale : [M+H]⁺ = 1000.4543 a.m.u (théorique m/z = 1000.45424). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 76.11; H, 6.29; N, 4.06%. C₆₄H₆₃N₃O₈, 0.4H₂O théorique: C, 76.15; H, 6.37; N, 4.16 %.

HL9: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 1.35-1.55 (m, -(CH₂)₂-, 30H), 1.80 (m, -CH₂-CH₂-O, 12H), 4.00 (m, -CH₂-O, 12H), 6.96 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.30 (s, -CH_{ar3}, 2H), 7.52 (m, -CH_{ar2}, 6H), 7.66 (m, -CH_{ar1}, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, δ): 26.58, 26.63, 29.81, 29.84, 29.88, 29.90, 30.00, 30.04, 30.09, 30.19, 30.92 (-CH₂-, 21C), 68.77, 69.73 (-CH₂-O, 5C), 74.01 (-C'_{H2}-O-Ar₃), 108.86 (-CH_{ar3}, 2C), 110.63 (-C_{ar1}-CN, 3C), 115.57 (-CH_{ar2}-CO, 6C), 119.56 (-CN, 3C), 124.11 (-C_{ar3}-COOH), 127.53 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 6C), 128.84 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 6C), 131.71 (-C_{ar2}-Ar₁, 3C), 133.13 (-CH_{ar1}-C-CN, 6C), 143.49 (-C_{ar3}-O'), 145.67 (-C_{ar1}-Ar₂, 3C), 153.51 (-C_{ar3}-O, 2C), 160.45 (-C_{ar2}-O, 3C), 169.72 (-COOH). ESI-MS expérimentale : [M+H]⁺ = 1126.5959 a.m.u (théorique m/z = 1126.59509). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 77.37; H, 7.23; N, 3.68%. C₇₃H₈₁N₃O₈ théorique : C, 77.39; H, 7.25; N, 3.71 %.

1.4 Synthèse du composé (nBu₄N)₂Mo₆Br₈(Ln)₆ - LCn

15eq de l'acide **HLn** sont dissous dans 10 ml de THF sec. Ce mélange est ensuite ajouté goutte à goutte au composé à cluster (nBu₄N)₂Mo₆Br₈F₆ (1 eq, 0.01 mmol, 20 mg) dans 10 ml de THF sec (le composé n'est pas soluble). La solution est agitée et chauffée jusqu'à évaporation du solvant. 10 ml de THF sec est ensuite ajouté au mélange, cette manipulation est effectuée 3 fois. Après chaque addition, le mélange est de plus en plus soluble dans le THF et devient jaune. Une extraction par acétone peut être effectuée pour récupérer une partie de l'acide en excès. Une colonne à exclusion stérique, utilisant des billes Bio-Beads S-X1 gonflées dans du dichlorométhane, est ensuite réalisée pour purifier le composé hexa-substitué. Le composé final **LCn** est obtenu avec un rendement de 25 % sous la forme d'un solide jaune.

LC3: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 0.99 (t, J=7.3 Hz, -CH₃- TBA, 24H), 1.41 (m, -CH₂-CH₃ TBA, 16H), 1.60 (m, -CH₂- TBA, 16H), 2.05-2.30 (m, -CH₂-, 36H), 3.11 (m, -CH₂-N TBA, 16H), 4.15 (m, -CH₂-O, 72H), 6.94 (m, -CH_{ar2}, 36H), 7.35-7.65 (m, -CH_{ar3}, 12H + m, -CH_{ar2}, 36H + m, -CH_{ar1}, 72H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 14.01 (-CH₃ TBA, 8C), 20.32 (-CH₂-CH₃ TBA, 8C), 24.43 (-CH₂- TBA, 8C), 29.82, 30.73, 30.78 (-CH₂-, 18C), 59.50 (-CH₂-N TBA, 8C), 65.18, 65.43, 65.66, 65.96, 66.18, 70.19, 70.35 (-CH₂-O, 36C), 108.98, 109.05 (-CH_{ar3}, 12C), 110.46, 110.54, 110.65 (-CH_{ar1}-CN, 18C), 115.57 (-CH_{ar2}-CO, 36C), 119.51 (-CN, 18C), 127.44, 127.50 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 36C), 128.74, 128.79, 128.84 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 36C), 131.60, 131.77, 131.92 (-C_{ar2}-Ar₁, 18C), 133.02, 133.10, 133.12 (-CH_{ar1}-C-CN, 36C), 145.45, 145.51 (-C_{ar1}-Ar₂, 18C), 152.54, 153.06 (-C_{ar3}-O, 18 C), 160.11, 160.17, 160.27 (-C_{ar2}-O, 12C), 169.39 (-COOMo, 6C). ESI-MS expérimentale : [M-H]⁻ = 3232.7 a.m.u (théorique m/z = 3232.3). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 59.89; H, 4.88; N, 3.41%. C₃₆₂H₃₃₆N₂₀O₄₈MoBr₈, 4CH₂Cl₂ théorique : C, 60.31; H, 4.76; N, 3.84 %.

LC6: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 1.02 (t, J=7.3 Hz, -CH₃- TBA, 24H), 1.38-1.88 (m, -CH₂-CH₂- TBA, 16H + m, -CH₂- TBA, 16H + m, -CH₂-, 72H + m, -CH₂-CH₂-O, 72H), 3.09 (m, -CH₂-N TBA, 16H), 3.72 (m, -CH₂-O, 72H), 6.91 (m, -CH_{ar2}, 36H), 7.36 (m, -CH_{ar3}, 12H), 7.40-7.70 (m, -CH_{ar2}, 36H + m, -CH_{ar1}, 72H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, δ): 13.42 (-CH₃ TBA, 8C), 19.72 (-CH₂-CH₃ TBA, 8C), 23.82 (-CH₂- TBA, 8C), 25.86, 25.95, 26.05, 29.23, 29.31, 29.42, 30.33 (-CH₂-, 72C), 58.91 (-CH₂-N TBA, 8C), 68.08, 68.11, 68.77, 68.90, 72.99, 73.16 (-CH₂-O, 36C), 108.08 (-CH_{ar3}, 12C), 109.87, 109.95 (-CH_{ar1}-CN, 18C), 114.93, 114.98 (-CH_{ar2}-CO, 36C), 118.97 (-CN, 18C), 126.82, 126.88 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 36C), 128.15, 128.21 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 36C), 130.82, 130.93, 131.04 (-C_{ar2}-Ar₁, 18C), 132.47, 132.51 (-CH_{ar1}-C-CN, 36C), 140.12 (-C_{ar3}-O', 6C), 144.97, 145.51 (-C_{ar1}-Ar₂, 18C), 152.24, 152.65 (-C_{ar3}-O, 12C), 159.84 (-C_{ar2}-O, 18C), 172.18 (-COOMo, 6C). ESI-MS expérimentale : [M-H]⁻ = 3611 a.m.u (théorique m/z = 3610.8). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 61.76; H, 5.59; N, 3.30 %. C₄₁₆H₄₄₄N₂₀O₄₈MoBr₈, 6CH₂Cl₂ théorique : C, 61.69; H, 5.59; N, 3.41 %.

LC9: ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, δ): 1.03 (t, J=7.3 Hz, -CH₃- TBA, 24H), 1.40-1.53 (m, -CH₂-CH₂- TBA, 16H + m, -CH₂-, 180H), 1.58 (m, -CH₂-CH₂-N TBA, 16H), 1.83 (m, -CH₂-CH₂-O, 72H), 3.20 (m, -CH₂-N TBA, 16H), 4.02 (m, -CH₂-O, 72H), 7.01 (m, -CH_{ar2}, 36H), 7.36 (m, -CH_{ar3}, 12H), 7.56 (m, -CH_{ar2}, 36H), 7.69 (m, -CH_{ar1}, 72H). ¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, δ): 13.56 (-CH₃ TBA, 8C), 19.80 (-CH₂-CH₃ TBA, 8C), 23.50 (-CH₂- TBA, 8C), 25.99, 26.04, 29.22, 29.25, 29.30, 29.32, 29.41, 29.46, 29.50, 29.60, 30.33, 32.26 (-CH₂-, 126C), 58.86 (-CH₂-N TBA, 8C), 68.18, 69.11, 73.39 (-CH₂-O, 36C), 108.22 (-CH_{ar3}, 12C), 110.02 (-CH_{ar1}-CN, 18C), 114.99 (-CH_{ar2}-CO, 36C), 118.97 (-CN, 18C), 124.61 (-C_{ar3}-COOMo, 6C), 126.92 (-CH_{ar1}-C-Ar₂, 36C), 128.24 (-CH_{ar2}-C-Ar₁, 36C), 131.09 (-C_{ar2}-Ar₁, 18C), 132.52 (-CH_{ar1}-C-CN, 36C), 142.56 (-C_{ar3}-O', 6C), 145.08 (-C_{ar1}-Ar₂, 18C), 152.84 (-C_{ar3}-O, 12C), 159.87 (-C_{ar2}-O, 18C), 170.05 (-COOMo, 6C). ESI-MS expérimentale : [M-H]⁻ = 3991.1 a.m.u (théorique m/z = 3989.2). Analyse Élémentaire : expérimentale : C, 63.48; H, 6.21; N, 3.09 %. C₄₇₀H₅₅₂N₂₀O₄₈MoBr₈, 6CH₂Cl₂ théorique : C, 63.71; H, 6.33; N, 3.12 %.

2 Section expérimentale Chapitre IV

Masse des atomes utilisés : Mo : 95.940 ; Br : 79.900 ; O : 16.000 ; C : 12.010 ; N : 14.010 ;

H : 1.008.

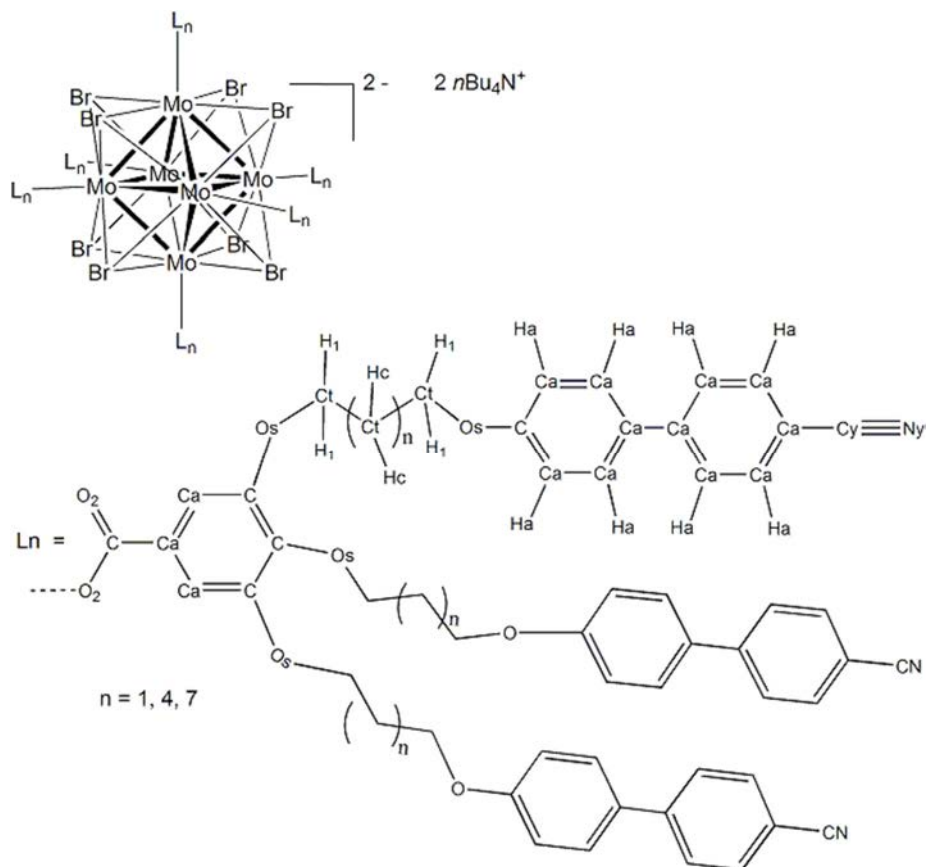


Schéma du composé à cluster $(nBu_4)_2 Mo_6Br_8(L_n)_6$ tel qu'il est décrit en simulation par dynamique moléculaire

2.1 Les liaisons harmoniques (414)

Liaison	Energie (kJ/mol)	Distance (Å)
C-O2	5489.40800	1.25000
C-Ca	3924.59200	1.40900
Ca-Ca	3924.59200	1.40000
C-C	2594.08000	1.52500
C-Os	3765.60000	1.32300
Ct-Os	2677.76000	1.41000
Ct-Ct	2594.08000	1.52600
Ca-Cy	5020.80000	1.20600

2.2 Les liaisons avec distances contraintes (288)

Liaisons	Distance (Å)
Mo-O2	2.100
Ca-H	1.080
Ct-H1	1.090
Cy-Ny	1.150

2.3 Les angles

Angles	Energie (kJ/mol)	Angles (θ)
Mo-O2-C	502.08000	117.00
O2-C-O2	669.44000	126.00
O2-C-Ca	585.76000	120.00
Ca-C-Os		
C-C-Os		
C-Ca-Ca	527.18400	120.00
Ca-C-Ca		
Ca-Ca-Ha	418.40000	120.00
C-Ca-Ha		
Os-Ct-H1		
C-Os-Ct	502.0800	117.00
Os-Ct-Ct	418.4000	109.50
Ct-Ct-H1		
Ct-C-Hc		
Ct-Ct-Ct	334.7200	109.50
Ca-Cy-Ny	669.4400	180.00
H1-Ct-H1	292.8800	109.50
Hc-Ct-Hc		

Résumé :

Mon travail au sein de l'équipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes a porté sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés hybrides à clusters, en particulier des clustomésogènes. Depuis leur publication en 2010, les clustomésogènes représentent une nouvelle famille de cristaux liquides, combinant les propriétés physiques des clusters, en particulier la luminescence, avec les propriétés de mise en forme et d'organisation des cristaux liquides. La première partie de ce manuscrit est consacrée à la synthèse, aux études de luminescence, d'oxydo-réduction et aux calculs DFT d'un nouveau composé à clusters, $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6] \cdot 4H_2O$, précurseur de briques moléculaires pour l'élaboration de nanomatériaux hybrides. La deuxième partie porte sur la synthèse et l'étude de trois clustomésogènes (CL3, CL6 et CL9) présentant différentes densités en unités mésogéniques grâce à la modulation d'un espaceur entre le cœur inorganique et l'unité mésogénique. LC3, LC6 et LC9 possèdent respectivement une chaîne aliphatique de 3, 6 et 9 carbones entre le cluster et les unités mésogéniques de type cyanobiphényles. Finalement, une prospective de simulation par dynamique moléculaire a été menée dans le but de comprendre les interactions entre ces macromolécules cristal-liquides, les clustomésogènes, afin de comprendre et prévoir les processus d'auto-assemblage de ces composés hybrides. Ce travail est une première étape pour le développement futur de clustomésogènes de structures contrôlées pour des applications dans les domaines de l'affichage et de l'éclairage.

Mots-clés : clustomésogène, cluster d'élément de transition, luminescence, cristal-liquide, dynamique moléculaire

Abstract :

My work took place in the material and solid chemistry team (CSM) from the institute of chemical Sciences of Rennes. It dealt with the synthesis and characterisation of new hybrid compounds: the clustomesogens, which generate luminescent properties assigned to the cluster and self-organisation from liquid-crystal material. The first chapter describes the state of art of the cluster chemistry and the basic knowledge to understand liquid-crystal and in particular clustomesogen material. The second chapter describes the synthesis, characterisation, luminescence and redox analysis and finally DFT calculations of a new inorganic cluster compound $K_4[Re_6Se_8(N_3)_6] \cdot 4H_2O$, precursor of molecular building block for the development of hybrid materials. The third chapter deals with the synthesis and study of three specific clustomesogens. Differing by the density in mesogenic units around the cluster core, the compound LC3, LC6 and LC9 have respectively an aliphatic chain of 3, 6 and 9 carbons between the cluster and the mesogenic cyanobiphenyl units. The fourth chapter presents a prospective of molecular dynamic simulations in order to understand the interaction between the clustomesogen supermolecular systems and anticipate the self-arrangement processes. This work is a first step for the future development of new and specific building blocks based on clustomesogens for applications in the field of display or lighting.

Keywords : clustomesogen, metal atom cluster, luminescent, liquid cristal, molecular dynamic