HAL
open science

Assemblages de briques moléculaires Mo6Qi8La6 (Q = halogène, chalcogène ; L = CN ou OH) à clusters octaédriques de molybdène : synthèse, cristallochimie et propriétés physiques de nouveaux solides inorganiques

Gilles Daigre

▶ **To cite this version:**

Gilles Daigre. Assemblages de briques moléculaires Mo6Qi8La6 (Q = halogène, chalcogène ; L = CN ou OH) à clusters octaédriques de molybdène : synthèse, cristallochimie et propriétés physiques de nouveaux solides inorganiques. Cristallographie. INSA de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017ISAR0025 . tel-01791236

HAL Id: tel-01791236

https://theses.hal.science/tel-01791236v1

Submitted on 14 May 2018

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

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA RENNES
Spécialité : Génie Mécanique

présentée par
Gilles Daigre
ECOLE DOCTORALE : *3 M*
LABORATOIRE : *ISCR - Chimie du Solide et Matériaux*

Assemblages de briques moléculaires $Mo_6Q^i_8L^a_6$ (Q = halogène, chalcogène ; L = CN ou OH) à clusters octaédriques de molybdène : synthèse, cristallochimie et propriétés physiques de nouveaux solides inorganiques

Thèse soutenue le 21.12.2017
devant le jury composé de :

Karine Costuas
Directrice de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 / présidente
Emmanuel Cadot
Professeur à l'Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines / rapporteur
Sylvie Ferlay
Professeur à l'Université de Strasbourg / rapporteur
Jérôme Cuny
Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III / examinateur
Nathalie Audebrand
Professeur à l'Université de Rennes 1 / Co-directrice de thèse
Stéphane Cordier
Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 / Directeur de thèse

Assemblages de briques moléculaires $Mo_6Q^i_8L^a_6$ (Q = halogène, chalcogène ; L = CN ou OH) à clusters octaédriques de molybdène : synthèse, cristallochimie et propriétés physiques de nouveaux solides inorganiques

Daigre Gilles

Document protégé par les droits d'auteur

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM…… 5

I. LES CLUSTERS : DEFINITION 6
II. LES CLUSTERS OCTAEDRIQUES 6
1- Le motif M_6L_{14}..... 6
2- Le motif M_6L_{18}..... 7
3- Cohésion structurale..... 8
III. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPOSES A CLUSTER M_6..... 9
1- Le motif M_6L_{14}..... 9
2- Le Motif M_6L_{18} 10
IV. DEFINITION DU VEC 11
V. PROPRIETES DES MOTIFS M_6L_{14} LIEES AU VEC 12
1- Propriété optiques 12
2- Propriétés de transport 15
3- Propriétés magnétiques 15
VI. MISE EN SOLUTION DES CLUSTERS DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM 17
1- Réaction d'excision..... 17
2- Composés solubles et stables en milieu aqueux : substitution des ligands apicaux ..... halogènes par des ligands inorganiques 18
3- Composés solubles dans les solvants organiques : la métathèse cationique..... 18
VII. CHIMIE EN SOLUTION DES CLUSTERS DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM. 19
1- Agencement de motifs à clusters et de cations radicaux..... 19
2- Complexes de coordination à dimensionnalité variable basés sur des motifs ..... hexacyanés 23
3- Substitution des ligands apicaux halogène par des ligands organiques : des ..... assemblages supramoléculaires aux nanomatériaux fonctionnels 30
a. Elaboration et structuration d'assemblages supramoléculaires en chimie de ..... coordination..... 30
b. Optimisation des propriétés de luminescence 36
c. Incorporation de clusters dans des matrices organiques : élaboration de ..... nanomatériaux fonctionnels 38
REFERENCES..... 43

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES……..49

I. TECHNIQUES DE SYNTHESES DES COMPOSES A CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM..... 50
1- Synthèses hautes températures des précurseurs de molybdène et de rhénium 50
a. Synthèse de $MoBr_2$ 50
b. Synthèse des précurseurs $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S, Se)..... 52
c. Synthèse des précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se)..... 52

2- Synthèses hautes températures des composés à clusters octaédriques de rhénium 53
3- Synthèses en solution des composés à clusters octaédriques de molybdène et de ..... rhénium..... 54
a. Synthèse du composé $[(n\text{-}Bu)_4N]_2[Mo_6Br_8F_6]$ 54
b. Synthèse du composé $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$..... 54
c. $K_2Cs_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se)..... 55
d. $Cs_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ (Q = S ou Se) 55
4- Techniques de cristallisation et de recristallisation 56
a. La technique de la superposition en tube 56
b. La technique dans du gel d'agar..... 57
c. L'électro-cristallisation..... 57
d. La technique solvant – anti-solvant (recristallisation) 58
e. L'évaporation lente (recristallisation) 59
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 60
1- Analyse par microscopie électronique à balayage 60
2- Analyse par diffraction des rayons par la poudre 61
a. Diffractomètre 61
b. Modélisation d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre..... 62
3- Analyses par diffraction des rayons X par le monocristal 67
a. Enregistrement des données 67
b. Réduction des données 68
c. Résolution structurale 68
d. Traitement du désordre statistique chalcogène / halogène sur les positions inner des motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) 69
4- Analyses spectroscopiques..... 69
a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... 69
b. Spectroscopie de fluorescence 70
5- Magnétométrie à SQUID 75
REFERENCES..... 77

CHAPITRE III : ELABORATION DE COMPLEXES DE COORDINATION A DIMENSIONNALITES VARIABLES A PARTIR DE BRIQUES MOLECULAIRES INORGANIQUES $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$.....79

I. LE COMPLEXE MOLECULAIRE $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (en = ethylene diamine) (1) 82
1- Synthèse et caractérisation..... 82
2- Détermination structurale et affinement 83
3- Description de la structure 83
4- Analogies structurales entre 1 et des composés analogues basés sur des motifs ..... octaédriques rhénium 86
II. LE POLYMERE DE COORDINATION 1D : $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}$-$Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (2)..... 87
1- Synthèse et caractérisations 87
2- Détermination structurale et affinement 88
3- Description de la structure 89
4- Analogies structurales entre 2 et des composés analogues basés sur des motifs ..... octaédriques rhénium 91

III. LES POLYMERES DE COORDINATION 3D ET 2D : INFLUENCE DE L'INCORPORATION D'UN CONTRE-CATION VOLUMINEUX 92
1- Synthèse et caractérisations des composés $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (3) et .... $(H_3O)(TBA)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (4) (salen = contraction de ..... salicylaldéhyde et d'éthylène diamine) 92
2- Déterminations structurales et affinements 93
3- Description des structures 94
a. Description de la structure du $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (3) 95
b. Description de la structure du $(H_3O)(TBA)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (4) 97
4- Evolution de l'arrangement structural entre 3 et 4 : influence du TBA 101
IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 104
REFERENCES 105
ANNEXES……..106

CHAPITRE IV : COMPLEXES DE COORDINATION AUX PROPRIETES MAGNETIQUES ET/OU LUMINESCENTS BASES SUR DES MOTIFS A CLUSTERS DE MOLYBDENE 119

I. POLYMERES DE COORDINATION POREUX, LUMINESCENTS OU MAGNETIQUES 122
1- Les polymères de coordination poreux : $[trans\text{-}M(H_2O)_2][Mo_6Br_8(CN)_6]$ (M = Mn (5), Fe (6)) 122
a. Synthèses et caractérisations 122
b. Déterminations structurales et affinements 122
c. Description des structures cristallines 123
2- Les polymères de coordination compacts et luminescents : $(H_3O)_2[cis\text{-}Cd(H_2O)_2]$- ..... $[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S (7), Se (8)) 127
a. Synthèses et caractérisations 127
b. Déterminations structurales et affinements 127
c. Description des structures cristallines 128
d. Propriétés de luminescence 132
3- Les polymères de coordination aux propriétés magnétiques : $Cs_x[trans\text{-}(Mn^{+II}_xMn^{+III}_{1-x})(H_2O)_2][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S (9), Se (10)) 134
a. Synthèses et caractérisations 134
b. Déterminations structurales et affinements 135
c. Description des structures 136
d. Propriétés magnétiques 138
e. Propriétés de luminescence 141
f. Calculs théoriques 142
II. COMPLEXES DE COORDINATION AUX PROPRIETES MAGNETIQUES BASES SUR DES DIMERES DE NICKEL (11 ET 12) 145
1- Synthèses et caractérisations 145
2- Déterminations structurales et affinements 146
3- Descriptions des structures cristallines 147
4- Propriétés magnétiques 153
5- Calculs théoriques 156
a. Description de la méthode utilisée 156

b. Résultats 157
REFERENCES 161
ANNEXES……..165

CHAPITRE V : MATERIAUX A CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE : MISE EN EVIDENCE DE PROPRIETES DE LUMINESCENCE ET DE CONDUCTION PROTONIQUE.....179

I. SYNTHESE ET DESCRIPTION STRUCTURALE DES MATERIAUX 182
1- Synthèse et caractérisations des composés $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (13) et $(H)_2[Mo_6X_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (X = Br (14), Cl (15)) 182
a. $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (13) 182
b. $(H_2)[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (14) 182
c. $(H_2)[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (15) 183
2- Description structurale des composés 183
a. Détermination et affinement structural du composé 13 183
b. Description de la structure 184
c. Localisation des protons dans la structure des composés 188
II. CALCULS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE 189
1- Méthodes expérimentales 189
2- Résultats 190
III. MESURES DE CONDUCTIVITÉ PROTONIQUE 197
1- Pureté des phases 197
2- Méthodes expérimentales 199
3- Résultats 200
IV. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET DE LUMINESCENCE 201
REFERENCES 205
ANNEXES……..208

CONCLUSION 211

INTRODUCTION GENERALE

La chimie des clusters octaédriques de molybdène et de rhénium est très riche et embrasse des domaines allant de la chimie du solide, conduisant à la formation de composés purement inorganiques à hautes températures, jusqu'à la chimie en solution et la chimie de coordination pour l'élaboration d'assemblages moléculaires hybrides organiques / inorganiques et de nanomatériaux. Les clusters sont caractérisés par des liaisons métalliques qui sont assurées par la délocalisation des électrons de valence sur les atomes métalliques. Les clusters sont associés à des ligands pour former des motifs anioniques de type $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$ (L^i = ligands inner, L^a = ligands apicaux). Cette particularité confère aux clusters des propriétés physico-chimiques tout à fait remarquables : une luminescence dans le rouge et le proche infra-rouge avec un large déplacement de Stokes (décalage entre les maxima d'absorption et d'émission), des propriétés catalytiques et photo-catalytiques ou encore la génération d'oxygène singulet. Les composés à clusters, lorsqu'ils sont purement inorganiques, présentent un caractère céramique, c'est-à-dire qu'ils sont rigides et cassants, ce qui rend leur mise en forme difficile. Il est toutefois possible, par une fonctionnalisation judicieuse des ligands apicaux en solution, de faciliter leur incorporation dans des matrices organiques (polymères, cristaux liquides) ou inorganiques (nanoparticules d'or ou de silice) ou encore d'obtenir ce que nous pouvons qualifier de « briques moléculaires » permettant la fabrication d'édifices cristallins à dimensionnalités variées. En effet, l'utilisation de ligands apicaux labiles tels que les hydroxydes (OH^-) et les fluorures (F^-) permet leur substitution par des ligands organiques comme les carboxylates ou les ligands N-donneur de type pyridine ou pyrazine sans déstabiliser le cœur métallique. Ces substitutions ont jusqu'à présent donné lieu à la formation de nanomatériaux hybrides aux propriétés physico-chimiques remarquables comme les clustomésogènes ou encore des réseaux de coordination supramoléculaires. En revanche, aucun polymère de coordination hybride, à l'instar des hybrides organiques-inorganiques poreux appelés couramment MOFs (Metal Organic Frameworks), n'a été obtenu. Les hexacyanures de métaux de transition $[M_6L^i_8(CN)^a_6]^{n-}$ possèdent six ligands cyanure (CN^-) en position apicale et sont facilement synthétisés pour le rhénium. En effet, la chimie des cyanures à clusters Re_6 a été développée depuis de nombreuses années et offre désormais toute une librairie de composés polymériques à réseaux étendus obtenus par cristallisation avec des métaux de transition (*d* et *f*). Les groupes de Long aux Etats-Unis et de Fedorov en Russie ont ainsi obtenu de

nombreux composés analogues au Bleu de Prusse par réaction entre des hexacyanures de rhénium et des métaux de transition. Ils ont rapporté les propriétés magnétiques de ces composés mais également leur capacité à stocker différents gaz grâce à leur grande porosité.

Ces travaux de thèse avaient pour objet l'élaboration et la caractérisation de nouveaux composés inorganiques obtenus par assemblage de briques moléculaires à clusters Mo_6 associées ou non à des ions d'éléments de transition. Ils s'inscrivent directement dans la continuité des recherches menées sur les composés analogues au Bleu de Prusse basés sur des motifs à clusters de métaux de transition en remplaçant les clusters Re_6 par des clusters Mo_6. En effet, avant ces travaux de thèse, seul un polymère de coordination basé sur un motif hexacyané de molybdène était recensé dans la littérature. Ce composé a été synthétisé au laboratoire dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux et il présente une porosité non négligeable. Obtenir des matériaux fonctionnels combinant les propriétés intrinsèques des clusters (optique, catalytique et photo-catalytique) avec l'architecture tridimensionnelle et poreuse du Bleu de Prusse pourrait permettre des applications dans le domaine de la catalyse, du stockage de molécules ou encore dans le stockage de l'information grâce aux propriétés magnétiques des clusters et des éléments de transition. L'avantage du molybdène comparé au rhénium est qu'il est nettement moins cher car son abondance dans l'écorce terrestre est largement supérieure, ce qui en fait un candidat de choix pour la synthèse de nouveaux matériaux. En revanche, la synthèse d'hexacyanures de molybdène était très compliquée jusqu'à la mise au point d'un protocole de synthèse simplifié et plus efficace par l'équipe Chimie du Solide et Matériaux, ce qui a été l'élément déclencheur de ces travaux de thèse.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique de la chimie des clusters octaédriques de molybdène et de rhénium, de la synthèse à hautes températures des premiers composés purement inorganiques jusqu'à leur intégration dans des matrices organiques / inorganiques pour des applications dans le domaine de l'affichage, de l'opto-électronique ou encore pour l'imagerie bio-médicale. Le deuxième chapitre porte sur les différentes techniques de synthèses et de caractérisations qui ont été utilisées durant ces travaux. Les deux chapitres suivants sont consacrés à l'étude des différents composés qui ont été obtenus par réaction entre des motifs à clusters octaédriques de molybdène et des métaux de transition. Leur structure cristalline est décrite avec précision et leurs différentes propriétés sont étudiées. Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de composés présentant des propriétés de conduction protonique et de luminescence. C'est la première fois que des propriétés de conduction protonique sont mises en évidence dans des composés à clusters. De plus, la

luminescence intrinsèque des clusters est conservée dans le matériau ce qui ouvre la voie à de nouvelles applications.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM

I. LES CLUSTERS : DEFINITION

F. A. Cotton a introduit le terme « metal atom cluster » en 1967 afin de définir un groupe fini d'atomes métalliques liés entre eux principalement, ou au moins dans une certaine mesure, par des liaisons métal-métal même si des atomes non métalliques peuvent être intimement liés au cluster [1]. En chimie des éléments de transition, la formation des clusters n'est possible que lorsque le ratio non-métal / métal est inférieur à celui nécessaire pour la coordination préférentielle du métal, lorsque les orbitales *d* sont relativement larges et que des électrons de valences sont disponibles pour les liaisons métal-métal. Ces clusters se forment essentiellement avec les éléments de transition dans leurs bas degrés d'oxydation et pauvres en électrons ($d \leq d^5$) contrairement à la chimie organométallique pour laquelle les clusters se forment avec les éléments riches en électrons. Il est possible de retrouver ces clusters sous la forme de paires [2], de triangles [3], de tétraèdres [4], d'octaèdres [5] ou condensés (Mo_9, Mo_{12}…) [6]. Ces clusters d'atomes métalliques sont entourés et stabilisés par des ligands et l'ensemble forme ce que l'on appelle un motif. Ces motifs, de géométries bien définies et de taille nanométrique, peuvent être chargés ou neutres et ils constituent les briques élémentaires des structures cristallines.

II. LES CLUSTERS OCTAEDRIQUES

La chimie des clusters octaédriques est basée sur le motif M_6L_{18} pour la chimie du niobium, du tantale et du zirconium, et sur le motif M_6L_{14} pour la chimie du molybdène, du tungstène et du rhénium. Mes travaux de thèses sont exclusivement consacrés aux clusters octaédriques de molybdène basés sur des motifs de type M_6L_{14}.

1- Le motif M_6L_{14}

Dans le motif M_6L_{14}, huit ligands appelés inner (L^i) (« inner » signifie intérieur en allemand) coiffent les faces de l'octaèdre. Le cluster métallique entouré de ses ligands inner forme ce que l'on appelle le « cœur ». Six ligands additionnels, appelés apicaux (L^a), sont localisés en position terminale sur les axes quaternaires de l'octaèdre et l'ensemble forme le

motif. Selon la notation de H. Schäfer et H. G. von Schnering [7], ce motif s'écrit $[(M_6L^i_8)L^a_6]^{n-}$ (Figure I.1). Les ligands mis en jeu sont principalement les halogènes et l'oxygène.

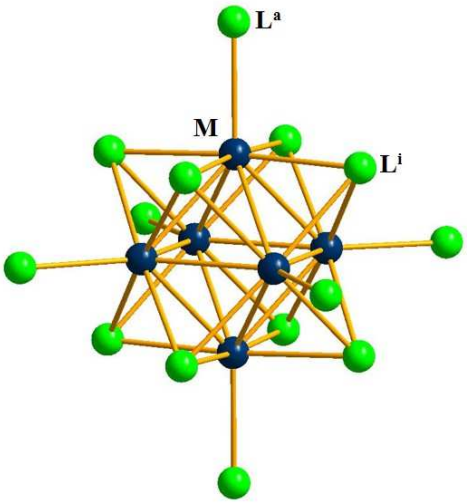


Figure I.1. Représentation du motif $[(M_6L^i_8)L^a_6]^{n-}$.

2- Le motif M_6L_{18}

Dans le motif M_6L_{18}, les six ligands apicaux sont positionnés de façon similaire à celle du motif M_6L_{14} mais les douze ligands inner viennent, ici, ponter les arêtes du cluster octaédrique. Ce motif se note, toujours selon la notation de Schäfer et von Schnering, $[(M_6L^i_{12})L^a_6]$ (Figure I.2). Les ligands mis en jeu sont principalement les halogènes et l'oxygène.

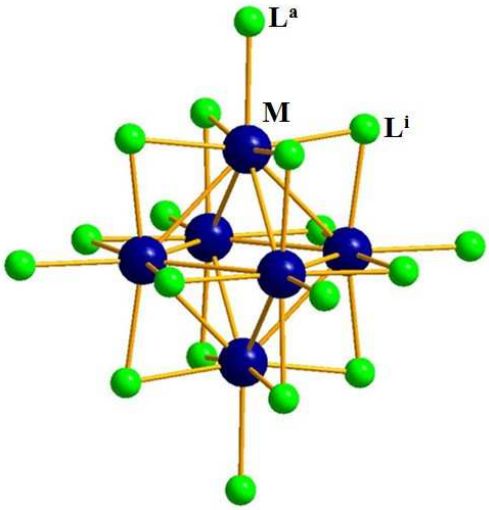


Figure I.2. Représentation du motif $[(M_6L^i_{12})L^a_6]^{n-}$.

3- Cohésion structurale

Lorsque les motifs sont isolés, la cohésion structurale peut être assurée, soit par des interactions coulombiennes entre les motifs et les contre-cations comme dans les composés ternaires $Rb_2Mo_6Br_{14}$ [8], $Rb_2W_6Br_{14}$ et $Rb_2Mo_6Cl_{14}$ [9], soit par des contacts de Van der Waals intermotifs lorsque ces derniers sont neutres. On retrouve ce type d'interactions, notamment dans les composés $Re_6Se_4Cl_{10}$ et $Re_4Se_4Br_{10}$ [10] notés respectivement $[(Re_6Se^i{}_4Cl^i{}_4)Cl^a{}_6]^0$ et $[(Re_6Se^i{}_4Br^i{}_4)Cl^a{}_6]^0$.

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 (apicale ou inner) des ligands engagés dans les ponts entre motifs. La condensation de ces derniers peut se faire par l'intermédiaire de ponts apical-apical (noté L^{a-a}, Figure I.3a), apical-inner et inner-apical (respectivement noté L^{a-i} et L^{i-a}, Figure I.3b)) ou inner-inner (noté L^{i-i}, Figure I.3c). Ces trois types de ponts se retrouvent par exemple dans le composé $Mo_6Br_6S_3$ $[(Mo_6Br^i{}_4S^{i-i}{}_{2/2}S^{i-a}{}_{2/2})$-$S^{a-i}{}_{2/2}Br^{a-a}{}_{4/2}]$ [11].

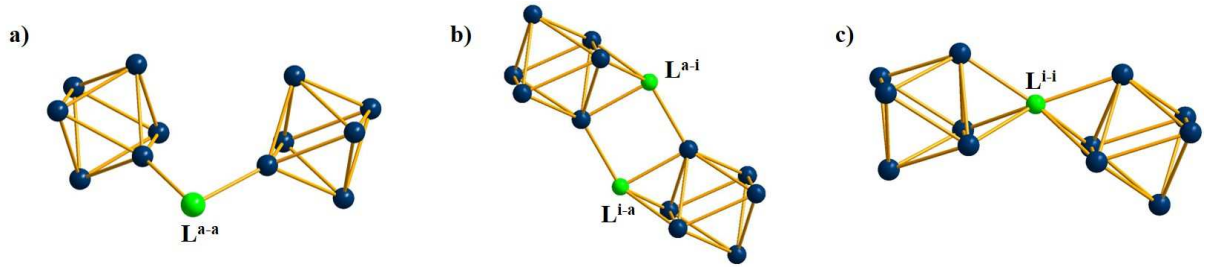


Figure I.3. Représentation des différents types de ponts entre clusters : a) pont L^{a-a}, b) double pont L^{i-a} et L^{a-i} et c) pont L^{i-i}.

Il existe également des composés dans lesquels plusieurs modes d'interactions cations/motifs ou motifs/motifs précédemment décrits peuvent coexister. C'est le cas pour le composé $Cs_2Re_6S_8Br_{14}$ [12] au sein duquel la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre les cations Cs^+ et les motifs anioniques $[Re_6S^i{}_8S^a{}_2Br^a{}_4]^{2-}$ ainsi que par des ponts S^{i-a} et S^{a-i} conduisant alors à un réseau de clusters noté $[(Re_6S^i{}_6S^{i-a}{}_{2/2})S^{a-i}{}_{2/2}Br^a{}_4]^{2-}$.

III. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COMPOSES A CLUSTER M_6

1- Le motif M_6L_{14}

C'est en 1964 que les premiers calculs d'orbitales moléculaires ont été réalisés sur le cœur ($M_6L^i_8$) par Cotton et Haas [13], puis dans un second temps par Mattheiss et Fong en 1977 [14]. Ils ont ainsi pu démontrer que ce diagramme d'énergie est divisé en trois blocs. Les orbitales *s* et *p* ainsi qu'une orbitale *d* de chaque métal se combinent avec les orbitales de même symétrie des ligands pour donner deux blocs d'énergie, le premier à caractère métal-ligand liant et le second à caractère antiliant. Les orbitales métal-ligand *d* non liantes des atomes métalliques, quant à elles, se combinent pour donner un bloc de 24 niveaux d'énergie (Figure I.4a) à caractère majoritairement métallique. Ces 24 niveaux d'énergie sont divisés en deux groupes de 12 orbitales. Les 12 orbitales de plus basse énergie sont situées juste au-dessus des orbitales liantes métal-ligand et sont de symétrie a_{1g}, t_{1u}, t_{2u}, t_{2g}, e_g à caractère principalement métal-métal liant et légèrement métal-ligand antiliant. Les 12 autres orbitales d'énergie plus élevée ont un caractère métal-métal antiliant. Ces deux groupes sont séparés l'un de l'autre par un écart énergétique HOMO-LUMO.

En 1983, T. Hughbanks et R. Hoffman ont démontré l'importance des six ligands apicaux dans les calculs des diagrammes d'orbitales moléculaires sur des motifs $Mo_{3n}Q_{3n+2}$ (n = 2, 3, 4, ∞ ; Q = S, Se, Te) [15]. Ils ont ainsi pu mettre en évidence un déplacement des niveaux des orbitales moléculaires provoquant une augmentation de l'écart HOMO-LUMO représentée sur la Figure I.4b. En effet, les niveaux à caractère métal-métal liant sont légèrement déplacés vers les hautes énergies. Néanmoins, le fait que la LUMO des orbitales métalliques soit perturbée et que l'on déstabilise légèrement les niveaux à caractère métal-métal liant indique qu'il existe une forte interaction donneur/accepteur entre les six ligands apicaux et les orbitales d_z^2, *s* et p_z des six métaux. Cette interaction a pour effet de stabiliser l'énergie totale du motif individuel.

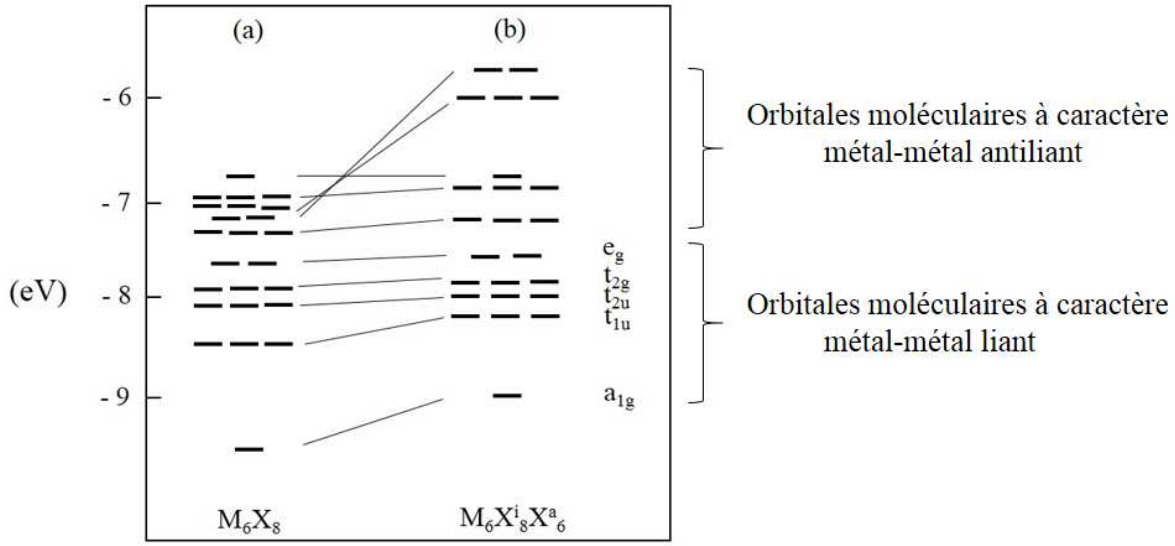


Figure I.4. Diagrammes d'énergie moléculaire du cœur ($M_6L^i_8$) en a) et du motif $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$ en b). Mise en évidence de l'influence des ligands apicaux L^a sur le bloc des OM à caractère métallique prépondérant dans le motif M_6L_{14}.

2- Le Motif M_6L_{18}

Ce sont également Cotton et Haas en 1964 qui ont effectué les premiers calculs d'orbitales moléculaires sur le cœur ($M_6L^i_{12}$) [13], suivis de Robbins et Thomson en 1972 [16]. Comme pour le cœur ($M_6L^i_8$) le diagramme d'énergie est divisé en 24 niveaux d'énergie, toutefois leur répartition est différente. En effet, dans ce cas, nous avons huit niveaux à caractère métal-métal liant et seize niveaux à caractère métal-métal antiliant. Les niveaux à caractère métal-métal liant sont les plus stables en énergie et de symétrie a_{1g}, t_{1u}, t_{2g} et a_{2u} (Figure I.5a).

La figure I.5b montre l'influence des ligands apicaux sur l'écart énergétique HOMO-LUMO qui, comme dans le cas précédent, subit une augmentation. A nouveau, les niveaux à caractère métal-métal liant a_{1g}, t_{1u} et t_{2g} sont déstabilisés tandis que l'orbitale HOMO de symétrie a_{2u} de plus haute énergie ne bouge quasiment pas.

Pour les mêmes raisons que le motif M_6L_{14}, il existe des interactions entre les orbitales d_z^2, *s* et p_z du cluster M_6 avec les orbitales *s* et p_z des ligands stabilisant l'énergie totale du motif individuel.

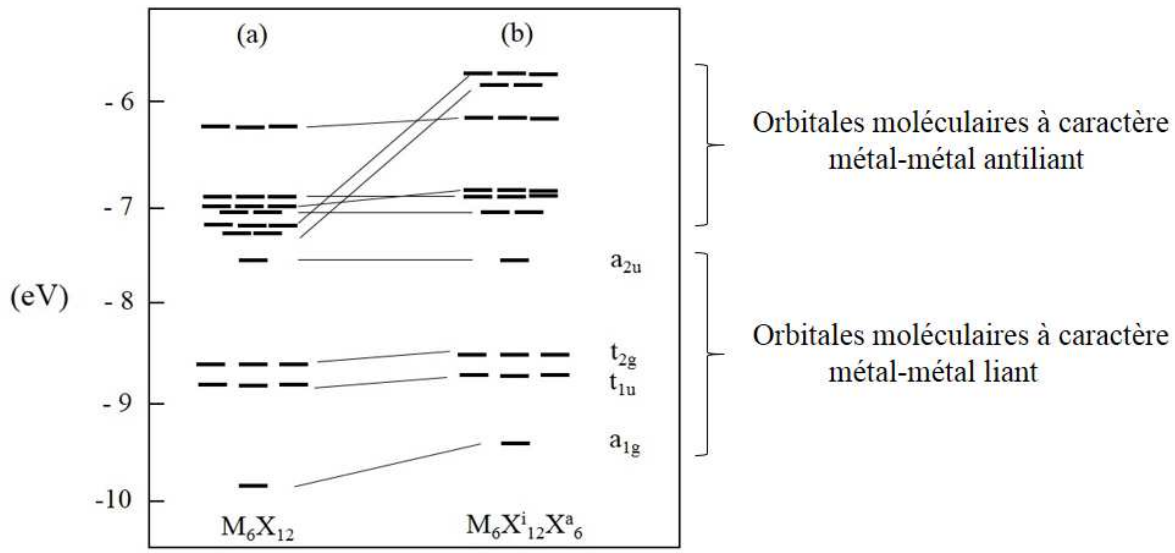


Figure I.5. Diagrammes d'énergie moléculaire du cœur ($M_6L^i_{12}$) en a) et du motif $[M_6L^i_{12}L^a_6]^{n-}$ en b). Mise en évidence de l'influence des ligands apicaux L^a sur le bloc des OM à caractère métallique prépondérant dans le motif M_6L_{18}.

Récemment, Saito *et. al* ont réalisé des calculs théoriques par la méthode de la densité fonctionnelle sur les composés ternaires $Cs_2[Mo_6X_{14}]$ (X = Cl, Br, I) en prenant tout d'abord en compte la neutralité des composés due à la présence du contre cation mais également la nature périodique de la structure des composés [17]. Les auteurs ont mis en évidence l'influence de la nature de l'halogène sur la structure électronique des bandes de valence et notamment sur le degré d'hybridation des liaisons Mo-X.

IV. DEFINITION DU VEC

Le VEC (Valence Electron Count) correspond à l'ensemble des électrons peuplant les niveaux d'énergie à caractère métal-métal liant. Concrètement, c'est le nombre d'électrons de valence restant sur le cluster après avoir considéré un mode de liaison ionique entre les atomes métalliques et les ligands, c'est-à-dire un transfert électronique du cluster vers les ligands et des contre-cations vers le cluster.

Prenons le cas du composé $Cs_2Mo_6Cl_{14}$. Les six atomes de molybdène ($5s^1$ $4d^5$) apportent 36 électrons dont 14 vont être transférés aux atomes de chlore pour les amener à l'état d'anion Cl^-. Les deux atomes de césium vont transférer deux électrons vers le cluster pour se retrouver à l'état de cation Cs^+. Il restera donc 24 électrons sur le cluster, ce qui correspond à

une valeur du VEC de 24 qui est la valeur maximale pour les composés à motifs M_6L_{14} (M = Mo, W, Re) leur conférant un caractère isolant. Les phases dites de Sergent-Chevrel $M_xMo_6Q_8$ (Q = chalcogène) possèdent un VEC variant de 20 à 24, correspondant au remplissage de la HOMO de symétrie e_g [18]. Ces composés sont conducteurs métalliques et deviennent supraconducteurs à basse température.

Pour les composés à motif M_6L_{18} le VEC varie de 16 (cas fréquent dans les halogénures) à 14 (cas rencontré dans les oxydes).

V. PROPRIETES DES MOTIFS M_6L_{14} LIEES AU VEC

Les propriétés physiques des composés à cluster sont corrélées à la valeur du VEC par cluster et à la force des interactions électroniques entre les motifs.

1- Propriété optiques

Les motifs M_6L_{14} présentent une large fenêtre d'absorption allant de l'ultraviolet au visible [19]. La largeur de cette fenêtre est directement reliée à la valeur du VEC et à la nature des ligands. Ainsi, un VEC de 23 induit généralement une coloration marron / verte tandis qu'un VEC de 24 induit une coloration qui varie du jaune clair au rouge foncé en fonction de la nature du ligand. En effet, pour les composés à motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), la couleur varie du jaune pour le chlore, au rouge pour l'iode, en passant par l'orange pour le brome (Figure I.6).

Figure I.6. Photographies des composés $Cs_2[Mo_6X_{14}]$ à motifs $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$

Les motifs M_6L_{14} présentent également des propriétés de luminescence avec un large spectre d'émission (580-900 nm) [20] pour des longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV jusque dans le visible. De nombreux travaux ont permis de montrer que ces propriétés d'émission pouvaient être utilisées pour la transformation d'énergie et la photo-oxydation [21], la génération d'oxygène singulet [22-26], pour réaliser des détecteurs [27, 28], pour la photo-catalyse [29, 30] et éventuellement la bio-imagerie médicale [31]. Les propriétés de luminescence des composés à clusters sont caractérisées par des rendements quantiques et des durées de vie élevés [19, 20, 32]. En effet, en 1981, H. B. Gray *et. al*. ont rapporté pour la première fois que les motifs à clusters $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ étaient d'excellents luminophores à base de métaux de transition avec des rendements quantiques allant jusqu'à 23% pour le motif $[Mo_6Br^i_8Br^a_6]^{2-}$ [32]. Des propriétés d'émission similaires ont également été rapportées pour les motifs homologues à base d'iode $[Mo_6I^i_8I^a_6]^{2-}$ [33]. Les mesures de rendements quantiques et de durée de vie de ces systèmes ont par la suite été revisitées dans les mêmes conditions expérimentales par K. Kirakci *et. al*. Il en résulte que les rendements quantiques décroissent de 15% à 12% pour X allant du chlore à l'iode tandis que les durées de vie décroissent de 180 à 90 µs [34]. Cela démontre clairement que la nature de l'halogène influence directement les propriétés de luminescence des composés à clusters. La nature du métal dans le cluster influence également les propriétés de luminescence car dans la série de motifs à clusters de tungsten $[W_6X^i_8X^a_6]^{2-}$, le rendement quantique augmente de 2 à 40% et la durée de vie de 1,5 à 30 µs lorsque X = Cl et I, respectivement [34].

Des travaux ont également été réalisés sur la structure électronique du motif Mo_6Cl_{14} afin de comprendre quelle était la nature et le type de luminescence associés aux motifs M_6L_{14} [35]. Les résultats indiquent que les transitions énergétiques responsables des propriétés de luminescence des motifs M_6L_{14} passent par un état triplet et que cette émission correspond donc à de la phosphorescence. Dans leurs différents travaux, T.G. Gray *et. al*. ont mis en évidence, au sein de chalcogénures de rhénium et d'halogénures de tungsten, des distorsions de l'état triplet passant d'une symétrie O_h à D_{4h} ou D_{2h} et qu'ils existaient deux états émissifs pour les cœurs de clusters $[Re_6S^i_8]^{2+}$ et $[Re_6Se^i_8]^{2+}$ [36, 37].

Récemment, K. Costuas *et. al.* ont démontré, à la fois expérimentalement par des mesures de photoluminescence en solution et à l'état solide sur des composés à clusters octaédriques de molybdène, et théoriquement par des calculs quantiques réalisés sur les états triplets excités, qu'il existait au moins deux composantes dans les spectres d'émission des composés à clusters de molybdène $(TBA)_2[MoBr^i_8Br^a_6]$ et $(Cs)_2[MoBr^i_8Br^a_6]$ [38]. En effet, les

spectres de photoluminescence résolue en temps (Figure I.7) montrent clairement que l'émission des composés est due à au moins deux composantes. Par des calculs théoriques sur les états triplets, les auteurs ont démontré que des relaxations géométriques avaient lieu suite à l'excitation du motif à clusters et que cela conduisait, par des mécanismes de désexcitations non radiatives, à différents états triplets responsables des différentes composantes des propriétés d'émission des composés à clusters. Les auteurs ont également démontré que l'arrangement entre les contre-cations et les motifs à clusters avait une influence sur les phénomènes de désexcitation non radiative et sur les relaxations géométriques des états triplets.

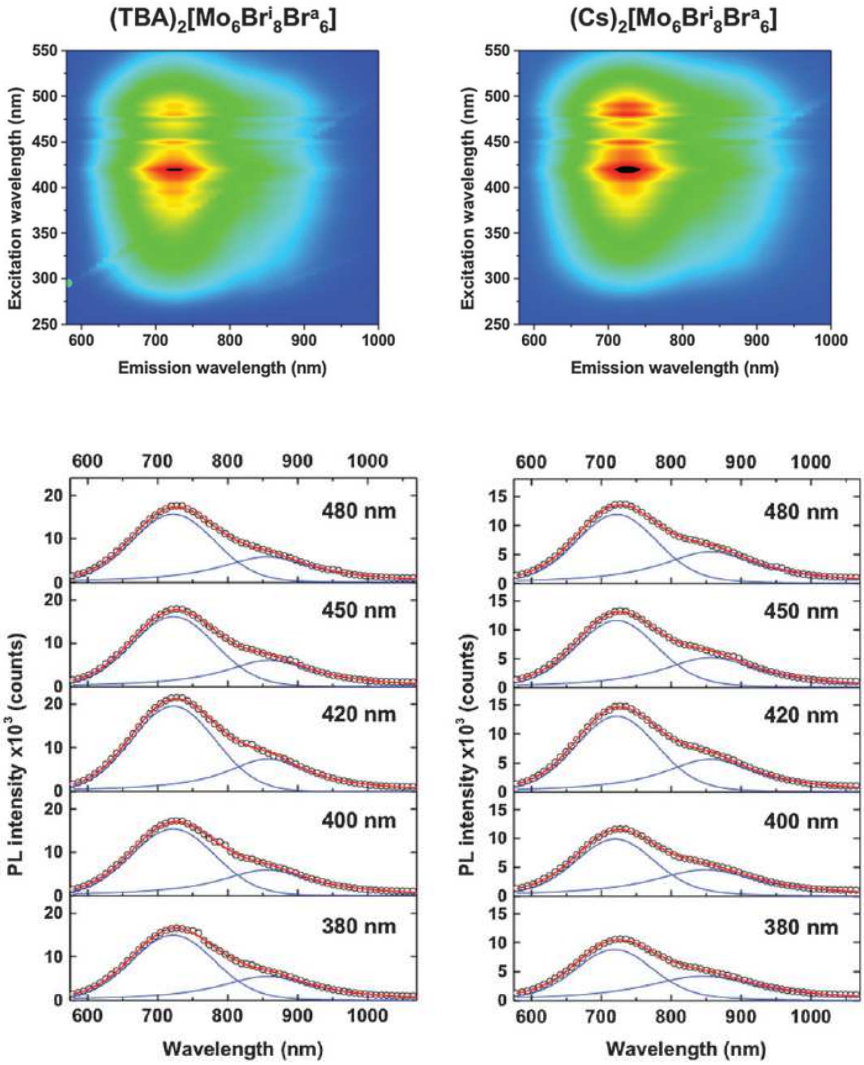


Figure I.7. Cartes d'excitation de photoluminescence mesurées à 293 K pour les composés $(TBA)_2[MoBr^i_8Br^a_6]$ (gauche) et $(Cs)_2[MoBr^i_8Br^a_6]$ (droite) à l'état solide ainsi que les spectres d'émission correspondants aux longueurs d'onde d'excitation de 380, 400, 420, 450 et 480 nm [38]. Les spectres ont été affinés avec deux fonctions de Voigt (lignes bleues) mettant en évidence la présence d'au moins deux états émissifs.

2- Propriétés de transport

Dans les composés à clusters, lorsque les motifs sont suffisamment proches, ils peuvent interagir entre eux et notamment former des ponts de type L^{i-a}, L^{a-i} conduisant ainsi à la formation d'une structure de bande comme dans les phases de Sergent-Chevrel $M_xMo_6Q_8$ [18]. Les douze niveaux de caractère métallique majoritaire donnent une bande d'énergie dont le taux de remplissage en électrons conduit à des composés isolants ou conducteurs. En effet, pour les composés à motifs M_6L_{14}, lorsque le VEC est de 24, ces derniers sont isolants. En revanche pour des VEC compris entre 20 et 23, le matériau est conducteur métallique et devient supraconducteur à basse température. Les composés à motifs M_6L_{14} isolés sont toujours isolants puisque les électrons des orbitales *d* restent localisés sur le cluster car les interactions entre motifs sont trop faibles pour générer une structure de bande.

3- Propriétés magnétiques

Comme nous l'avons vu précédemment, les composés à motifs isolés sont isolants car il n'y a pas formation de structure de bande par interaction inter motifs. En revanche, ces composés peuvent présenter des propriétés magnétiques si un électron célibataire est présent sur la HOMO du diagramme d'orbitales moléculaires, c'est-à-dire lorsque le VEC est impair. Lorsque le VEC est pair, deux électrons sont situés sur la HOMO et le composé est alors diamagnétique. Les clusters octaédriques de molybdène et de rhénium (Mo_6L_{14} et Re_6L_{14}), comportent dans la plupart des cas 24 électrons par motif et ne présentent donc pas de propriétés magnétiques particulières. Toutefois, il est important de préciser que de nombreux clusters octaédriques de molybdène et de rhénium présentent des propriétés d'oxydo-réduction dont certains exemples sont listés dans le Tableau I.1. Il est donc possible de les oxyder et de les réduire de façon réversible et par conséquent de modifier la valeur du VEC et donc de les rendre paramagnétique si, lors de l'oxydation ou la réduction, le VEC devient impair.

Système redox	VEC	$E_{1/2}$	Solvant	Ref.
$[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{-/2-}$	23/24	1,53	acétonitrile	[39]
$[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-/3-}$	24/25	-1,56	acétonitrile	[39]
$[Mo_6Br^i_8Br^a_6]^{-/2-}$	23/24	1,38	acétonitrile	[19, 40]
$[Mo_6I^i_8I^a_6]^{-/2-}$	23/24	0,97	acétonitrile	[41]
$[Re_6S^i_8Cl^a_6]^{2-/3-}$	22/23	1,09	acétonitrile	[42]
$[Re_6S^i_8Cl^a_6]^{3-/4-}$	23/24	0,27	acétonitrile	[43]
$[Re_6S^i_8Br^a_6]^{3-/4-}$	23/24	0,31	acétonitrile	[43]
$[Re_6S^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$	23/24	0,55	acétonitrile	[44]
$[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$	23/24	0,33	acétonitrile	[44]
$[Re_6Te^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$	23/24	0,065	acétonitrile	[44]

Tableau I.1. Propriétés électrochimiques des motifs à clusters octaédriques de molybdène et de rhénium ($E_{1/2}$ *vs* SCE en V)[1]

[1] SCE : électrode au calomel saturé

$E_{1/2}$: potentiel à la demi-vague

VI. MISE EN SOLUTION DES CLUSTERS DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM

1- Réaction d'excision

Les composés qui présentent de fortes connexions inter-clusters comme les phases de Sergent-Chevrel, les binaires du type MoX_2 (X = Cl, Br) ou encore les ternaires comme $Re_6Q_8X_2$ (Q = S, Se ; X = Cl, Br) [45] sont très peu solubles voire totalement insolubles contrairement aux composés dans lesquels les motifs sont isolés.

Une technique permettant leur solubilisation en milieux aqueux est la réaction d'excision à haute température. Elle consiste à faire réagir un composé à clusters inter connectés avec un sel de type AX (A = alcalin, X = halogène ou CN) qui va avoir pour effet de « casser » les ponts inter motifs et ainsi réduire la dimensionnalité du réseau de motifs résultant. Par exemple, si CsBr et KBr (ratio 0,8:0,2) sont ajoutés lors de la préparation du composé tridimensionnel $Re_6S_8Br_2$ ($[Re_6S^i{}_6S^{i-a}{}_{2/2}]S^{a-i}{}_{2/2}Br^{a-a}{}_{4/2}$) [46], une nouvelle phase, $Cs_4KRe_6S_8Br_7$, contenant le motif isolé $[Re_6S^i{}_8Br^a{}_6]^{4-}$ est produite [47]. Il est également possible de faire réagir les ternaires $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se) avec de la potasse ou du cyanure de potassium pour former les composés quaternaires $K_4[Re_6Q_8(OH)_6]$ et $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ entre 200°C et 300°C [48].

Nous pouvons également citer la réaction entre les binaires MoX_2 ($Mo_6X^i{}_8X^a{}_2X^{a-a}{}_{4/2}$) et les sels de césium correspondants qui donne accès à des ternaires $Cs_2[Mo_6X^i{}_8X^a{}_6]$ solubles et stables en milieu hydro-alcoolique [49].

Cette réaction d'excision peut aussi parfois être réalisée en solution à basse température. En effet, la réaction du binaire $MoBr_2$ avec du cyanure de potassium dans du méthanol à 55°C mène au composé $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$ [50] à motifs isolés, soluble et stable dans le méthanol et en milieu aqueux.

2- Composés solubles et stables en milieu aqueux : substitution des ligands apicaux halogènes par des ligands inorganiques

Dans les motifs M_6L_{14}, les ligands inner sont liés au cluster par une liaison iono-covalente plus forte que la liaison M-L^a qui, elle, est purement ionique. Il est, par conséquent, possible de substituer les ligands halogène apicaux des clusters par d'autres ligands.

En milieu aqueux, les composés à motifs $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ (X = Cl, Br) subissent une hydrolyse et il en résulte les composés à motifs neutres $[MoX_8(OH)_4(H_2O)_2].12H_2O$ [51]. Des résultats plus récents indiquent qu'en réalité les composés formés présentent bien des motifs à clusters anioniques et que leurs charges sont contrebalancées par la présence de contre-cations H_3O^+ dans la structure cristalline conduisant aux composés suivants : $(H_3O^+)_2[Mo_6X_8(OH)_6].10H_2O$ [52]. Nous verrons dans le cinquième chapitre de ce mémoire que ces composés présentent en fait un réseau de protons mobiles leur conférant des propriétés de conduction protonique.

En substituant les ligands halogènes apicaux par des ligands inorganiques, il est possible d'obtenir des composés solubles et stables dans l'eau. En effet, la substitution des ligands halogènes par des thiocyanures et des azides conduit aux motifs $[Mo_6Br^i_8(SCN)^a_6]^{2-}$ [53] et $[Mo_6X^i_8(N_3)^a_6]^{2-}$ (X = Cl, Br) [54]. Les motifs hexacyanés $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) [55], caractérisés par six atomes de brome et deux chalcogènes répartis de façon statistique sur les positions inner du cluster, sont quant à eux obtenus par réaction des quaternaires $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ avec du cyanure de potassium dans le méthanol. Tous ces composés sont solubles et stables dans l'eau.

3- Composés solubles dans les solvants organiques : la métathèse cationique

Les réactions mises en jeu pour la préparation par chimie douce d'assemblages supramoléculaires, de composés hybrides ou pour l'intégration des composés à clusters dans des matrices organiques, nécessitent souvent l'utilisation de précurseurs solubles en milieu organique. Après solubilisation en milieu aqueux des sels de clusters, les contre-cations alcalins

peuvent facilement être remplacés par des cations organiques plus volumineux pour donner des précurseurs hybrides solubles dans des solvants organiques tels que l'acétone, le diméthylformamide ou encore le tétrahydrofurane. Les composés $((n\text{-}Bu)_4N)_2Mo_6X_{14}$ (X = Cl, Br, I) sont facilement obtenus par métathèse cationique en solution entre les composés $Cs_2Mo_6X_{14}$ et un sel de tétrabuthylammonium comme le bromure de tétrabuthylammonium $((n\text{-}Bu)_4N)Br$ par exemple [49].

Pour les composés à clusters de rhénium nous pouvons citer, entre autres, le composé $((n\text{-}Bu)_4N)_4[Re_6S_8Br_6].H_2O$ qui est obtenu à partir du composé $Cs_4[Re_6S_8Br_6].CsBr$ et un sel de tétrabuthylammonium en solution [45].

VII. CHIMIE EN SOLUTION DES CLUSTERS DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de solubiliser les composés à clusters purement inorganique en milieu aqueux et en milieu organique après une métathèse cationique permettant d'échanger le contre-cation alcalin par un contre-cation organique. Ces découvertes ont permis le développement d'une chimie hybride organique / inorganique. Nous allons, ici, dresser un état de l'art des différents axes qui ont été développés durant ces trente dernières années.

1- Agencement de motifs à clusters et de cations radicaux

Les sels à transferts de charge de type TTF-TCNQ (TTF pour tétrathiafulvalène et TCNQ pour tétracyanoquinodiméthane) ont été synthétisés pour la première fois en 1973 par oxydoréduction chimique [56]. Le TTF (Figure I.8a), composé bien connu pour s'oxyder facilement et former des cations radicaux ($TTF^{+\cdot}$), joue ici le rôle de donneur d'électrons et le TCNQ (Figure I.8b), l'accepteur. L'ensemble forme un composé organique conducteur métallique qui a suscité l'intérêt pour les composés dérivés du TTF. En effet, le groupe de Patrick Batail a été un des précurseurs dans la recherche de sels à transferts de charge organique / inorganique basés sur des clusters octaédriques de molybdène. Le composé

$(TMTTF)_2Mo_6Cl_{14}$ (TMTTF = tétraméthyltétrathiafulvalène) [57] a été obtenu par électro-cristallisation dans l'acétonitrile en présence de $(Et_4N)_2Mo_6Cl_{14}$. Cependant, les auteurs ont mis en évidence que le composé était isolant, en accord avec sa structure cristalline de type CsCl déformée (Figure I.9) et qu'il y avait dimérisation de la molécule de TMTTF.

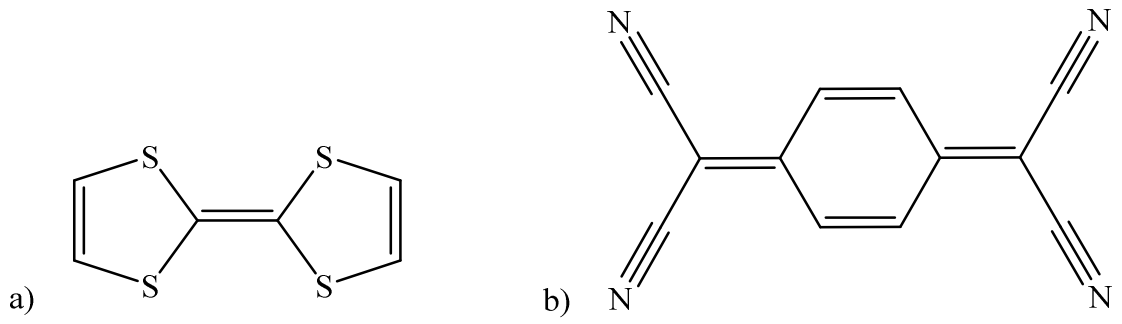


Figure I.8. Représentation de la molécule de TTF en a) et de la molécule de TCNQ en b).

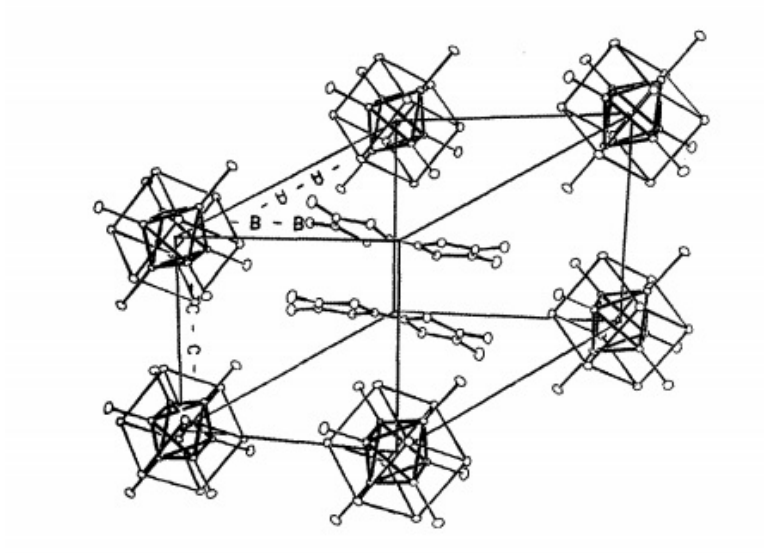


Figure I.9. Représentation de la structure cristalline du composé $(TMTTF)_2Mo_6Cl_{14}$ et mise en évidence de la dimérisation de la molécule de TMTTF [57].

C'est seulement vingt ans plus tard que le premier sel à transfert de charges contenant un cluster octaédrique de molybdène a été obtenu. En effet Kaplan Kirakci *et al.* sont parvenus à synthétiser le composé $(BEDO\text{-}TTF)_2Mo_6Br_{14}(PhCN)_4$ (BEDO-TTF = bis(ethylenedioxy)tetrathiafulvalene) par électro-cristallisation dans du benzonitrile [58]. La structure du composé représentée sur les Figures I.10a et I.10b peut être décrite comme un réseau tridimensionnel des molécules organiques dans lequel sont incorporés les clusters inorganiques. Cet arrangement permet la non dimérisation du cation organique contrairement au composé $(TMTTF)_2Mo_6Cl_{14}$ le rendant ainsi paramagnétique. Plus récemment, Gunzi Saito

et al. ont obtenu de nombreux composés, à partir des motifs $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ (X = Br, I) et divers dérivés du TTF, dont certains présentent du couplage magnétique entre les groupements dérivés du TTF [59].

En ce qui concerne la chimie du rhénium, les premiers composés hybrides basés sur des cations radicaux organiques et des clusters octaédriques de rhénium inorganiques ont été synthétisés par Patrick Batail *et al.* en 1987 [60]. Ces composés étaient tous isolants avec pour certains un couplage antiferromagnétique entre les cations radicaux. De nombreux composés ont été obtenus par la suite et parmi eux nous pouvons citer l'exemple du composé $(EDT\text{-}TTF\text{-}CONH_2)_6[Re_6S^i_8(CN)^a_6]$ qui présente une topologie de type Kagome (Figure I.11) [61]. Au-delà de sa structure originale, ce matériau présente des propriétés de conductivité métallique. Enfin, une approche plus récente consiste à organiser des charpentes anioniques à partir de motifs hexacyanés $[Re_6S^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ et de molécules neutres halogénées jouant le rôle d'espaceur entre motifs [62]. Les cations radicaux occupent les sites générés par ce réseau hybride. Le réseau possédant six groupements CN^- orientés suivant les trois directions de l'espace, il est donc possible d'obtenir des édifices 1D, 2D et 3D en jouant sur la topologie et le rapport cluster / espaceur et donc de moduler les propriétés de conduction des matériaux finaux. Le composé $(EDT\text{-}TTF)_8(p\text{-}BIB)[Re_6S^i_8(CN)^a_6]$ (p-BIB pour *para*-bis(iodo-éthynyl)benzène) (Figure I.12) [63] est le premier à avoir été obtenu selon cette stratégie. Sa structure est basée sur des chaînes de motifs $[Re_6S^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ et de molécules espaceuses (p-BIB). L'empilement des cations radicaux et leur degré d'oxydation induit pour ce matériau des propriétés semi-conductrices.

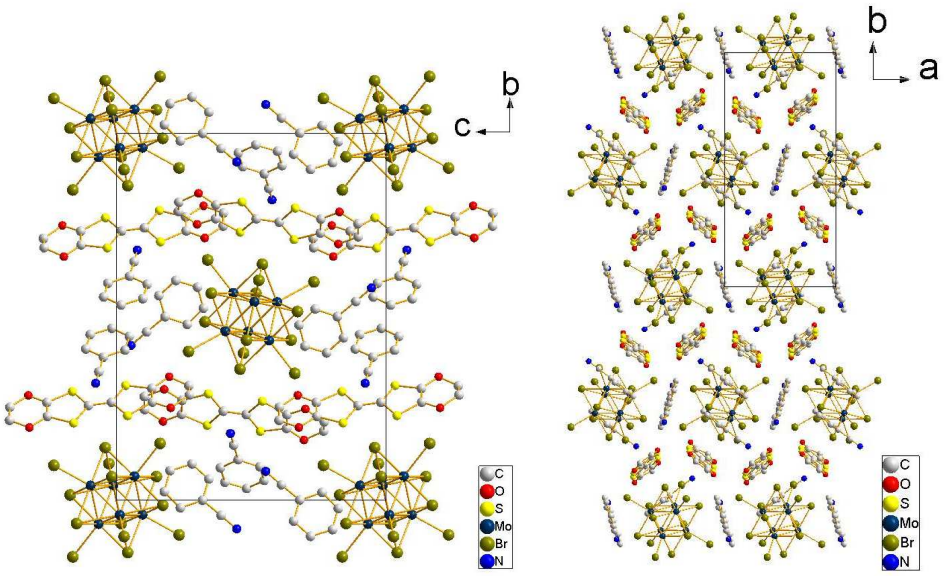


Figure I.10. Projection de la structure cristalline du composé $(BEDO\text{-}TTF)_2Mo_6Br_{14}(PhCN)_4$ [58] selon l'axe *a* et selon l'axe *c* en a) et b), respectivement.

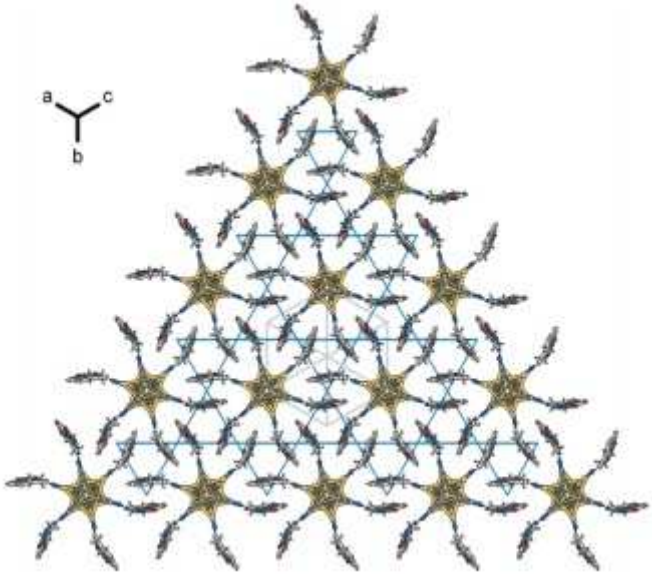


Figure I.11. Représentation de la structure cristalline du composé (EDT-TTF-$CONH_2)_6[Re_6S^i_8(CN)^a_6]$ [61].

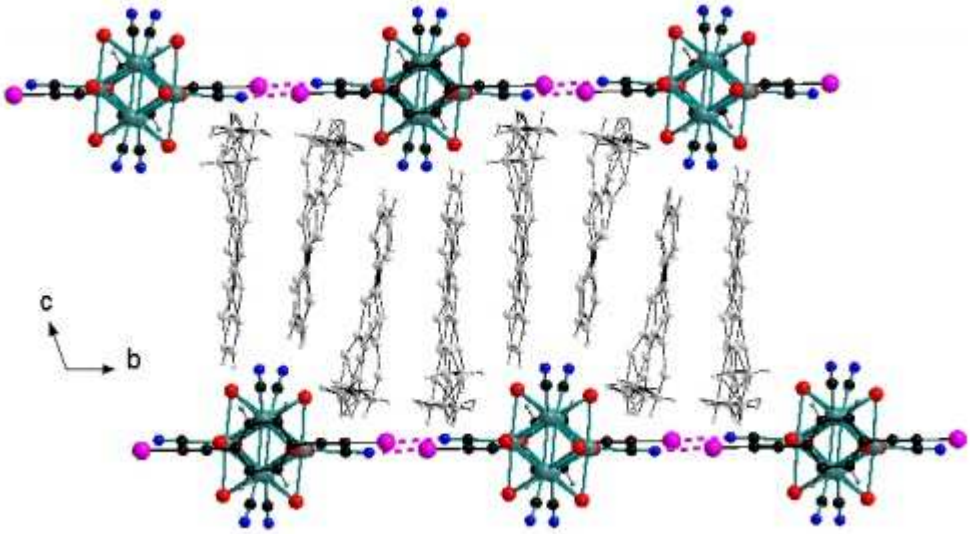


Figure I.12. Projection selon l'axe *a* de la structure cristalline du composé $(EDT\text{-}TTF)_8$(p-BIB)$[Re_6S^i_8(CN)^a_6]$ [63].

2- Complexes de coordination à dimensionnalité variable basés sur des motifs hexacyanés

La nature bidentate des ligands CN^- les rend particulièrement intéressants pour obtenir des polymères de coordination. L'exemple le plus connu est le Bleu de Prusse de formule $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3.xH_2O$ avec x = 14-16 et ses dérivés [64, 65, 66]. Vers la fin des années 90, les groupes de Long aux Etats-Unis et de Fedorov en Russie ont été les premiers à remarquer l'analogie entre le complexe de fer^{+II} hexacyané que l'on retrouve dans le Bleu de Prusse et les clusters de rhénium hexacynanés $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se). Ils ont donc eu, au même moment, l'idée de remplacer le complexe $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ par les motifs $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se) en faisant l'hypothèse qu'il serait alors possible d'obtenir des architectures similaires au Bleu de Prusse et à ses dérivés mais avec des porosités plus importantes du fait des dimensions supérieures des clusters de rhénium comparés au complexe de fer (10.32 Å contre 6.17 Å) [67, 68]. Les premiers composés à avoir été synthétisés sont $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2.15H_2O$, $(H_3O)_2Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2.14.5H_2O$, $Cs_2[trans\text{-}Fe(H_2O)_2]_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2.12H_2O$, $Cs_2[trans\text{-}Fe(H_2O)_2][Re_6S_8(CN)_6]$, et $[Zn(H_2O)]_2[Re_6S_8(CN)_6].7H_2O$. Les trois premiers composés cristallisent dans une structure type similaire représentée sur la Figure I.13. La seule différence entre les trois composés est que dans un cas la charge négative du complexe $M_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2^{2-}$ est contrebalancée par deux ions H_3O^+ et dans les autres cas par deux ions Cs^+. Le composé $Cs_2[trans\text{-}Fe(H_2O)_2][Re_6S_8(CN)_6]$ possède une structure en feuillet représentée sur la Figure I.14 dans laquelle les atomes de fer sont coordinés par quatre clusters dans le plan et par deux molécules d'eau en position trans. L'empilement des plans de clusters forme des cavités dans lesquelles viennent s'insérer les ions Cs^+ qui contrebalancent la charge négative du complexe $[trans\text{-}Fe(H_2O)_2][Re_6S_8(CN)_6]^{2-}$. Dans le composé $[Zn(H_2O)]_2[Re_6S_8(CN)_6].7H_2O$, la présence des Cs^+ a été évitée par un excès de zinc en solution lors de la réaction et cela a conduit à une structure tridimensionnelle mais formée de deux réseaux interpénétrés. Tous ces composés ne sont pas des analogues au Bleu de Prusse, au sens strict du terme, puisque le métal de transition est ici à chaque fois coordiné par trois ou quatre clusters et des molécules d'eau viennent ensuite compléter sa sphère de coordination.

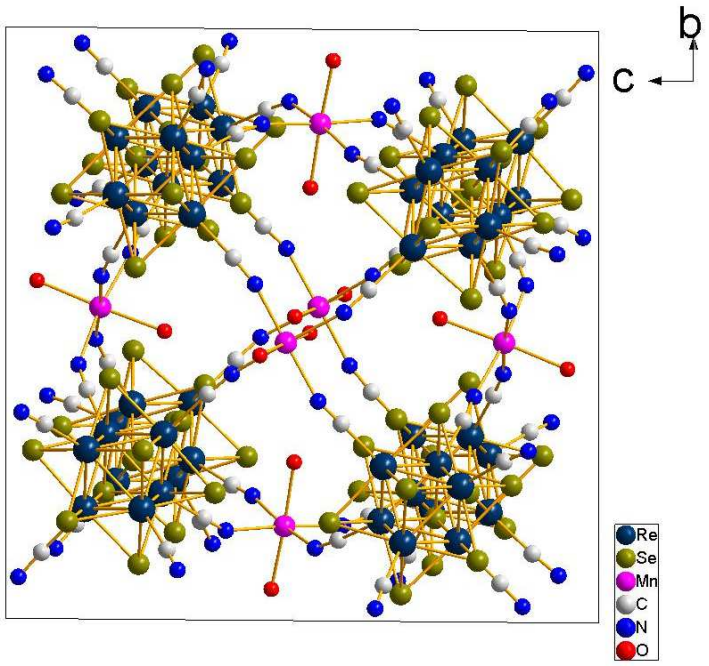


Figure I.13. Représentation de la structure cristalline du composé $Cs_2Mn_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2.15H_2O$ [67]. Les contre-cations Cs^+ et les molécules d'eau de cristallisation ne sont pas représentés par soucis de clarté.

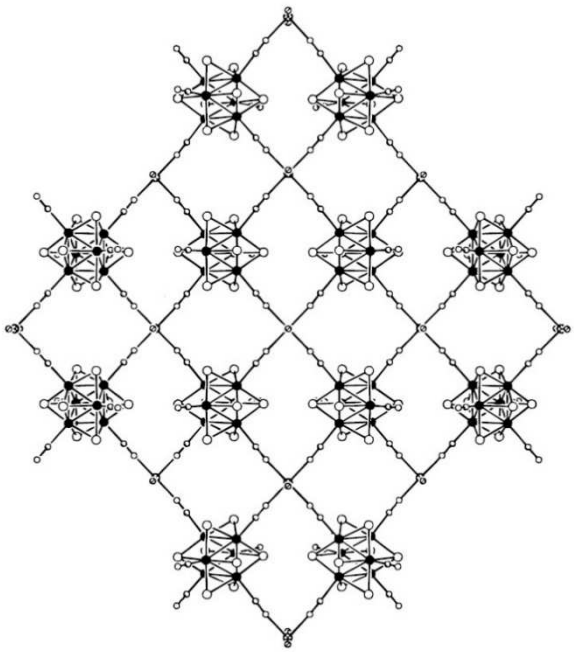


Figure I.14. Représentation de la structure cristalline du composé Cs_2[trans-$Fe(H_2O)_2$][$Re_6S_8(CN)_6$] [68] avec mise en évidence d'un plan de cluster. Les contre-cations Cs^+ ne sont pas représentés.

Les premiers analogues au Bleu de Prusse basés sur les motifs $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = Se, Te) ont été obtenus par Long *et al.* en 1999. Il s'agit des composés $Ga_4[Re_6Se_8(CN)_6]_3.xH_2O$ et $Fe_4[Re_6Te_8(CN)_6]_3.xH_2O$ [69]. Les deux composés sont isostructuraux et leur structure cristalline est représentée sur la Figure I.15b. Comme nous pouvons le constater, ces composés sont bien des analogues au Bleu de Prusse (Figure I.15a) puisque les métaux de transition sont coordinés par six clusters, que les motifs $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = Se, Te) occupent leurs positions cristallographiques à 75% et qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace *Fm*-3*m*.

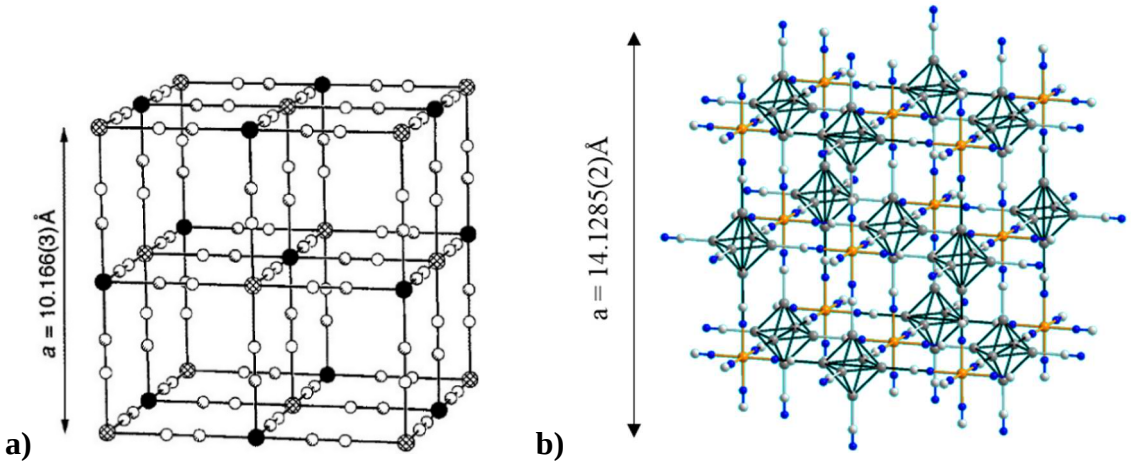


Figure I.15. Représentation de la structure cristalline du Bleu de Prusse en a) et des composés $Ga_4[Re_6Se_8(CN)_6]_3.xH_2O$ et $Fe_4[Re_6Te_8(CN)_6]_3.xH_2O$ [69] en b). Mise en évidence de l'analogie structurale entre le Bleu de Prusse et ses analogues au rhénium ainsi que de leurs dimensions supérieures.

Dans des travaux postérieurs, Long *et al.* ont démontré qu'il était possible de moduler la porosité des composés obtenus en jouant sur l'équilibre des charges entre les motifs à clusters et les métaux de transition [70]. En effet le composé $Ni_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2.33H_2O$ contient un pourcentage de vide plus important que le composé $Fe_4[Re_6Se_8(CN)_6]_3.36H_2O$ puisque les motifs $[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{3-}$ occupent leurs positions cristallographiques à 67% dans le composé au nickel alors que les motifs $[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{4-}$, dans le composé au fer, les occupent à 75% laissant donc un volume de vide accessible inférieur. A noter que les auteurs, sur l'ensemble des composés, ont réalisé des analyses thermogravimétriques et des mesures d'adsorption de dihydrogène indiquant que les composés subissaient une contraction de maille de quelques pourcents à haute température et qu'ils présentaient des surfaces spécifiques allant jusqu'à 521 $m^2.cm^{-3}$. Ils ont également réalisé des études magnétométriques à l'aide d'un SQUID

démontrant que les composés au fer, nickel et cobalt étaient paramagnétiques mais qu'aucun d'eux ne présentaient de couplage magnétique entre les complexes de métaux de transition via les clusters octaédriques de rhénium. Le composé au nickel, qui est pourtant basé sur des clusters paramagnétiques $[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{3-}$ oxydé avec un VEC de 23 électrons, ne présente pas non plus de couplage magnétique. Les auteurs ont attribué cela au fait que l'électron célibataire du cluster est dans une orbitale de type e_g à caractère Re-Re liant et que ses orbitales, de symétrie δ, n'interagissent pas avec les orbitales de symétrie σ ou π des ligands cyanures.

Par la suite, les travaux de Fedorov et de Kim ont démontré qu'en utilisant des ligands chélateurs comme l'éthylène diamine, il était possible d'éviter la formation de structures compactes et de réseaux interpénétrés mais également de contrôler la dimensionnalité des composés synthétisés en fonction du nombre de sites de coordination du métal de transition préalablement bloqués [71-77]. En effet, lorsque le métal de transition est totalement coordiné par trois éthylène diamine par exemple, l'ensemble de ses sites de coordination est bloqué et les composés obtenus sont des complexes moléculaires (Figure I.16) [71]. Si le métal de transition possède deux types de cordination différents laissant dans un cas un site de libre et dans l'autre cas deux sites de libres, le composé obtenu peut être un polymère de coordination 1D (Figure I.17) [71]. Lorsque le métal de transition possède deux sites de coordination de libres, les composés obtenus peuvent être des polymères de coordination à 2D ou 3D car cela dépend de l'arrangement structural (Figures I.18 et I.19) [71, 75].

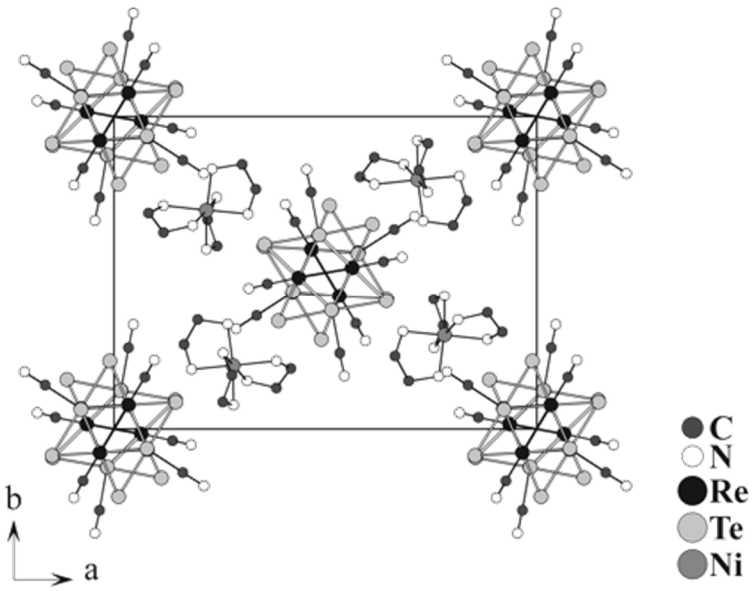


Figure I.16. Projection selon l'axe *c* de la structure cristalline du composé $[Ni(en)_3]_2[Re_6Te_8(CN)_6].10H_2O$ [71]

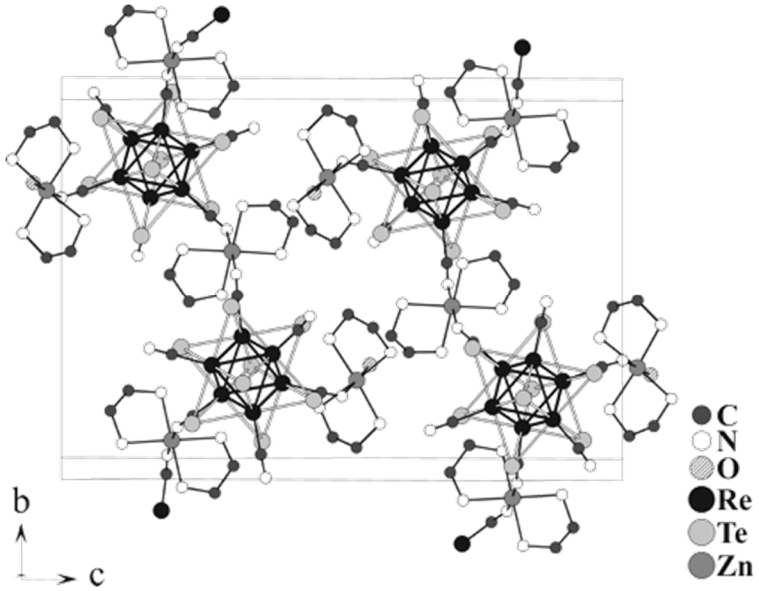


Figure I.17. Projection selon l'axe *a* de la structure cristalline 1D du composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}\ Re_6Te_8(CN)_6].3H_2O$ [71].

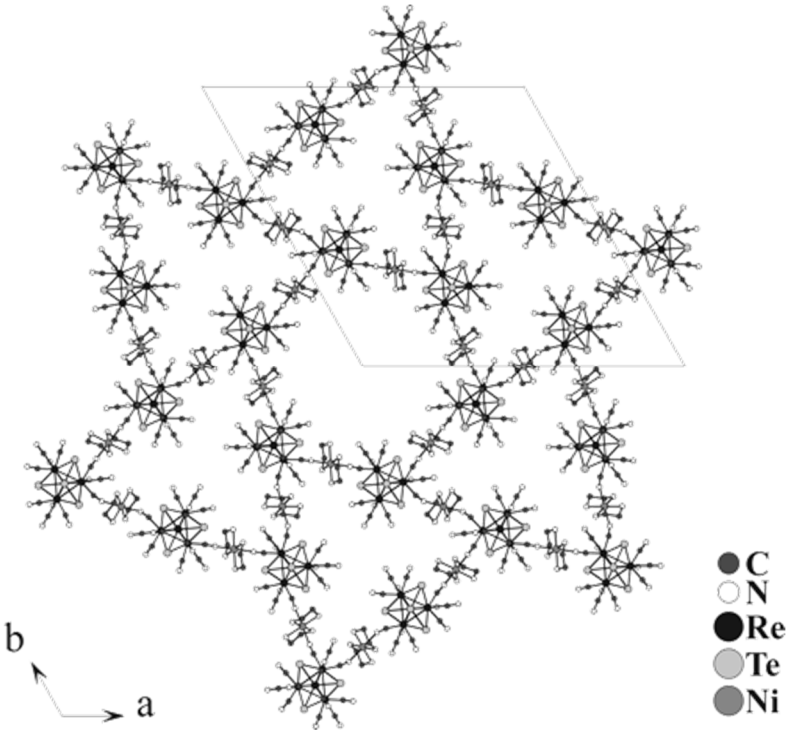


Figure I.18. Projection selon l'axe *c* de la structure cristalline 2D du composé $[Ni(NH_3)_2(en)_2][\{Ni(en)_2\}_3\text{-}\ \{Re_4Te_4(CN)_{12}\}_2].38H_2O$ [71].

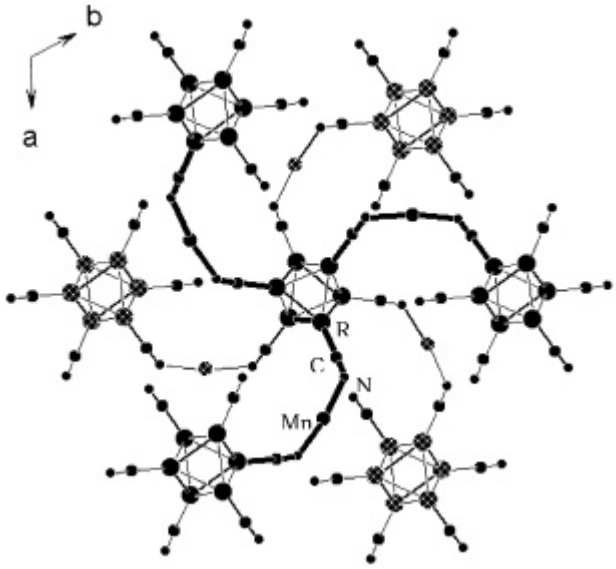


Figure I.19. Projection selon l'axe *c* de la structure cristalline 3D du composé $Na[Mn(salen)]_3[Re_6Se_8(CN)_6]$ [75].

Il est également important de mentionner que des polymères de coordination ont été obtenus à partir de motifs hexacyanés de rhénium et de terres rares complexées notamment avec de l'eau [78], du glycérol [79] ou encore du DMF [80]. Les auteurs ont ainsi obtenu des polymères de coordination à dimensionnalité variable. L'étude des propriétés magnétiques montrent que pour certains composés présentant des clusters à 23 électrons. Un faible couplage antiferromagnétique entre les terres rares complexées et les clusters magnétiques est mis en évidence à basse température. Néanmoins aucun des composés obtenus ne présente de propriétés de luminescence.

Quelques polymères de coordination ont également été obtenus à partir de motifs hexacyanés de nobium et de métaux de transition [81-83]. Le composé $(Me_4N)_2Mn[Nb_6Cl_{12}(CN)_6]$ dont la structure est représentée sur la Figure I.20, est un bon exemple d'analogue du Bleu de Prusse. Les cavités du réseau sont ici remplies par les ions tétraméthylammonium afin de contrebalancer la charge négative du complexe $[MnNb_6Cl_{12}(CN)_6]^{2-}$.

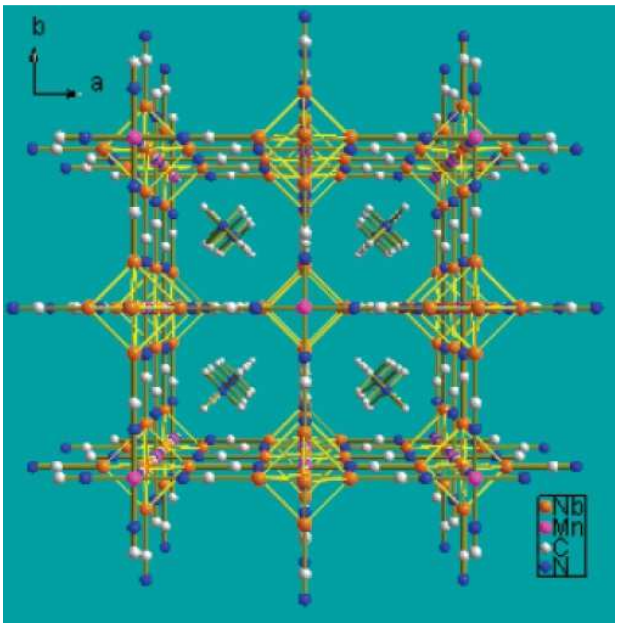


Figure I.20. Projection selon l'axe *c* de la structure cristalline du composé $(Me_4N)_2[MnNb_6Cl_{12}(CN)_6]$ [81].

En revanche, seul un polymère de coordination basé sur des motifs hexacyanés de molybdène est reporté dans la littérature. Il s'agit du composé [*trans*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] [50]. Sa structure cristalline est similaire à celle du composé Cs_2[*trans*-$Fe(H_2O)_2$][$Re_6S_8(CN)_6$] que nous avons évoquée précédemment. Ici, les cavités ne sont pas remplies par des contre-cations puisque les charges sont déjà équilibrées entre le métal de transition et le cluster ce qui conduit à un composé poreux (environ 15% du volume de maille) (Figure I.21).

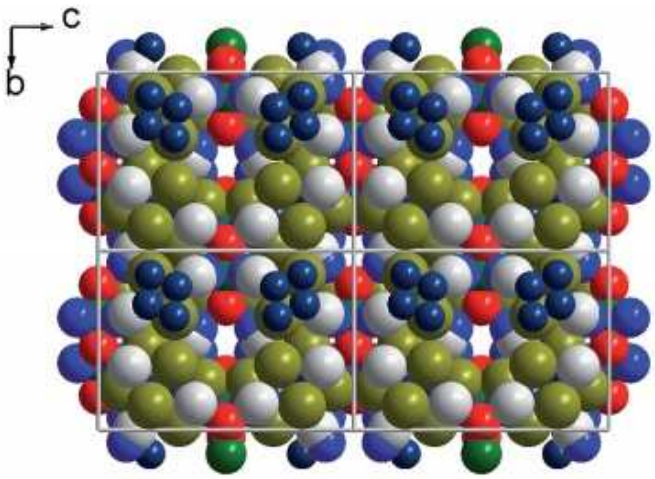


Figure I.21. « Space filling model » de la projection selon l'axe *a* de la structure cristalline du compose [*trans*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] [50] mettant en évidence les cavités formées par l'empilement des plans de clusters.

3- Substitution des ligands apicaux halogène par des ligands organiques : des assemblages supramoléculaires aux nanomatériaux fonctionnels

La taille et la géométrie des clusters octaédriques rend possible la coordination de ligands volumineux en position apicale car l'encombrement stérique est assez faible. 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.

Les clusters purement inorganiques présentent des propriétés intrinsèques (électronique, magnétique, optique) comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents mais ils présentent aussi un caractère céramique, ce qui rend leur mise en forme complexe. En effet les composés à clusters purement inorganiques présentent une grande dureté, ils sont donc rigides et peu déformables ce qui rend difficile leur intégration dans des dispositifs. L'objectif d'associer des ligands organiques à des clusters est donc double : d'une part, obtenir des assemblages supramoléculaires dans lesquels les propriétés des clusters pourront éventuellement interagir avec celles des ligands et d'autre part, élaborer des matériaux fonctionnels par incorporation des clusters dans des matrices organiques.

a. Elaboration et structuration d'assemblages supramoléculaires en chimie de coordination

Afin de faciliter de futures substitutions apicales par des ligands organiques, il est préférable de réaliser une première substitution par des ligands fortement labiles.

Ainsi Shriver *et al*. ont synthétisé, dès le début des années 90, le motif intermédiaire $[Mo_6X^i_8(CF_3SO_3)^a_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) (Figure I.22) [84] qui servira de précurseurs pour l'élaboration de nombreux composés à assemblages supramoléculaires et dans lequel les halogènes apicaux sont remplacés par les groupements CF_3SO_3 très labiles par l'intermédiaire d'une liaison métal-oxygène.

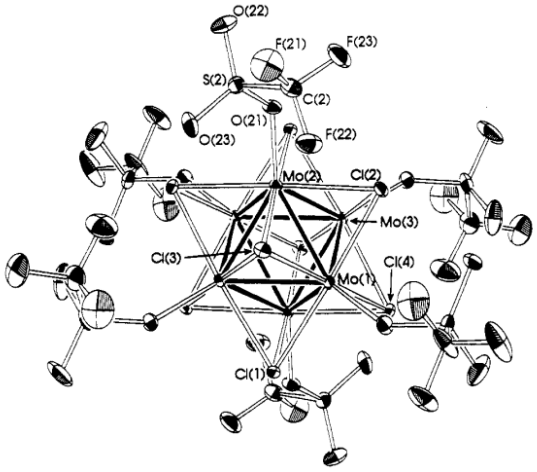


Figure I.22. Représentation du motif $[Mo_6X^i_8(CF_3SO_3)^a_6]^{2-}$ selon la référence [84]

Kirakci *et al*. ont réalisé un travail très intéressant à partir du motif $[Mo_6X^i_8(CF_3SO_3)^a_6]^{2-}$ (X = Br, I) [85]. Dans un premier temps, ils ont substitué les six ligands apicaux CF_3SO_3 par des pyridines simples, par des pyridines organométalliques ou encore par des pyridines dendritiques en position apicales conduisant à des structures en étoiles très originales (Figure I.23 et I.24). Dans ce dernier cas les composés obtenus sont sensibles à l'air et à la chaleur probablement parce que la grande taille des dendrons affaiblit la liaison métal-azote de la pyridine. Ces travaux démontrent une totale maîtrise des substituions apicales par des groupements complexes.

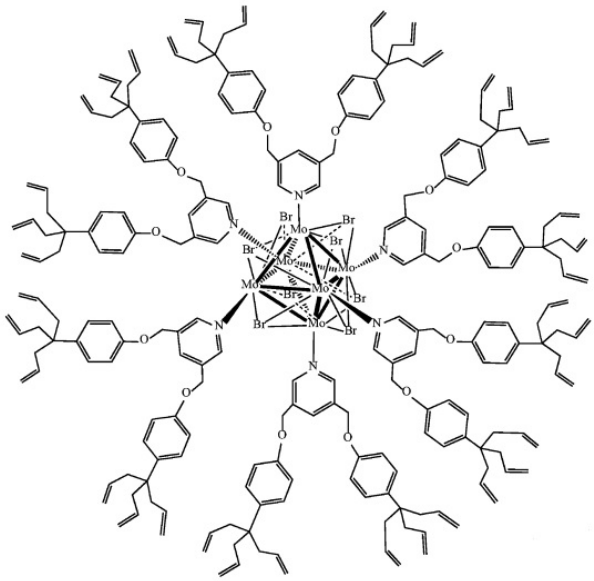


Figure I.23. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_8(3,3'\text{-}\{CH_2O\text{-}p\text{-}C_6H_4C(CH_2CH{=}CH_2)_3\}_2Py)^a_6]^{4+}$ selon la référence [85].

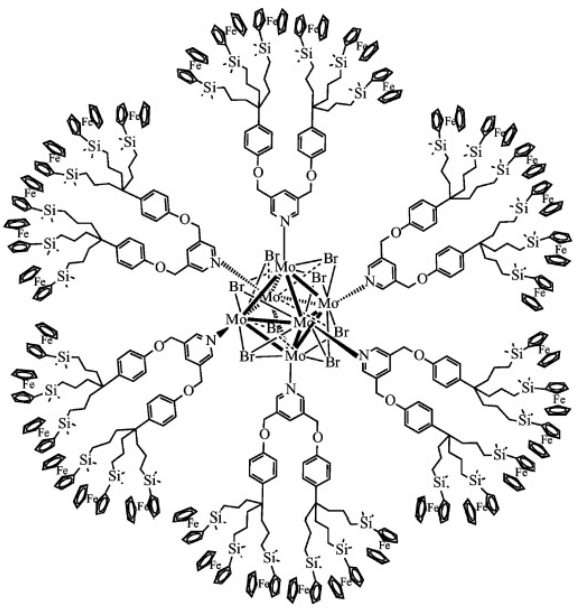


Figure I.24. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_8(3,3'\text{-}\{CH_2O\text{-}p\text{-}C_6H_4C(CH_2CH_2CH_2SiMe_2C_5H_5FeCp)_3\}_2Py)^a_6]^{4+}$ selon la référence [85].

D. Astruc *et al*. ont par la suite synthétisé le composé $((n\text{-}Bu)_4N)_2\text{-}[Mo_6Br_8(OC_6H_4C(C_3H_6SiC_2H_6Fe)_3)_6]$ dans lequel les clusters sont complexés à des dendrons tri-silylferrocenyl-phenolates en position apicale par l'intermédiaire d'une liaison métal-oxygène. Les fonctions ferrocènes en terminaison des branches du dendron permettent la détection du dianion adenosine triphosphate (ATP^{2-}) car les interactions électrostatiques entre l'ATP^{2-} et le ferrocène entraînent un déplacement des potentiels d'oxydoréduction de ce dernier [86].

Dans la chimie du rhénium, les motifs intermédiaires à l'élaboration d'assemblages supramoléculaires $[Re_6S^i_8(PEt_3)^a_nBr^a_{6-n}]^{(n-4)+}$ (n = 2-16) [43], $[Re_6Se^i_8(PEt_3)^a_nI^a_{6-n}]^{(n-4)+}$ (n = 3-16) [87] ont été synthétisés à la fin des années 90 par Holm *et al*. Ces phases ont été utilisées par la suite en tant que précurseurs dans des synthèses directes de composés multi-clusters notamment (Figures I.25 et I.26) [88, 89].

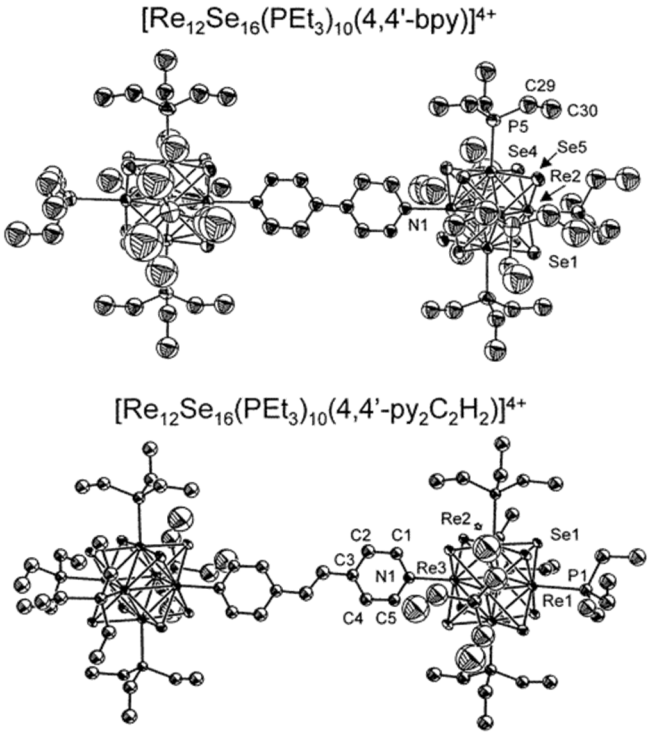


Figure I.25. Représentation graphique des motifs multi-clusters $[Re_{12}Se^{i}_{16}(Pet_3)^{a}_{10}$-$(4,4'\text{-bpy})^{a\text{-}a}_{1/2}]^{4+}$ et $[Re_{12}Se^{i}_{16}(Pet_3)^{a}_{10}(4,4'\text{-py}_2C_2H_2)^{a\text{-}a}_{1/2}]^{4+}$ selon la référence [88].

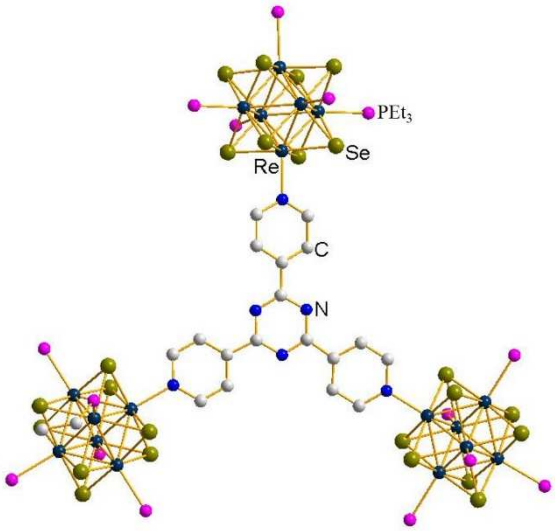


Figure I.26. Représentation graphique d'un composé multi-clusters [89].

La réaction des composés à clusters octaédriques de rhénium solubles dans l'acétonitrile ou le dichlorométhane avec $AgBF_4$ ou $AgSbF_6$ selon le schéma réactionnel simplifié décrit ci-dessous, a permis d'isoler de nouveaux composés hybrides. Ces derniers, après réaction, présentent des molécules de solvants (notées « solv. » dans le schéma réactionnel) neutres et très labiles en position apicale. Ils se sont alors révélés être de très bons précurseurs pour le

greffage d'autres ligands organiques originaux, neutres ou anioniques, tels que les dendrimères [90, 91] (Figure I.27).

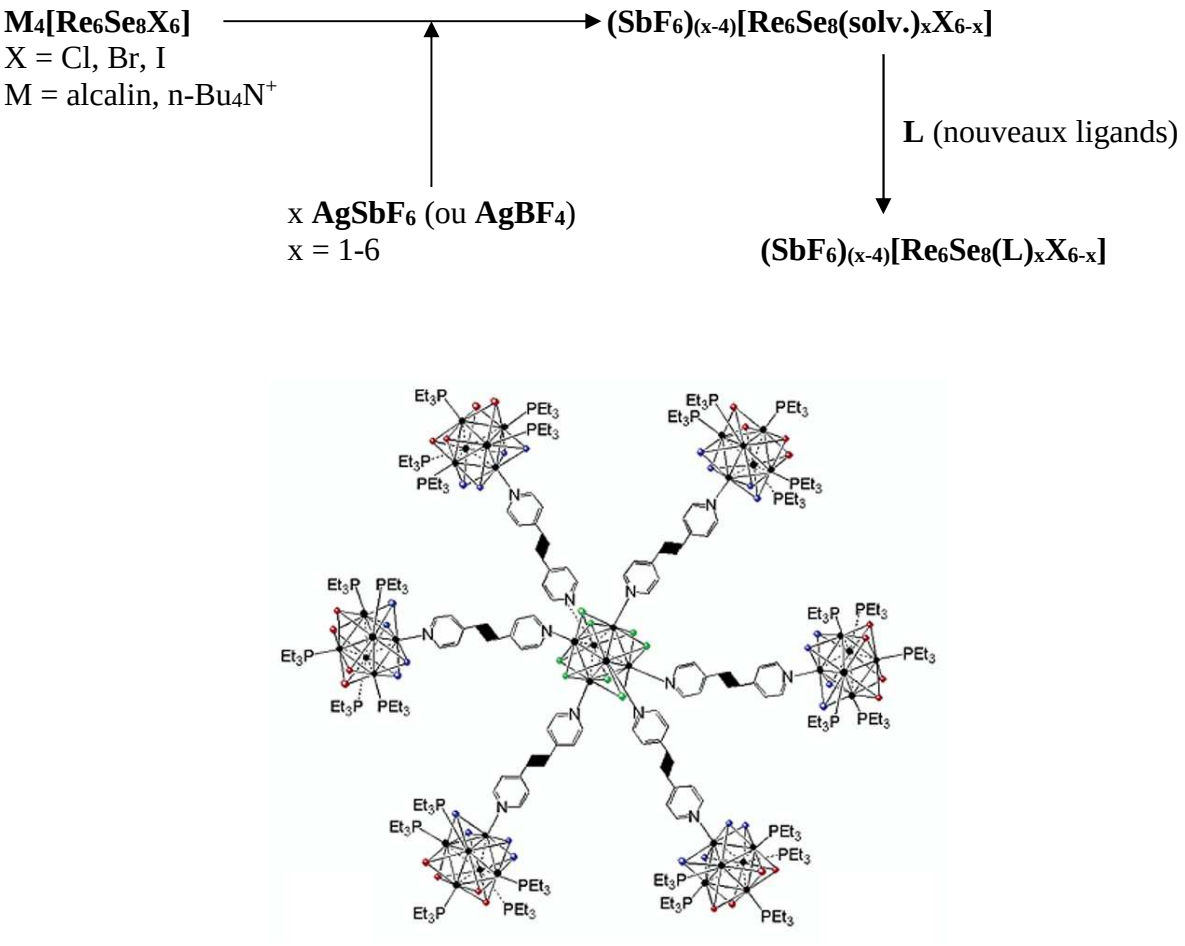


Figure I.27. Illustration du greffage de ligands dendrimères en position apicale du cluster Re_6 selon la référence [91].

Plus récemment, R. El Osta *et al*. sont parvenus à substituer de façon sélective les ligands OH^- du cluster $K_4[Re_6S_8(OH)_6].8H_2O$ par des ligands organiques comme la 4,4'-bipyridine et l'aminopyridine (Figure I.28). Les composés obtenus présentent des réseaux supramoléculaires stabilisés par des recouvrements π-π et des liaisons hydrogène (Figure I.29). Les auteurs ont également étudié les propriétés de luminescence de ces composés et ont ainsi démontré qu'ils émettaient dans le proche infra-rouge [92].

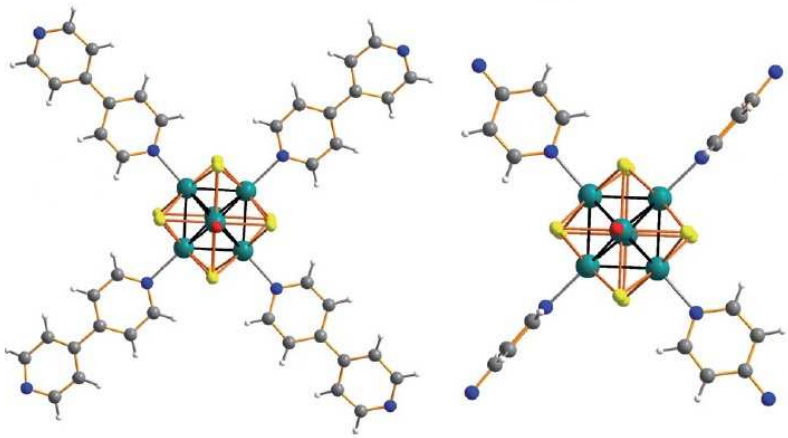


Figure I.28. Illustration d'une substitution sélective des ligands apicaux OH^- dans le motif $[Re_6S^i_8(OH)^a_6]^{4-}$ par de la bipyridine à gauche et par de l'aminopyridine à droite selon la référence [92].

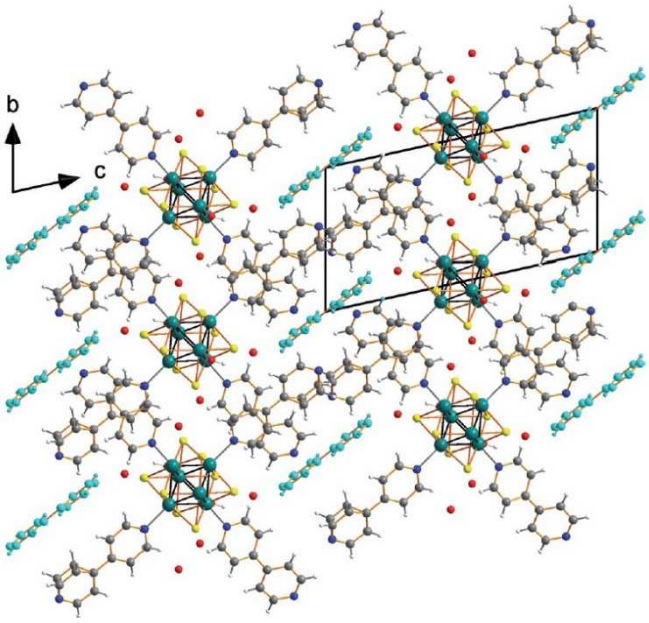


Figure I.29. Représentation structurale du composé $[Re_6S_8(OH)_2(bpy)_4].bpy.4H_2O$ présentant un réseau supramoléculaire 2D selon la référence [92].

b. Optimisation des propriétés de luminescence

Nous avons vu plus haut que les composés inorganiques à clusters octaédriques de métaux de transition présentent des propriétés de luminescence et que ces propriétés sont dépendantes de la nature du métal au sein du cluster mais également de la nature des ligands. En effet, nous avons mentionné que pour les composés basés sur des clusters octaédriques de molybdène, les rendements quantiques ainsi que les durées de vie d'émission diminuaient lorsque le ligand en position apicale passait du chlore à l'iode tandis que l'inverse était observé pour des composés à clusters de tungstène. Nous avons également précisé que les meilleurs composés à clusters octaédriques de molybdène purement inorganique présentent des rendements quantiques et des durées de vie allant respectivement jusqu'à 15% et 180 µs [34].

Les travaux précurseurs de substitution des ligands apicaux inorganiques par des ligands organiques vont permettre le développement d'une chimie qui va consister à optimiser les propriétés de luminescence des composés à clusters pour d'éventuelles applications médicales. En effet, des matériaux possédant de longues durées de vie d'émission sont d'un grand intérêt pour l'imagerie bio médicale [93], le contrôle de l'hypoxie des cellules vivantes [94] ou encore pour diagnostiquer les cancers [95]. De plus, le transfert d'énergie entre les états triplets des composés à clusters et de l'oxygène peut générer de l'oxygène singulet O_2 ($^1\Delta_g$) [96] connu pour ses propriétés anti-bactéricide [97] et anti-tumorale [98].

Shriver *et al*. ont été les premiers à étudier les propriétés de luminescence des composés à motifs disubstitués $[Mo_6Cl^i_8Cl^a_4L^a_2]^{2-}$ (L = MeOH ou groupe pyridyle) [99]. Il en résulte que ces composés présentent des états excités de durée de vie inférieure à celles rapportées pour le composé à motif inorganique $[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-}$. Les propriétés optiques des premiers composés hexasubstitués $(Bu_4N)_2[Mo_6Cl_8L_6]$ (L = $CF_3SO_3^-$, $CH_2{=}CHCO_2^-$, $CF_3CO_2^-$) ont été réalisées en solution dans le dichlorométhane à 297 K et à l'état solide à 77 K par O. A. Adamenko *et al*. [100]. Ces composés présentent des états excités avec des durées de vie assez longues comprises entre 110 et 300 µs. Par la suite, F. Szczepura *et al*. ont étudié les propriétés de luminescence d'une série de composés à clusters octaédriques de molybdène contenant des ligands thiolates $[Mo_6Cl^i_8(SR)^a_6]^{2-}$ (R = Et, Bu, Ph, Bn) [101]. Les composés présentent des durées de vie allant de 6 à 26 µs et des rendements quantiques allant de 0.2 à 6%. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles mesurées pour le composé basé sur le motif $[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-}$. Les auteurs ont attribué cela au fait que les ligands thiolates devaient affecter de façon plus importante les phénomènes de désexcitation non radiative que les ligands Cl^-. M. N. Sokolov *et al*. ont été les

premiers à étudier les propriétés de luminescence de composés basés sur les motifs bromés et iodés $[Mo_6X^i_8(C_3F_7COO)^a_6]^{2-}$ (X = Br ou I) [102]. Ils ont démontré que ces composés présentent des rendements quantiques et des durées de vie d'émission incroyablement élevés en solution dans l'acétonitrile à 298 K. En effet, le motif $[Mo_6Br^i_8(C_3F_7COO)^a_6]^{2-}$ présente un rendement quantique de 36% et une durée de vie d'émission de 370 µs. Le composé $[Mo_6I^i_8(C_3F_7COO)^a_6]^{2-}$ quant à lui, présente un rendement quantique de 59% et une durée de vie d'émission de 303 µs. Ces résultats ont encouragé les recherches sur les dérivés des iodures de molybdène et en 2012 K. Kirakci *et al*. ont synthétisé le composé $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CF_3CO_2)_6]$ (Figure I.30) qui présente une durée de vie d'émission dans l'acétonitrile de 182 µs et un rendement quantique d'émission de 100% [103]. Les auteurs ont également démontré que la luminescence du composé était « quenchée » par l'oxygène et que cela conduisait à la production d'oxygène singulet en solution. Plus récemment K. Kirakci *et al*. ont synthétisé et étudié les propriétés de luminescence des composés $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(\text{pyrène-COO})_6]$ et $(Ph_4P)_2[Mo_6I_8(\text{anthracène-COO})_6]$ dans lesquels les groupes pyrène et anthracène jouent le rôle d'antenne (Figure I.31) [104]. Il s'avère que le composé à base de pyrène est le composé à cluster octaédrique de molybdène le plus lumineux jamais synthétisé. En effet, il présente un coefficient d'absorption molaire à 355 nm égale à 2,3 x 10^5 M^{-1} cm^{-1} alors que l'ordre de grandeur des coefficients d'absorption molaire pour les autres composés à clusters de molybdène est 10^3 M^{-1} cm^{-1}.

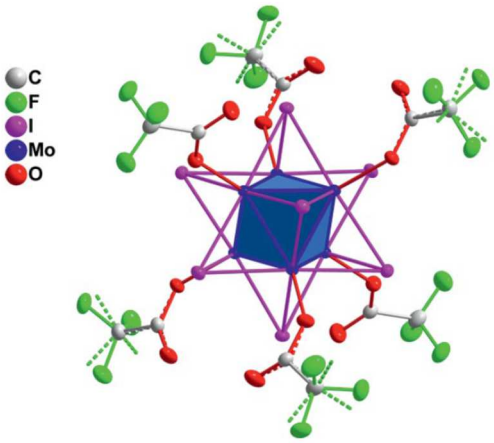


Figure I.30. Représentation du motif $[Mo_6I_8(CF_3CO_2)_6]^{2-}$ dans la structure du composé $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(CF_3CO_2)_6]$ [103]. Les traits en pointillés représentent le désordre des positions des ligands apicaux.

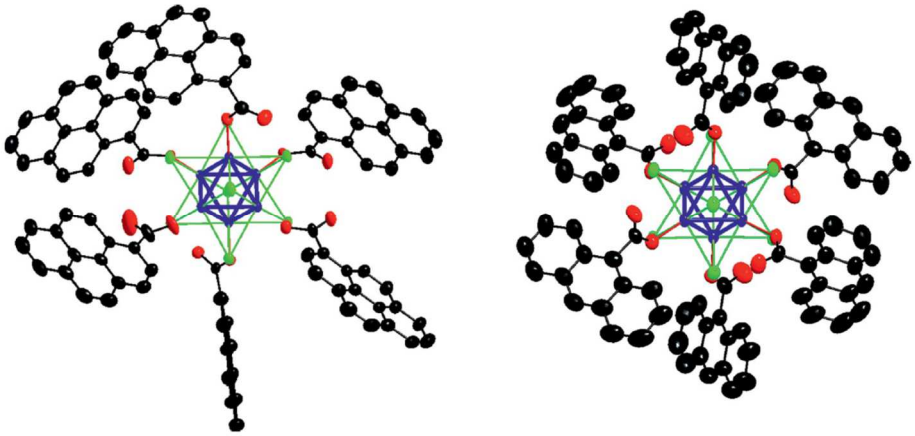


Figure I.31. Représentation des motifs $[Mo_6I_8(pyrène\text{-}COO)_6]^{2-}$ (gauche) et $[Mo_6I_8\text{-}(anthracène\text{-}COO)_6]2-$ (droite) dans les structures des composés $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(pyrène\text{-}COO)_6]$ et $(Ph_4P)_2[Mo_6I_8(anthracène\text{-}COO)_6]$ [104].

Les composés à clusters octaédriques de rhénium présentent également des propriétés de luminescence mais, dans l'ensemble, elles sont inférieures à celles rencontrées dans les composés basés sur des clusters de molybdène. En effet, parmi les composés à base de rhénium aux propriétés d'émission intéressantes, on trouve les hexacyanure de molybdène $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (Q = S or Se) [105] ou encore des composés hybrides comme $K_4[Re_6S_8(COOH)_6]$ [106] et $K_4[Re_6S_8(CH_3COO)_6].8H_2O$ [107] mais les rendements quantiques et les durées de vie d'émission ne dépassent respectivement pas les 15% et 17 µs.

c. *Incorporation de clusters dans des matrices organiques : élaboration de nanomatériaux fonctionnels*

Nous avons vu précédemment que la substitution apicale par des ligands organiques permettait de structurer des assemblages supramoléculaires mais également d'optimiser les propriétés de luminescence intrinsèques au cluster. Néanmoins, en vue d'application dans les domaines de l'optique ou encore de la médecine, les matériaux synthétisés doivent être faciles à mettre en forme afin de faciliter leur intégration dans des dispositifs optiques ou leur absorption par l'organisme. Or, comme nous l'avons déjà mentionné, les composés à clusters d'éléments de transition inorganiques présentent de grandes duretés. Ils sont donc rigides et difficiles à mettre en forme. Nous allons voir que l'utilisation de ligands organiques présentant des fonctions facilement modifiables telles que $–NH_2$, -COOH ou encore $–CONH_2$ en position

apicale des composés à clusters va permettre leur intégration dans des matrices organiques par copolymérisation. Les matériaux ainsi obtenu présenteront les propriétés mécaniques des polymères ainsi que les propriétés optiques des composés à clusters. Une première approche a été développée au début des années 90 mais les chercheurs ont été confrontés à des phénomènes de ségrégation de phase, c'est-à-dire l'agrégation des entités inorganiques et une inhomogénéité du matériau hybride résultant.

C'est en 1995 que F. J. DiSalvo *et al*. ont mis au point une technique permettant de s'affranchir de cette contrainte [108]. Elle consiste à fonctionnaliser les clusters par des ligands polymérisables dans un premier temps, puis de les faire copolymériser avec le monomère dans un second temps. Ainsi, ce groupe a synthétisé un nanocomposite hybride à partir de clusters de molybdène hexasubstitués par des ligands N-vinylimidazole (NVI) qui présentent une fonction vinyl polymérisable $[Mo_6Cl_8(NVI)_6](CF_3SO_3)_4$. Ces entités ont été obtenues par substitution des six ligands triflates du $((n\text{-}Bu_4)N)_2Mo_6Cl_8(CF_3SO_3)_6]$ par six NVI, ce qui a permis de les solubiliser dans l'unité monomère NVI puis d'effectuer leur copolymérisation après ajout de l'inhibiteur AIBN. Cette technique facilite la dispersion des clusters dans la matrice polymère car la présence des fonctions polymérisables permet au cluster fonctionnel de jouer le rôle d'unité monomère et ainsi de prévenir la ségrégation de phase.

Plus récemment, Y. Molard *et al*. ont intégré des clusters octaédriques de molybdène dans une matrice polymère PMMA en présence d'un complexe d'erbium (III) [109]. Pour cela, ils ont solubilisé le composé à cluster $((n\text{-}Bu_4)N)_2[Mo_6Br_8F_6]$ dans une solution d'acide méthacrylique en présence de méthylméthacrylate et du complexe d'erbium. En chauffant, les atomes de fluor en position apicale sont substitués par six méthacrylates qui sont ensuite copolymérisés après ajout de l'inhibiteur AIBN. Ils ont ainsi synthétisé des matériaux polymères hybrides dans lesquels les clusters conservaient leur propriété de luminescence. Ils ont démontré que plus la concentration de terre rare était élevée dans le matériau et plus l'émission du cluster était faible (Figure I.32) mais également que la présence du cluster augmentait d'un facteur six l'intensité d'émission de l'erbium avec un maximum d'émission à 1,5 µm (Figure I.33). En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les clusters octaédriques de molybdène ont une large fenêtre d'émission allant du rouge au proche infra-rouge, domaine dans lequel l'erbium (III) absorbe fortement. Ces résultats démontrent que par cette technique, les clusters peuvent servir de photo-sensibilisateur grâce à leurs propriétés optiques. Ces matériaux pourraient donc être utilisés dans les télécom. En effet, la longueur d'onde de 1,5 µm est utilisée dans les amplificateurs utilisant la bande C.

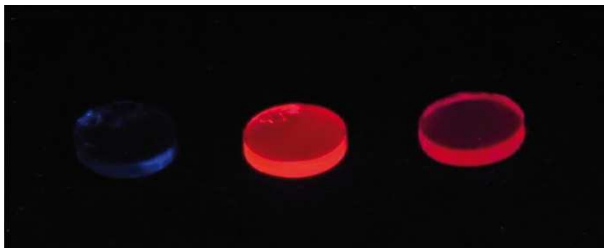


Figure I.32. Photographie des pastilles en PMMA contenant uniquement le complexe d'erbium à gauche, le copolymère avec 24 mg du complexe d'erbium au centre, et le copolymère avec 10 mg du complexe d'erbium à droite selon la référence [109]

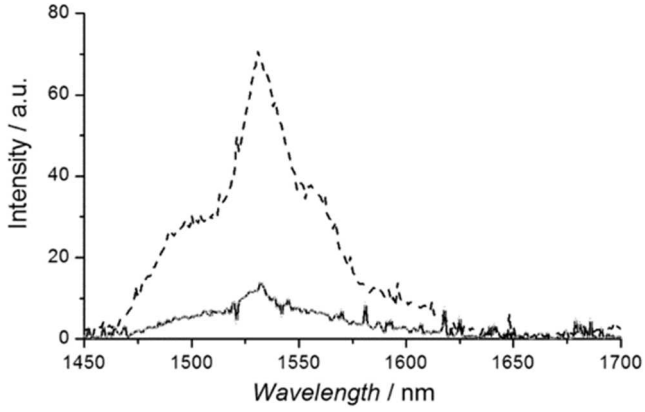


Figure I.33. Propriétés de luminescence à 25 °C sous excitation à λ_{exc} = 476,5 nm des pastilles contenant uniquement le complexe d'erbium (ligne continue) et contenant le complexe d'erbium et du cluster (ligne pointillé) selon la référence [109].

Concernant la chimie du rhénium, les premiers travaux concernant l'intégration des clusters dans des matrices organiques ont été réalisés par Z. Zheng *et al*. [110] selon une approche similaire à celle mise au point par F. J. DiSalvo *et al*. [108]. Dans un premier temps, les auteurs ont obtenu le composé $[Re_6Se_8(PEt_3)_5(4\text{-vinylpyridine})](SbF_6)_2$ par réaction entre $((n\text{-}Bu)_4N)_4[Re_6Se_8(PEt_3)_5(CH_3CN)]$ et la 4-vinylpyridine. Dans un second temps ils l'ont copolymérisé avec le styrène par l'intermédiaire de la fonction polymérisable de la 4-vinylpyridine. Ceci a permis d'obtenir une dispersion homogène des clusters dans la matrice polymère tout en conservant les propriétés physicochimiques du cluster.

Y. Molard *et al*. ont également réalisé un travail impressionnant sur l'intégration des clusters de molybdène et de rhénium dans des cristaux liquides, obtenant ainsi des nanomatériaux hybrides aux propriétés originales appelés clustomésogènes [50, 111-116]. Ils

ont élaboré trois approches différentes pour y parvenir (Figure I.34). La première, qualifiée d'approche covalente, s'appuie sur le caractère iono-covalent de la liaison M-L[a] qui permet la fonctionnalisation covalente des six positions apicales du cluster par des ligands organiques mésomorphes possédants une fonction acide carboxylique. La deuxième approche est dite supramoléculaire et consiste à utiliser des phénomènes de reconnaissance moléculaire entre le composé à cluster et un ligand organique promoteur du caractère cristal 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 ainsi d'utiliser le composé à cluster directement après synthèse à haute température. La combinaison des éthers couronnes 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. Cette technique a permis d'obtenir, pour la première fois, des clustomésogènes formant des colonnes (Figure I.35) [116]. L'approche ionique, enfin, 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. Cela peut mener à des clustomésogènes nématiques [115] qui représentent un intérêt particulier pour des applications optoélectroniques.

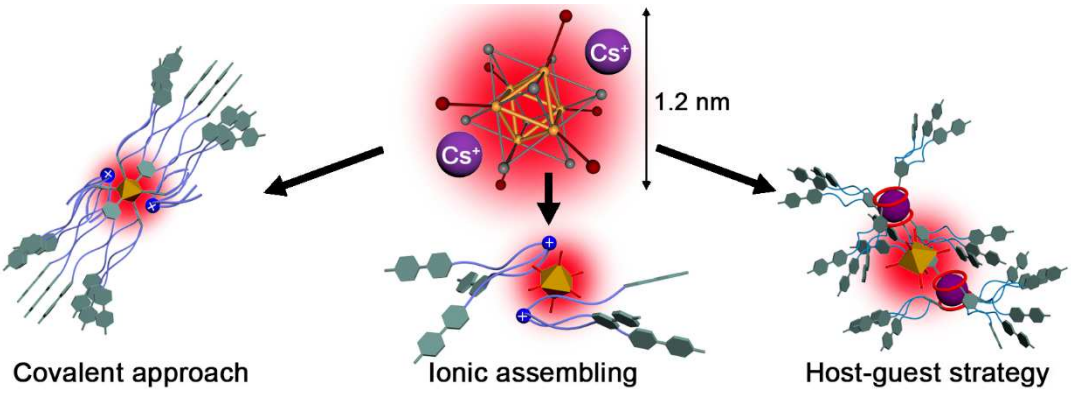


Figure I.34. Schéma décrivant les trois approches développées par Y. Molard *et al*. pour synthétiser des clustomésogènes [117].

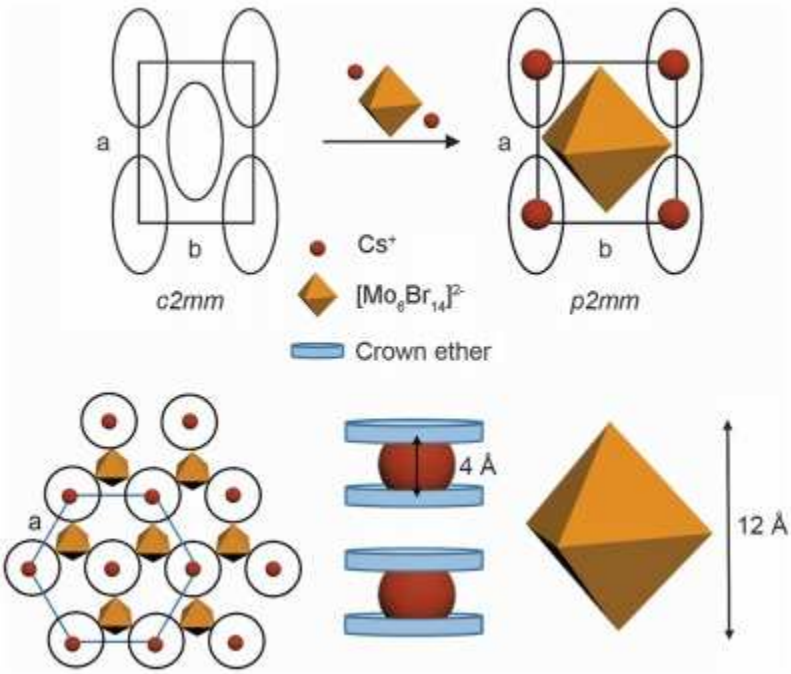


Figure I.35. Représentation schématique de la stratégie supramoléculaire et mise en évidence de la formation de colonnes selon la référence [116].

L'ensemble de ce travail bibliographique a eu pour vocation de décrire de façon qualitative l'histoire de la chimie des clusters octaédriques de molybdène et de rhénium depuis les premiers calculs d'orbitales moléculaires réalisés par Cotton et Hass dans les années 60 [12] jusqu'à nos jours et les différents axes qui ont été développés et rendus possible notamment grâce aux premiers travaux de mise en solution des clusters dans des solvants organiques [60]. Cette description n'a pas la prétention d'être exhaustive et de nombreux travaux très intéressants n'ont pas été abordés. Toutefois, nous pouvons tout de même mentionner que depuis quelques années un nouvel axe est en forte expansion. Il s'agit de l'incorporation des clusters dans des matrices inorganiques comme les nanoparticules de silice [118], d'or [33] et d'oxyde de zinc [119] ou encore du greffage de clusters sur de l'oxyde de graphène [120] ou des couches minces de silicium [41] pour des propriétés très intéressantes comme la catalyse [120], la photo-catalyse [33] ou encore pour le photovoltaïque [121] par greffage de clusters de molybdène sur des films de TiO_2 et NiO par chimisorption.

REFERENCES

[1] F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3 1217.

[2] R.A.D. Wentworth, R. Saillant, R.B. Jackson, W.E. Streib, K. Folting, *Inorg. Chem*., **1971**, 10, 1453.

[3] (a) A. Müller, R. Jostes, F.A. Cotton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **1980**, 19, 875. (b) R.E. McCarley, *Phil. Trans. R. Soc. Lond*., **1982**, A309, 141. (c) F.A. Cotton, *Polyhedron*, **1986**, 5, 3. (d) G.J. Miller, *J. Alloys Comp*., **1995**, 229, 93. (e) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, *Rev. Chim. Min*., **1974,** 11, 607.

[4] (a) C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C.R. Acad. Sci*., **1975**, 281C, 23. (b) Y. V. Mironov, A.V. Virovets, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **1998**, 37, 2507.

[5] (a) D.L. Kepert, *The Early Transition Metals, Academic press*, London, New-York, **1972** (b) A. Simon, *Clusters and Colloids from theory to application*, Ed. : G. Schmid, VCH Weinheim, **1994**, 373 (c) C. Perrin, *J. Alloys Comp*., **1997**, 262, 10 (d) A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem*., **1988**, 12, 337 (e) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*., **1990**, 29, 840

[6] M. Potel, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Rennes, **1981**

[7] H. Schafer, H.G. Von Schnering, *Angew. Chem*., **1964**, 20, 833

[8] K. Kirakci, S. Cordier, O. Hernandez, T. Roisnel, F. Paul, C. Perrin, *J. Solid State Chem*., **2005**, 178, 3117

[9] M. Potel, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent, *Mater. Res. Bull*. **1986**, 21, 1239

[10] L. Leduc, A. Perrin, M. ergent, J. C. Pilet, F. Le Traon, A. Le Traon, *Materials Lett*., **1985**, 3, 209

[11] C. Perrin, M. Potel, M. Sergent, *Acta Crystallographica*, **1983**, C 39, 415

[12] G. Pilet, A. Perrin, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 109

[13] F. A. Cotton, T. E. Hass, *Inorg. Chem*., **1964**, 3, 10

[14] L. Mattheiss, C. Fong, *Phys. Rev*., **1977**, B15, 1760

[15] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc*., **1983**, 105, 1150

[16] D. J. Robbins, A. J. Thomson, *J.C.S. Dalton*, **1972**, 2350

[17] N. Saito, S. Cordier, P. Lemoine, T. Ohsawa, Y. Wada, F. Grasset, J.S. Cross, N. Ohashi, *Inorg. Chem*. **2017**, 56, 6234−6243

[18] R. Chevrel, M. Sergent, Topics in Current Physics, Superconductivity in Ternary Compounds, I. Ø. Fischer and M. P. Maple Eds, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, **1982**, 25-86.

[19] A.W. Maverick, J.S. Nadjdzionek, D. MacKenzie, D.G Nocera, H.B. Gray, *J. Am. Chem.*

Soc., **1983**, 105, 1878

[20] D.G. Nocera, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*., **1984**, 106, 824

[21] J. A. Jackson, R.D. Mussell, D.G. Nocera, *Inorg. Chem*., **1993**, 32, 4643−4645

[22] Jackson, J. A.; Turro, C.; Newsham, M. D.; Nocera, D. G. J. Phys. Chem. 1990, 94, 4500−4507.

[23] K. Kirakci, P. Kubat, M. Dusek, K. Fejfarova, V. Sicha, J. Mosinger, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2012**, 2012, 3107−3111.

[24] K. Kirakci, P. Kubat, J. Langmaier, T. Polivka, M. Fuciman, K. Fejfarova, K. Lang, *Dalton Trans*. **2013**, 42, 7224− 7232.

[25] K. Kirakci, K. Šícha, J. Holub, P. Kubat, K. Lang, *Inorg. Chem*. **2014**, 53, 13012−13018.

[26] K. Kirakci, P. Kubat, K. Fejfarova, J.́ Martincík, M. Nikl, K. Lang, *Inorg. Chem*. **2016**, 55, 803−809.

[27] J. Elistratova, M. Mikhailov, V. Burilov, V. Babaev, I. Rizvanov, A. Mustafina, P. Abramov, M. Sokolov, A. Konovalov, V. Fedin, *RSC Adv*. **2014**, 4, 27922−27930.

[28] M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot, Y. Molard, *Chem. Commun*. **2015**, 51, 8177− 8180.

[29] A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 123–124, 1– 8

[30] P. Kumar, S. Kumar, S. Cordier, S. Paofai, R. Boukherroub, S.L. Jain, *RSC Adv*., **2014**, 4, 10420

[31] F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, A.M. Marie, T. Sasaki, H. Haneda, M. Mortier, *Adv. Mater*. **2008**, 20, 143.

[32] A.W. Maverick, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*. **1981**, 103, 1298.

[33] M.N. Sokolov, M.A. Mihailov, E.V. Peresypkina, K.A. Brylev, N. Kitamura, V.P. Fedin, *Dalton Trans*., 2011, **40**, 6375.

[34] K. Kirakci, P. Kubat, J. Langmaier, T. Polivka, M. Fuciman, K. Fejfarova, K. Lang, *Dalton Trans*., **2013**, 42, 7224-7232.

[35] T. Azumi, Y. Saito, *J. Phys. Chem*., **1988**, 92, 1715

[36] T.G. Gray, *Chem.-Eur. J*., **2009**, 15, 2581.

[37] T.G. Gray, C.M. Rudzinski, E.E. Meyer, D.G. Nocera, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 3238.

[38] K. Costuas, A. Garreau, A. Bulou, B. Fontaine, J. Cuny, R. Gautier, M. Mortier, Y. Molard, J.-L. Duvail, E. Faulques, S. Cordier, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2015**, 17, 28574-28585.

[39] R.D. Mussell, D.G. Nocera, *J. Phys. Chem*., **1991**, 95, 6919-6924

[40] M. Ebihara, K. Toriumi, K. Saito, *Inorg. Chem*., **1988**, 27, 13–18.

[41] S. Ababou-Girard, S. Cordier, B. Fabre, Y. Molard, C. Perrin, *ChemPhysChem*., **2007**, 14, 2086.

[42] C.B Guilbaud, *Thèse de l'Université de Nantes*, **1998**

[43] J.R. Long, L.S. McCarty, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1996**, 118, 4603–4616.

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

[45] M.W. Willer, J.R. Long, C.C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg. Chem*., **1998**, 37, 328

[46] H. Schäfer, H.G. von Schnering, *Angew. Chem*., **1964**, 76, 833

[47] A. Slougui, S. Ferron, A. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Chem*., **1996**, 33, 1001

[48] N.G. Naumov, A.V. Virovats, N.V. Podberezskaya, V.E. Fedorov, *J. Struct. Chem*., **1997**, 38, 587

[49] K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **2005**, 631, 411

[50] M. Amela-Cortes, S. Cordier, N.G. Naumov, C. Meriadec, F. Artzner, Y. Molard, *J. Mater Chem. C*., **2014**, 2, 9813-98232.

[51] J.C. Sheldon, *J. Chem. Soc*., **1962**, 410

[52] M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepción, S. Cordier, Y. Molard, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1963.

[53] M.K. Simsek, D. Bublitz, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1997**, 623, 1885

[54] D. Bublitz, W. Preetz, M.K. Simsek, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1997**, 623, 1

[55] S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul and C. Perrin, *Inorg. Chem*., **2004**, 43, 219-226

[56] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc*., **1973**, 95, 948

[57] L. Ouahab, P. Batail, C. Perrin, C. Garrigou-Lagrange, *Mat. Res. Bull*., **1986**, 21, 1223

[58] K. Kirakci , H. Hosoda , S. Cordier , C. Perrin, G. Saito, *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 3628–3635

[59] G. Saito, H. Hosoda, Y. Yoshida, J. Hagiwara, K. Nishimura, H. Yamochi, A. Otsuka, T. Hiramatsu, Y. Shimazaki, K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, *J. Mater. Chem*., **2012**, 22, 19774.

[60] P. Batail, L. Ouahab, A. Pénicaud, C. Lenoir, A. Perrin, *A. C. R. Acad. Sci. Ser. 2*, **1987**, 304, 1111.

[61] S. A. Baudron, P. Batail, C. Coulon, R. Clérac, E. Canadell, V. Laukhin, R. Melzi, P. Wzietek, D. Jérome, P. Auban-Senzier, S. Ravy, *J. Am. Chem. Soc*., **2005**, 127, 11785

[62] Thèse d'Anne-Lise Barrès, Université d'Angers, **2009**

[63] A. B. Barrès, A. El-Ghayoury, L. V. Zorina, A. Canadell, P. Auban-Senzier, P. Batail, *Chem. Commun*., **2008**, 19, 2194

[64] J.F. Keggin, F.D. Miles, *Nature*, **1936**, 137, 577-578

[65] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704-2710

[66] D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, D.B. Tippin, D.H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 164, 99-103

[67] N.G. Naumov, A.V. Virovets, M.N. Sokolov, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37

[68] L.G. Beauvais, M.P. Shores, J.R. Long, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3783-3786

[69] M.P. Shores, L.G. Beauvais, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 775-779

[70] M.V. Benett, M.P. Shores, L.G. Beauvais, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8022-8032

[71] K.A. Brylev, Y.V. Mironov, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4833-4838.

[72] Y.V. Mironov, O.A. Efremova, D.Y. Naumov, W.S. Sheldrick, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 14, 2591-2595.

[73] K.A. Brylev, N.G. Naumov, G. Peris, R. Llusar and V.E. Fedorov, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3383-3387.

[74] Y. Kim, S.-M. Park, W. Nam, S.-J. Kim, *Chem. Commun.*, **2001**, 1470-1471.

[75] Y. Kim, S.-M. Park, S.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 592-595.

[76] Y.V. Mironov, O. Oeckler, A. Simon, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 11, 2751-2753**.**

[77] K.A. Brylev, P. Sekar, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 357, 728-732.

[78] M.S. Tarasenko, N.G. Naumov, D.Yu. Naumov, S.-J. Kim, V.E. Fedorov, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2357-2364

[79] N.G. Naumov, M.S. Tarasenko, A.V. Virovets, Y.Kim, S.-J. Kim, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 298–303

[80] S. B. Artemkina, N. G. Naumov, A. V. Virovets, S.A. Gromilov, D. Fenske, V.E. Fedorov, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, 4, 423-426

[81] B. Yan, H. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 8818-8822

[82] N.G. Naumov, S. Cordier, C. Perrin, *Solid State Sci.*, **2005**, 7, 1517-1521

[83] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 250-251

[84] D.H. Johnston, D.C. Gaswick, M.C. Lonergan, C.L. Stern, D.W. Shriver, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1869

[85] D. Méry, L. Plault, C. Ornelas, J. Ruiz, S. Nlate, D. Astruc, J.-C. Blais, J. Rodrigues, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1156-1167

[86] D. Méry, C. Ornelas, M.C. Daniel, J. Ruiz, J. Rodrigues, D. Astruc, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin, *C. R. Chimie*, **2008**, 8, 1789

[87] Z. Zheng, J.R. Long, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc*., **1997**, 119, 2163

[88] Z. Zheng, T.G. Gray, R.H. Holm, *Inorg. Chem*., **1999**, 38, 4888-4895

[89] B.K. Roland, H.D. Selby, M.D. Carducci, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, 124, 3222-3223

[90] R. Wang, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, 121, 3549

[91] B.K. Roland, C. Carter, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc*., **2002**, 124, 6235

[92] R. El Osta, A. Demont, N. Audebrand, Y. Molard, T.T. Nguyen, R. Gautier, K.A. Brylev, Y.V. Mironov, N.G. Naumov, N. Kitamura, S. Cordier, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **2015**, 641, 1156–1163

[93] S. Mizukami, T. Yamamoto, A. Yoshimura, S. Watanabe, K. Kikuchi, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, 50, 8750–8752.

[94] a) J.N. Demas, B.A. DeGraff, P.B. Coleman, *Anal. Chem*. **1999**, 71, 793A-800A. b) S.M. Borisov, G. Nuss, I. Klimant, *Anal. Chem*., **2008**, 80, 9435-9442. c) S.M. Borisov, D.B. Papkovsky, G.V. Ponomarev, A.S. DeToma, R. Saf, I. Klimant, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem*. **2009**, 206, 87-92.

[95] S.J. Zhang, M. Hosaka, T. Yoshihara, K. Negishi, Y. Iida, S. Tobita, T. Takeuchi, *Cancer Res*., **2010**, 70, 4490-4498.

[96] K. Lang, J. Mosinger, D.M. Wagnerova, *Coord. Chem. Rev*., **2004**, 248, 321-350.

[97] M.R. Hamblin, T. Hasan, *Photochem. Photobiol. Sci*., **2004**, 3, 436-450.

[98] E. Dolmans, D. Fukumura, R.K. Jain, *Nature Rev. Cancer*, **2003**, 3, 380-387.

[99] L. M. Robinson, D. F. Shriver, *J. Coord. Chem*., **1996**, 37, 119–129.

[100] O.A. Adamenko, G.V. Loukova, V.A. Smirnov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed*., **2002**, 51, 994–997.

[101] L.F. Szczepura, K.A. Ketcham, B.A. Ooro, J.A. Edwards, J.N. Templeton, D.L. Ceden, A.J. Jircitano, *Inorg. Chem*., **2008**, 47, 7271-7278.

[102] M.N. Sokolov, M.A. Mihailov, E.V. Peresypkina, K.A. Brylev, N. Kitamurac, V.P. Fedina, *Dalton Trans*., **2011**, 40, 6375.

[103] K. Kirakci, P. Kubat, M. Dusek, K. Fejfarova, V. Sicha, J. Mosinger, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2012**, 3107-3111.

[104] K. Kirakci, K. Fejfarova, M. Kucerakova, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2014**, 2331-2336.

[105] T. Yoshimura, S. Ishizaka, Y. Sasaki, H.-B. Kim, N. Kitamura, N.G. Naumov, M.N. Sokolov, V.E. Fedorov, *Chem. Lett*., **1999**, 1121.

[106] K.A. Brylev, Y.V. Mironov, S.G. Kozlova, V.E. Fedorov, S.-J. Kim, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, A. Ito, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Inorg. Chem*., **2009**, 48, 2309.

[107] K.A. Brylev, Y.V. Mironov, V.E. Fedorov, S.-J. Kim, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, A. Ito, N. Kitamura, *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, 363, 2686.

[108] J.H. Golden, H.H. Deng, F.J. DiSalvo, J.M.J. Fréchet, P.M. Thompson, *Science*, **1995**, 268, 1463

[109] Y. Molard, C. Labbé, J. Cardin, S.Cordier, *Adv. Funct. Mater*., **2013**, 23, 4821–4825

[110] B.K. Roland, W.H. Flora, M.D. Carducci, N.R. Armstrong, Z. Zheng, *J. Clust. Sci*., **2003**, 14, 449

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

[112] Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Cîrcu, N.G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner, S. Cordier, *Chem. Mater*., **2011**, 23, 5122−5130

[113] S.K. Nayak, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S.Cordier, Y. Molard, *Chem. Commun*., **2015**, 51, 3774-3777

[114] M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S.K. Manna, S. Cordier, T. Roisnel, H. Folliot, L. Dupont, Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5152—5161

[115] M. Prévôt, M. Amela-Cortes, S.K. Manna, R. Lefort, S. Cordier, H. Folliot, L. Dupont, Y. Molard, *Adv. Funct. Mater*., **2015**, 25, 4966–4975

[116] S.K. Nayak, M. Amela-Cortes, M.M. Neidhardt, S. Beardsworth, J. Kirres, M. Mansueto, S. Cordier, S. Laschat, Y. Molard, *Chem. Commun*., **2016**, 52, 3127—3130

[117] Y. Molard, *Acc. Chem. Res*., **2016**, 49, 8, 1514–1523

[118] F. Grasset, F. Dorson, S. Cordier, Y. Molard, C. Perrin, *Adv. Mater*., **2008**, 20, 143–148

[119] F. Grasset, Y. Molard, S. Cordier, F. Dorson, M. Mortier, C. Perrin, M. Guilloux-Viry, T. Sasaki, H. Haneda, *Adv. Mater*., **2008**, 20, 1710–1715.

[120] S. Kumar, Om P. Khatri, S. Cordier, R. Boukherroub, S.L. Jain, *Chem. Eur. J*., **2015**, 21, 3488 – 3494.

[121] A. Renaud, F. Grasset , B. Dierre , T. Uchikoshi, N. Ohashi , T. Takei, A. Planchat, L. Cario, S. Jobic, F. Odobel,. S. Cordier, *ChemistrySelect*, **2016**, 1, 2284-2289

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. TECHNIQUES DE SYNTHESES DES COMPOSES A CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE ET DE RHENIUM

1- Synthèses hautes températures des précurseurs de molybdène et de rhénium

La synthèse des clusters octaédriques de molybdène $((n\text{-Bu})_4N)_2[Mo_6Br_8F_6]$, $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$ [1] et $K_2Cs_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se) nécessite une synthèse préalable des précurseurs $[Mo_6Br^i_8Br^{a\text{-}a}_{4/2}Br^a_2]$ ($MoBr_2$) [2] et $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S, Se) [3] à haute température. La synthèse des composés à clusters octaédriques de rhénium $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ (Q = S, Se) [4, 5], $K_4[Re_6S_8(OH)_6].6H_2O$ et $K_4[Re_6Se_8(OH)_6].8H_2O$ [6] quant à elle, nécessite une synthèse préalable des précurseurs $[Re_6Q^i_8Br^{a\text{-}a}_{4/2}]$ ($Re_6Q_8Br_2$) (Q = S, Se) [7].

a. Synthèse de $MoBr_2$

Le composé $MoBr_2$ est synthétisé par réaction gaz/solide à partir de molybdène (Plansee) hydrogéné et de brome (Br_2) dans un tube réactionnel en silice placé dans un four horizontal.

<u>Mode opératoire:</u>

Le schéma du montage est représenté sur la figure II.1.

- 10g de Mo sont introduits dans la nacelle. La nacelle est placée dans le tube de silice au milieu du four horizontal. Il faut bien faire attention que le thermocouple soit placé au milieu du four.
- Le tube de silice est ensuite purgé sous azote (voie 1) pendant 15 minutes afin d'éliminer toute trace d'oxygène et d'humidité.
- Le four est porté à la température de 680°C avec une rampe de 10°C/minute.
- Lorsque le four est à la bonne température, les vapeurs de brome sont entraînées par le flux d'azote dans le tube réactionnel (voie 2).

- Le molybdène métallique réagit avec le brome pour former le composé $MoBr_2$ (Eq. 1). Le tribromure de molybdène $MoBr_3$ de couleur verte qui se forme simultanément se dépose sur la partie froide du tube extérieure au four (Eq. 2).
- La réaction est terminée à partir du moment où la couleur verte caractéristique du $MoBr_3$ n'est plus visible. A ce stade, l'arrivée des vapeurs de brome est coupée mais le tube est maintenu sous courant d'azote pour éliminer les vapeurs de brome. Le brome n'ayant pas réagi est capté à l'extérieur du four dans des pièges contenant de la soude diluée.
- Quand tout le brome est évacué, le dépôt de $MoBr_3$ précédemment formé est placé au milieu du four (à 680°C). Le composé $MoBr_3$ se décompose par réaction de dismutation en $MoBr_2$ et $MoBr_4$ (Eq. 3). Le composé $MoBr_2$ forme un bouchon de couleur marron au milieu du tube et est facilement récupéré.

Eq. (1) : $Mo + Br_2 \rightarrow MoBr_2$

Eq. (2) : $MoBr_2 + 2\ Br_2 \rightarrow 2\ MoBr_3$

Eq. (3) : $2\ MoBr_3 \rightarrow MoBr_2 + MoBr_4$

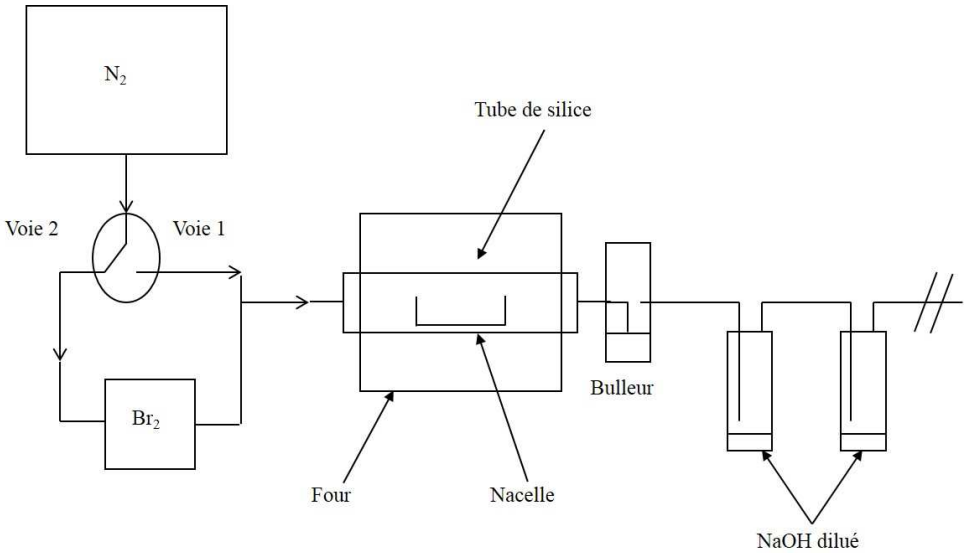


Figure II.1. Schéma du montage utilisé pour la synthèse de $MoBr_2$

b. *Synthèse des précurseurs $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S, Se)*

La synthèse des précurseurs $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S, Se) se fait dans des tubes scellés sous vide dans lesquels les réactifs CsBr (Alfa Aesar, 99.9%), Mo (Plansee), $MoBr_2$, S (Alfa Aesar, 99.999%) ou Se (Alfa Aesar, 99.999%), ont préalablement été introduits en proportions stœchiométriques (Eq. 4). Ces tubes sont ensuite portés à hautes températures selon le programme de chauffe représenté sur la Figure II.2.

Eq. (4) : $4\ CsBr + 2\ Mo + 2/3\ Mo_6Br_{12} + 2\ Q\ (S, Se) \rightarrow Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]\ (Q = S, Se)\ (\approx 95\%)$

$+$

$Mo_4S_4Br_4$ [8] + MoS_2 [9] ou $Mo_6Br_xSe_{8-x}$ [10]

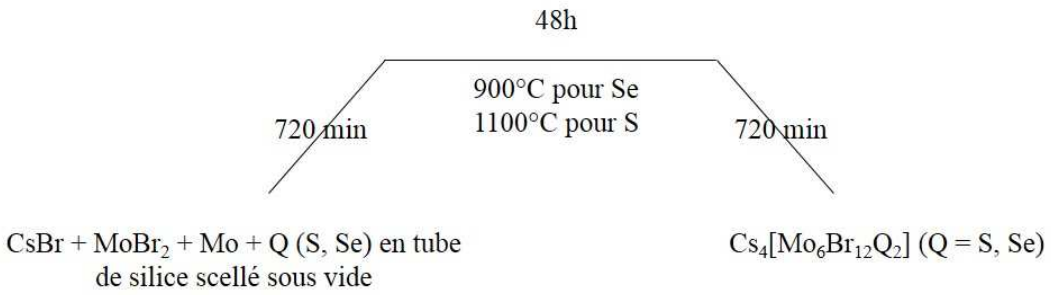


Figure II.2. Programme de chauffe de la synthèse des précurseurs $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$.

Le produit récupéré est une poudre rouge et le rendement est de l'ordre de 95% pour les deux composés. En effet, la diffraction des rayons X par la poudre indique la présence de phases secondaires $Mo_4S_4Br_4$ [8] + MoS_2 [9] pour la synthèse du précurseur au S et la phase $Mo_6Br_xSe_{8-x}$ [10] lors de la synthèse du précurseur au Se [3].

c. *Synthèse des précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se)*

Les poudres de rhénium métallique (Plansee), de soufre (Alfa Aesar, 99.999%) ou de sélénium (Alfa Aesar, 99.999%), sont pesées en proportions stœchiométriques et introduites dans un tube de silice. Le Br_2 liquide y est ensuite rajouté et le tube est alors plongé dans l'azote liquide afin d'éviter toute évaporation du Br_2 (Eq.5). Le tube est ensuite scellé sous vide et porté à haute température selon le programme de chauffe représenté sur la figure II.3. Ces synthèses ont un rendement proche de 100%.

Eq. (5) : $6Re + 8Q\ (S, Se) + Br_2$ (excès) $\rightarrow Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se)

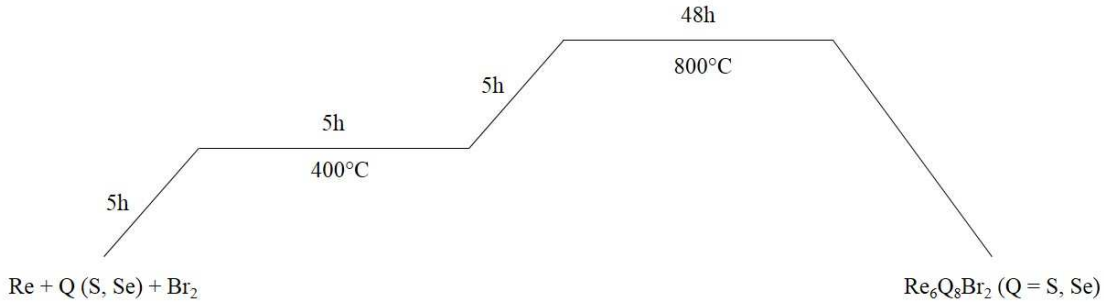


Figure II.3. Programme de chauffe de la synthèse des précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se).

2- Synthèses hautes températures des composés à clusters octaédriques de rhénium

Les composés $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ et $K_4[Re_6Q_8(OH)_6].xH_2O$ (Q = S ou Se) (x = 6 pour S et 8 pour Se) sont synthétisés à hautes températures à partir des précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S ou Se). Les cyanures de rhénium sont obtenus en introduisant les précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ et du KCN (Alfa Aeasar, 96%) en excès dans un tube de silice (Eq. 6). On fait le vide dans ce dernier tout en le chauffant afin d'éviter que le KCN ne capte de l'eau car à des températures élevées le KCN s'hydrolyse en ammoniaque et formiate de potassium ce qui peut engendrer des phénomènes de surpression dans le tube et le faire exploser. Le tube est ensuite scellé et porté à 650°C selon le même programme de chauffe que son précurseur. Les hydroxydes de rhénium sont obtenus en plaçant les précurseurs $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S, Se) et du KOH (Prolabo) en léger excès dans un creuset en carbone ou en silice qui est ensuite chauffé à 200°C pendant 1h pour le composé au sélénium et à 280°C pendant 1h pour le composé au soufre (Eq. 7 et Eq. 8). Les composés sont ensuite dissouts dans l'eau et filtrés dans un bécher contenant 300 mL d'éthanol. Le cluster n'étant pas soluble dans l'éthanol, il précipite alors que l'excès de KOH reste en solution. On laisse décanter et le surnageant est ensuite retiré.

Eq. (6) : $Re_6Q_8Br_2$ (Q = S ou Se) + KCN (excès) $\rightarrow K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ (Q = S, Se)

Eq. (7) : $Re_6S_8Br_2 + KOH\ (\text{excès}) \xrightarrow[1h]{280°C} K_4[Re_6S_8(OH)_6].6H_2O$

Eq. (8) : $Re_6Se_8Br_2$ + KOH (excès) $\xrightarrow[1h]{200°C}$ $K_4[Re_6Se_8(OH)_6].8H_2O$

3- Synthèses en solution des composés à clusters octaédriques de molybdène et de rhénium

a. Synthèse du composé $[(n\text{-}Bu)_4N]_2[Mo_6Br_8F_6]$

10g de $[(n\text{-}Bu)_4N]F$ et 5g de $MoBr_2$ sont introduits dans un tube de Schlenk. 50 mL d'éthanol ainsi que 50 mL d'acétone y sont ajoutés. Le tout est placé sous agitation magnétique et chauffé à 60°C pendant deux jours. Le contenu du Schlenk est ensuite filtré dans un ballon et placé au rotavapeur afin de sécher la solution. La poudre obtenue est alors dissoute dans du dichlorométhane (DCM) et le ballon est rempli d'éther et mis au congélateur pendant quelques heures. L'ajout d'éther va diminuer la constante de solubilité du composé qui va précipiter et cristalliser avec l'abaissement de la température. Le mélange DCM/éther contenant des cristaux blancs de $[(n\text{-}Bu)_4N]Br$ est alors retiré et le composé est à nouveau solubilisé dans du DCM, puis recristallisé par ajout d'éther et abaissement de la température. Cette manipulation est répétée jusqu'à ce que le produit de réaction soit monophasé.
Les analyses EDS de la phase $[(n\text{-}Bu)_4N]_2[Mo_6Br_8F_6]$ révèlent la composition chimique des éléments lourds en pourcentage atomique suivante : Mo / Br / F / = 31 / 39,5 / 29,5. Les pourcentages atomiques attendus sont les suivants : Mo / Br / F = 30 / 40 /30. Cela indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues.

b. Synthèse du composé $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$

1g de $MoBr_2$ et 300 mg de KCN sont introduits dans un Schlenk qui est ensuite rempli au tiers par du méthanol (30 mL). Le Schlenk est placé sous argon après y avoir fait le vide puis la solution est agitée et chauffée à 60°C pendant deux jours. La solution est ensuite filtrée dans un bécher puis laissée à évaporer à l'air libre jusqu'à ce qu'il ne reste quasiment plus de solvant. Une extraction au DCM est alors réalisée et le tout est mis au congélateur. Le cluster est soluble

dans le mélange MeOH/DCM mais pas les impuretés (KBr et KCN) qui vont précipiter et congeler avec les molécules d'eau encore présentes. L'extraction est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'impuretés à précipiter. Le composé est ensuite conservé dans le méthanol car une fois totalement sec il n'est plus soluble dans aucun solvant hormis les bases fortes indiquant probablement la formation de ponts Br-H^+-Br inter-clusters.
Les analyses EDS de la phase $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$ révèlent la composition chimique des éléments lourds en pourcentage atomique suivante : K / Mo / Br = 13 / 38 / 49. Les pourcentages atomiques attendus sont les suivants : K / Mo / Br = 12,5 / 37,5 / 50. Cela indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues.

c. *$K_2Cs_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se)*

Ces composés sont obtenus selon le même protocole que pour la synthèse de $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$ en remplaçant $MoBr_2$ par $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S ou Se).
Les analyses EDS de la phase $K_2Cs_2[Mo_6Br_6S_2(CN)_6]$ révèlent la composition chimique en pourcentage atomique suivante : K / Cs / Mo / Br / S = 11 / 11 / 36 / 33 / 9 . Les pourcentages atomiques attendus sont les suivants : K / Cs / Mo / Br / S = 11.1 / 11.1 / 33,3 / 33,3 / 11,1. Cela indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues sauf pour le soufre mais cela s'explique par le fait qu'il est difficile à doser en présence de Mo car leurs raies principales ont des énergies très voisines. Ces composés sont également conservés dans le méthanol pour les mêmes raisons que le composé précédent.
Les analyses EDS de la phase $K_2Cs_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ révèlent la composition chimique en pourcentage atomique suivante : K / Cs / Mo / Br / Se = 11 / 11 / 33 / 34 / 11. Les pourcentages atomiques attendus sont les suivants : K / Cs / Mo / Br / Se = 11.1 / 11.1 / 33,3 / 33,3 / 11,1. Cela indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues.

d. *$Cs_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ [11] (Q = S ou Se)*

Afin d'obtenir des cyanures de rhénium totalement purs, il est possible de réaliser une métathèse entre les composés $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ et CsCl (Alpha Aesar 99%). Pour cela les composés $K_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ [4, 5] sont solubilisés dans l'eau et filtrés sur Büchner afin de retirer

les impuretés présentes. Du CsCl est ensuite rajouté en excès dans la solution. Cette dernière est alors agitée et chauffée pendant quelques minutes puis laissée à reposer pendant environ deux jours. Les composés $Cs_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ vont ainsi recristalliser.

4- Techniques de cristallisation et de recristallisation

Afin d'obtenir des monocristaux pour résoudre aisément les structures cristallines des nouveaux composés à clusters octaédriques de molybdène et de rhénium mais également afin d'obtenir des composés purs pour les différentes caractérisations, plusieures techniques de cristallisation ont été employées.

a. La technique de la superposition en tube

Cette technique consiste à superposer dans un tube une solution contenant un réactif A et une autre solution contenant un réactif B. Les deux solutions vont alors diffuser lentement l'une dans l'autre. Les deux réactifs vont ainsi entrer en réaction et des cristaux sont susceptibles de croître à l'interface des deux solutions. Le goulot d'étranglement à l'interface des deux solutions favorise la croissance des cristaux car il y a augmentation des points de germination par cm^2 (Figure II.4a). Pour superposer les deux solutions il est possible d'utiliser deux solvants avec des densités différentes à condition que les réactifs soient solubles dans les deux solvants, ou alors utiliser un seul et même solvant dans le cas où les deux réactifs ont des masses molaires très différentes. Cette technique est utile pour éviter une précipitation immédiate lorsque les réactions sont très rapides. Lorsque la précipitation est encore trop rapide, il est possible d'utiliser du glycerol comme solvant comme l'ont démontré de nombreux travaux sur la cristallisation des clusters octaédriques de rhénium avec des métaux de transition [12, 13]. En effet la viscosité du glycérol ralentit l'inter-diffusion et donc la vitesse de réaction entre les réactifs. Il est également possible de mettre les tubes à froid afin de ralentir la cristallisation. Par cette technique, les premiers cristaux apparaissent après une période allant de quelques heures à quelques semaines.

b. La technique dans du gel d'agar

Cette technique consiste tout d'abord à réaliser un gel à base d'agar-agar que l'on chauffe pour le rendre liquide afin de le déposer dans un tube en U avec fritté ou non. L'agar-agar est un gélifiant que l'on retrouve dans la paroi cellulaire de certaines algues rouges. Après refroidissement du gel, une solution contenant un réactif A est placée d'un côté du tube alors que la solution contenant le réactif B est déposée de l'autre côté du tube. Les réactifs vont alors migrer progressivement dans le gel et finir par réagir et former un produit qui pourra potentiellement cristalliser (Figure II.4b). Le temps nécessaire pour l'obtention de monocristaux par cette méthode est beaucoup plus long que la précédente (jusqu'à plusieurs mois) mais peut permettre d'obtenir des cristaux de plus grandes tailles car les quantités utilisées sont nettement plus grandes (plus de 100 mg contre quelques mg pour la technique de la superposition en tube) et les vitesses de réaction sont plus lentes.

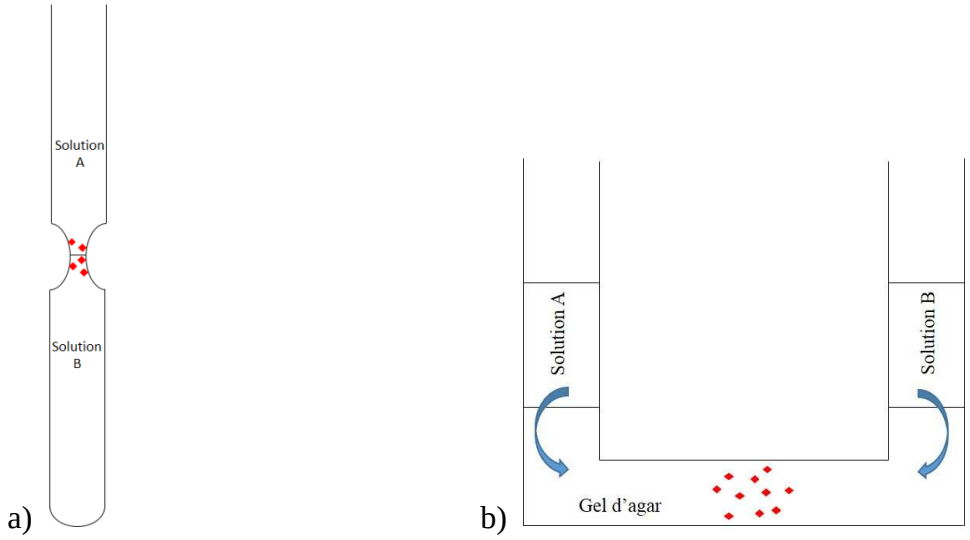


Figure II.4. Représentation d'un tube de tube de cristallisation en a) et d'un tube en U en b) dans lequel les réactifs des solutions A et B migrent dans le gel d'agar et viennent cristalliser au centre du tube ou sur le fritté lorsqu'il y en a un.

c. L'électro-cristallisation

Cette technique consiste à placer dans une cellule électrochimique un sel de tetrabutylammonium ($(n\text{-Bu})_4N)_2[Mo_6Br_{14}]$ par exemple) dans le compartiment de la cathode

et un composé donneur d'électrons comme le tétrathiofulvalène (TTF) dans le compartiment de l'anode. Un solvant adapté comme le trichloroéthane est ensuite ajouté puis dégazé. La cellule est alors fermée à l'aide de parafilm et un courant de faible intensité (quelques µA) est ensuite imposé à la solution. Un radical cation ($TTF^{+\cdot}$) se forme, car le TTF s'oxyde facilement, réagit avec le contre-anion associé au tétrabutylammonium et l'ensemble vient cristalliser, avec éventuellement quelques molécules de solvant, sur la cathode. Il est important de préciser que les cellules doivent être placées dans une pièce sombre pour éviter la destruction des radicaux par la lumière. Pour améliorer la qualité des cristaux il est possible de jouer sur la température, la concentration, la nature du solvant ou encore la densité de courant.

d. La technique solvant – anti-solvant (recristallisation)

Cette technique consiste à réaliser une solution (quelques mL) saturée du composé que l'on souhaite cristalliser. Cette solution est alors disposée dans un récipient ouvert. Ce récipient est placé dans un récipient plus grand et que l'on peut fermer de façon hermétique. Ce dernier est rempli d'un anti-solvant dans lequel le composé à cristalliser n'est pas soluble. Le volume introduit doit être environ cinq fois supérieur au volume de solvant utilisé pour solubiliser le composé. Les deux solvants doivent être miscibles et l'anti-solvant doit être choisi de telle façon que les pressions de vapeur des deux solvants s'équilibrent par diffusion. Ainsi, le composé peut recristalliser par diminution progressive de sa constante de solubilité. Contrairement à certaines procédures connues de la littérature [14], des travaux récents préconisent l'utilisation d'un anti-solvant possédant un point d'ébullition supérieur à celui du solvant [15] car l'ajout de soluté dans le solvant va augmenter son point d'ébullition (propriétés colligatives). Les auteurs estiment que si le solvant est trop volatile comparé à l'anti-solvant, il va diffuser rapidement dans ce dernier et donc diminuer de façon trop rapide la constante de solubilité du soluté. Au contraire, si l'anti-solvant est trop volatile comparé au solvant, sa diffusion rapide dans le solvant va diminuer trop fortement la concentration résultante de soluté et il n'y aura pas formation de cristaux même si la constante de solubilité du soluté est parallèlement réduite. Les auteurs proposent donc un choix judicieux et efficace d'anti-solvant en fonction du solvant choisi (Tableau II.1).

solvant	T_{eb} (°C)	anti-solvant	T_{eb} (°C)
tetrahydrofuran	66	cyclohexane	80,7
methylformate	31,8	cyclopentane ou hexane (sec)	49 ou 68
chlorure de méthylène	39,6	cyclopentane	49
Ethanol	78,37	cyclohexane	80,7
methanol	64,7	hexane ou tetrahydrofuran	49 ou 66
acetonitrile	82	tetrahydropyran	88
acetone	56	chloroforme	61,2
eau	100	dioxane	101

Tableau II.1. Anti-solvants recommandés en fonction du solvant choisi pour solubiliser le composé à cristalliser [15].

e. L'évaporation lente (recristallisation)

Le principe de cette technique est simple. Il consiste à solubiliser le composé à recristalliser dans un solvant plus ou moins volatile en fonction de sa faculté à recristalliser. Le solvant va donc peu à peu s'évaporer, la constante de solubilité va quant à elle diminuer progressivement et le composé va donc commencer à recristalliser lorsque cette dernière aura atteint une valeur critique. Plus l'évaporation est lente plus la qualité des cristaux est susceptible d'être bonne.

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Tous les nouveaux composés obtenus ont systématiquement été caractérisés par microscopie électronique à balayage (morphologie et analyse EDS), par diffraction des rayons X par la poudre et par le monocristal et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Certains nouveaux composés présentant des propriétés comme la luminescence ou des propriétés magnétiques ont été caractérisés par spectroscopie de fluorescence ou par magnétométrie à SQUID.

1- Analyse par microscopie électronique à balayage

- Analyses morphologiques :

Ces analyses ont été réalisées au « Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse» (CMEBA) de l'Université de Rennes 1 par F. Gouttefangeas et L. Joanny, tous deux Ingénieurs d'Etudes.

Les échantillons sont préparés en déposant quelques cristaux ou quelques grains de poudre sur du ruban adhésif double face en carbone lui-même déposé sur un plot en carbone. Les échantillons sont ensuite métallisés avec de l'or et / ou du platine afin d'assurer la circulation des électrons lorsque les échantillons ne sont pas conducteurs.

La morphologie des produits obtenus a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage haute résolution JEOL JSM 7100F équipé d'un canon à effet de champs permettant de travailler à basse tension avec une excellente résolution. Ces études ont permis d'apprécier la qualité des cristaux isolés au cours des synthèses.

- Analyses chimiques :

Les microcristaux ont ensuite été analysés à l'aide d'un spectromètre EDS SDD X-Max 80mm2 Oxford Instruments AZtecEnergy implanté sur le microscope. Cela donne accès à une analyse élémentaire à partir du spectre X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés typiquement entre 1 et 15 kV. Ce type d'appareillage permet l'analyse des

éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du bore mais l'analyse devient vraiment quantitative à partir du fluor.

Ainsi, pour chaque nouvelle phase, nous avons déterminé la stœchiométrie des monocristaux obtenus avec une précision de quelques pourcents sur les éléments lourds (alcalins, molybdène, soufre, sélénium, brome). D'une manière générale, nous n'avons pas cherché à quantifier les éléments les plus légers tels que le carbone, l'oxygène et l'azote, les incertitudes étant trop importantes.

2- Analyse par diffraction des rayons X par la poudre

a. Diffractomètre

Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par leur diagramme de diffraction des rayons X par la poudre. Nous avons utilisé un diffractomètre D8 Bruker Discover à géométrie Bragg Brentano (Figure II.5) qui présente les caractéristiques suivantes :

- une anticathode de cuivre alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous 40 kV et 40 mA, qui constitue la source de rayons X,
- un monochromateur en germanium (111) qui permet de sélectionner la raie $K\alpha_1$ du cuivre,
- un détecteur linéaire rapide Lynx Eye qui possède 192 détecteurs ponctuels.

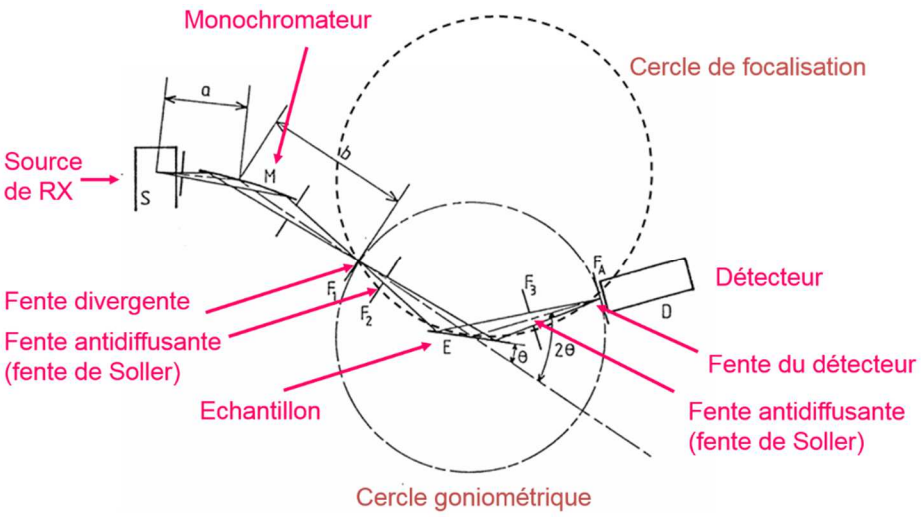


Figure II.5. Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés, dans la majorité des cas, sur des portes échantillons en silicium ne générant pas de fond continu et permettant de travailler avec de petites quantités de matière. Ces diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre des composés synthétisés nous ont donc permis dans un premier temps d'identifier les phases ainsi que d'éventuelles impuretés présentes.

b. Modélisation d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre

Extraction des composantes individuelles

Les principales fonctions pouvant être utilisées pour la modélisation d'un profil de raie de diffraction sont regroupées dans le Tableau II.2. La fonction utilisée afin de modéliser les raies de diffraction des diagrammes de poudre des composés décrits dans ce mémoire est la fonction pseudo-Voigt. Elle correspond à une sommation de composantes Lorentzienne et Gaussienne, avec un facteur de mélange η. Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne. La modélisation des raies aux bas angles a été effectuée à l'aide d'une fonction split-pseudo-Voigt, laquelle permet de tenir compte de l'asymétrie due à la divergence axiale du faisceau de rayons X.

Fonction	Symbole	Expression analytique	Paramètres ajustables	Remarques
Gauss	G	$G(0)\exp(-\pi x^2/\beta_G^2)$	$2\theta_0$, β_G	$\varphi_G = 2\omega_G/\beta_G$ $= 2(\ln 2/\pi)^{1/2}$
Cauchy-Lorentz	L	$G(0)\dfrac{1}{1+\left(\dfrac{\pi x}{\beta_L}\right)^2}$	$2\theta_0$, β_L	$\varphi_L = 2\omega_L/\beta_L$ $= 2/\pi$
Pearson VII	PVII	$G(0)\dfrac{1}{\left[1+\left(\dfrac{2^{1/m}-1}{\omega^2}\right)x^2\right]^m}$	$2\theta_0$, 2ω, m	$m = 1 : L$ $m \to \infty$ $(m > 5) : G$ m < 1 : ″super-Lorentzienne″
Voigt	V	$G(0)[L * G]$ $= G(0)\int L(y)G(x-y)\mathrm{d}y$	$2\theta_0$, β_G, β_L	$\varphi_V = 2\omega_V/\beta_V$ $\varphi_L < \varphi_V < \varphi_G$
Pseudo-Voigt	p-V	$G(0)[\eta L + (1-\eta)G]$	$2\theta_0$ β_G, β_L η	$\eta = 0 : G$ $\eta = 1 : L$

Tableau II.2 : Expression analytique des fonctions modélisant les raies de diffraction. x : distance à la position du maximum d'intensité : 2Θ-$2\Theta_0$. G(0) : intensité maximale après soustraction du fond continu (facteur de normalisation).

Pattern-Matching

Le *pattern-matching* est une modélisation complète du diagramme de diffraction. Il existe deux méthodes permettant de procéder à un *pattern-matching* :

- Les techniques de décomposition avec contrainte cristallographique ont été introduites par Pawley [16]. Elles permettent d'extraire l'intensité des raies en connaissant les paramètres de la maille.

- Une autre méthode, fondée sur une formule proposée par Rietveld [17], a été dérivée par Le Bail *et al.* [18]. Cette dernière est utilisée dans l'option « *pattern matching* » du

programme FullProf [19 qui a été utilisé pour la modélisation des diagrammes présentés dans ce travail.

Une attention particulière a été portée aux paramètres suivants :

- *l'asymétrie des raies de diffraction aux petits angles.* D'une manière générale, l'asymétrie du profil de raie n'a pas été constatée au-delà de 30° (2θ). La correction d'asymétrie a été réalisée sur le profil de raie à l'aide de la formule suivante proposée par Bérar et Baldinozzi [20]:

$$h_{ik} = h_{0ik}\,[1 + \frac{A_0 F_a(X_{ik}) + B_0 F_b(X_{ik})}{\tan\theta} + \frac{A_1 F_a(X_{ik}) + B_1 F_b(X_{ik})}{\tan 2\theta}],$$

où h_{0ik} est le profil de la raie k avant correction, A_0, B_0, A_1 et B_1 sont les paramètres affinables. F_a et F_b sont les dérivées première et troisième d'une fonction Gaussienne, telles que :

$$F_a(z) = 2z\mathrm{e}^{-z^2},$$

$$\text{et } F_b(z) = (8z^3 - 12z)\mathrm{e}^{-z^2}.$$

- *la largeur à mi-hauteur.* La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur, 2ω, d'une raie de diffraction est une expression quadratique décrite par Caglioti *et al.* [21]:

$$(2\omega)^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W,$$

où U, V et W sont des paramètres à affiner.

<u>La méthode de Rietveld</u>

La méthode de la modélisation du diagramme de poudre, introduite par Rietveld, implique l'utilisation d'un modèle structural [17, 22, 23]. Elle a pour but principal l'affinement des positions atomiques à partir des données de diffraction.

La méthode de Rietveld considère le profil total d'un diagramme de poudre comme la somme des contributions de toutes les raies individuelles k et chaque point d'intensité comme une observation. Le calcul de l'intensité au point i du diagramme est donné par l'équation suivante :

$$y_{i\,calc} = b_i + \sum_k h_{ik},$$

où b_i est l'intensité du fond continu au point i.

Une fonction d'orientation préférentielle des cristallites P_k pour la réflexion k, peut être également prise en compte. Le profil de la $k^{\text{ième}}$ réflexion au point i s'écrit alors :

$$h_{ik} = I_k G_k(x_{ik}) P_k.$$

où G est la fonction du profil utilisé.

L'intensité de la $k^{\text{ième}}$ composante de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2,$$

où S est le facteur d'échelle, M_k la multiplicité de la réflexion, L_k le facteur de Lorentz-polarisation, F_k est le facteur de structure de la réflexion k tel que :

$$F_k = \sum_j N_j f_{0j} \mathrm{e}^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) - B_j \frac{\sin^2 \theta_k}{\lambda^2}},$$

où N_j est le taux d'occupation de l'atome j, f_{0j} le facteur de diffusion de l'atome j, x_j, y_j, et z_j ses coordonnées atomiques, B_j le paramètre de déplacement atomique isotrope et h, k, l sont les indices de Miller de la réflexion k. L'intensité discrète calculée au point i s'écrit alors :

$$y_{i\,calc} = b_i + \sum_k SM_k L_k |F_k|^2 G_k(x_{ik}) P_k .$$

L'affinement des paramètres est fondé sur la minimisation du résidu χ^2 qui obéit à la loi de variation des moindres-carrés :

$$\chi^2 = \sum_i w_i \left(y_{i\,obs} - y_{i\,calc}\right)^2,$$

où w_i est le facteur de pondération appliqué à la $i^{\text{ème}}$ observation tel que :

$$(w_i)^{-1} = \sigma^2_{y_{i\,obs}}, \text{ avec } \sigma_{y_{i\,obs}} = \sqrt{y_{i\,obs}} .$$

Au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld, plusieurs paramètres, répartis en deux catégories, sont autorisés à varier simultanément :

- les paramètres structuraux, relatifs au contenu de l'unité asymétrique (position, paramètres de déplacement atomique et taux d'occupation des atomes), incluant également le facteur d'échelle, l'orientation préférentielle ;

- les paramètres de modélisation, qui regroupent les facteurs de profil des raies de diffraction (position, dispersion et forme), le point de l'origine du diagramme et la modélisation du fond continu, comme dans le cas du *pattern-matching*.

$$R_{\mathrm{wp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i\,obs} - y_{i\,calc})^2}{\sum_i w_i y_{i\,obs}^2} \right]^{1/2} \qquad GoF = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{\mathrm{i\,obs}} - y_{\mathrm{i\,calc}})^2}{N - P} \right]^{1/2}$$

$$R_{\mathrm{p}} = \frac{\sum_i \left| y_{i\,obs} - y_{i\,calc} \right|}{\sum_i y_{i\,obs}} \qquad R_{\mathrm{F}} = \frac{\sum_k \left| I_{k\,obs}^{1/2} - I_{k\,calc}^{1/2} \right|}{\sum_k I_{k\,obs}^{1/2}}$$

$$R_{\mathrm{exp}} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i^N w_i y_{i\,obs}^2} \right]^{1/2} \qquad R_{\mathrm{B}} = \frac{\sum_k \left| I_{k\,obs} - I_{k\,calc} \right|}{\sum_k I_{k\,obs}}$$

Tableau II.3 : Facteurs de reliabilité définis dans la méthode de Rietveld (N est le nombre d'observations et P le nombre de paramètres ajustés).

Parmi les critères de convergence utilisés, le résidu de Rietveld χ^2, minimisé au cours de l'affinement structural, ne suffit pas à quantifier la qualité de l'affinement. L'ajustement du diagramme calculé au diagramme observé peut alors se traduire numériquement par des facteurs d'accord *R*, indiqués dans le tableau II.3. De façon idéale, R_{wp} doit approcher la valeur du facteur d'accord attendu R_{exp}, indicatif de la qualité des données en termes de statistique de comptage. La qualité de l'ajustement est donc reflétée par la valeur du facteur *GoF*, défini par le rapport $R_{\mathrm{wp}}/R_{\mathrm{exp}}$, qui doit tendre vers 1. Ainsi, bien que R_{wp} et *GoF* ne soient pas les meilleurs paramètres permettant de valider la précision du modèle structural, ils traduisent le mieux l'avancement de l'affinement par leur numérateur qui contient le résidu χ^2. Les facteurs d'accord R_{B} et R_{F} sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural.

Enfin, il convient de rappeler que des critères bien adaptés pour juger de la qualité de l'affinement par la méthode de Rietveld sont également :

- l'ajustement du diagramme calculé aux données expérimentales. La courbe représentant la différence entre le diagramme observé et le diagramme calculé est en effet un critère qualitatif, mais non artificiel ;

- la cohérence du modèle structural obtenu en fin d'affinement, qui est estimée notamment par le calcul des angles et distances interatomiques.

3- Analyses par diffraction des rayons X par le monocristal

Les différents cristaux obtenus ont été utilisés pour les études cristallographiques. La détermination des paramètres de maille, de la symétrie, du groupe d'espace ainsi que l'affinement structural ont été réalisés à partir de données collectées sur un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel (APEXII AXS-Bruker) équipé d'un cryostat à azote Cryostream 700 Oxford Cryosystems ou par un diffractomètre 4-cercles à détecteur bidimensionnel PHOTON100 et double micro-sources (Mo, Cu) (D8 Venture AXS-Bruker) équipé d'un cryostat à azote Cryostream 800+ Oxford Cryosystems. Le choix du diffractomètre a été fait selon la taille du monocristal sélectionné. Les mesures ont été réalisées au « Centre de DIFfractométrie X» (CDIFX) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes avec l'aide des docteurs T. Roisnel et V. Dorcet, Ingénieurs de Recherches.

a. Enregistrement des données

Après avoir sélectionné un cristal adéquat, c'est-à-dire de faible mosaïcité, de taille convenable (quelques dixièmes de millimètres) et de morphologie la plus isotrope possible, le cristal est placé, à l'aide d'une graisse (Paratone©), au centre d'une boucle en nylon fixée à une tige en laiton. Cette dernière est ensuite placée sur la tête goniométrique. Il faut ensuite régler la position de la tête afin que le cristal soit placé au centre du faisceau de rayons X pour éviter qu'il ne sorte du faisceau X lorsque le goniomètre est en rotation. Une fois le cristal correctement positionné, une première mesure rapide est effectuée (trois scans de douze images sur l'APEXII et deux scans de douze images sur le D8 Venture) visant non seulement à obtenir les paramètres de maille, à apprécier la qualité du cristal mais également à déterminer les conditions optimales de mesures. Lorsque le réseau de Bravais a été identifié et que la stratégie

de collecte a été déterminée, l'enregistrement des données est alors effectué par les programmes Bruker APEX 2 [24] et Bruker APEX 3 [25] sur les diffractomètres APEXII AXS-Bruker et D8 Venture AXS-Bruker, respectivement.

b. Réduction des données

Lorsque la collecte est terminée, les données sont intégrées dans le groupe de Laue déterminé de façon implicite par le choix du réseau de Bravais lors de la première étape. Une mise à l'échelle des intensités intégrées ainsi qu'un affinement des paramètres de maille sont alors effectués par le programme SAINT [26]. Le programme SADABS [27] est ensuite utilisé pour faire les corrections d'absorption de type multi-scan.

c. Résolution structurale

Les structures cristallographiques des composés synthétisés ont été résolues à l'aide du programme SHELXT [28] qui emploie une combinaison des méthodes directes et de Patterson [29]. En effet, SHELXT utilise un nouvel algorithme double espace pour résoudre le problème de phase pour les données de réflexion monocristallines étendues au groupe spatial *P*1. Les données manquantes sont prises en compte et la résolution est étendue si nécessaire. Tous les groupes d'espace dans le groupe de Laue spécifié sont testés pour trouver ceux qui sont compatibles avec les phases dans le groupe *P*1. Après avoir appliqué les changements d'origine et la symétrie du groupe spatial résultant, les solutions sont soumises à un nouvel algorithme à double espace, suivi d'une recherche et d'une sommation maximale de la densité électronique autour de chaque pic. Les éléments sont assignés pour donner le meilleur ajustement aux densités de crête intégrées et, si nécessaire, des éléments supplémentaires sont pris en considération. Un ré-affinement isotrope est suivi pour les groupes spatiaux de Sohncke par le calcul d'un paramètre de Flack et, le cas échéant, il y a inversion de la structure. La structure est assemblée pour maximiser sa connectivité et centrée de manière optimale dans la maille. SHELXT peut proposer une ou plusieurs solutions. Celle présentant une combinaison des meilleurs facteurs de reliabilité, de composition chimique pertinente et d'arrangement structural attendu (présence du cluster octaédrique ou non par exemple) est alors sélectionnée.

Les modèles structuraux sélectionnés ont ensuite été affinés par la méthode des moindres carrées sur les F^2 à l'aide du programme SHELXL-2014 [30] dans la plateforme WINGX [31]. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés à l'aide de la commande HFIX de SHELX. Les représentations structurales ont été réalisées à l'aide des programmes MERCURY [32] et DIAMOND [33]. Les ellipsoïdes de déplacements atomiques anisotropes seront représentés avec une probabilité de présence de 50%.

d. Traitement du désordre statistique chalcogène / halogène sur les positions inner des motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se)

Les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) présentent une distribution statistique halogène / chalcogène sur les positions inner du cluster octaédrique de molybdène. Le ratio théorique halogène / chalcogène est de 0,25 / 0,75. Pour toutes les structures des composés présentant un tel désordre statistique, le ratio halogène / chalcogène sera fixé à la valeur du ratio théorique dans l'affinement structural en accord avec les analyses EDS et la résolution structurale des composés $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ [3].

4- Analyses spectroscopiques

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'ensemble des composés synthétisés a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier lorsque les quantités obtenues le permettaient. Pour les composés présentant des ligands cyanure, les analyses spectroscopiques infrarouge ont permis de déterminer le nombre d'environnements différents autour des ligands CN^- car le signal de la liaison triple C-N possède une bande d'élongation caractéristique entre 2020 et 2160 cm^{-1} qui peut être doublée ou triplée en fonction des différents environnements autour de la liaison. Des analyses spectroscopiques infrarouge ont également été réalisées sur les composés $(H^+)_2[Mo_6X_8(OH)_6].12H_2O$ (X = Cl, Br) et $(H^+)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6].12H_2O$ afin de mettre en évidence le signal caractéristique des protons mobiles.

Ces analyses ont été effectuées au sein de l'équipe Organométallique : Matériaux et Catalyse (OMC) à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) sur un spectromètre Bruker Equinox 55 FTIR en transmittance avec du KBr comme référence.

b. Spectroscopie de fluorescence

Pour les composés présentant des propriétés de luminescence, nous avons enregistré leur spectre d'émission à l'aide d'un microscope optique Nikon 80i à lumière polarisée dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux. Ce microscope optique est équipé de :

- un système de contrôle de température Linkam LTS420 hot stage,
- une source d'irradiation U.V. Intensilight Nikon,
- une caméra digitale Nikon DS-FI2,
- un photo-détecteur Ocean Optic QE6500 connecté par fibre optique.

Ce microscope optique permet d'enregistrer des spectres de luminescence en fonction de la température grâce à son système de contrôle de température mais également de prendre des clichés des matériaux sous irradiation grâce à sa caméra digitale.

c. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS pour Electrochemical Impedence spectroscopy) ou spectroscopie d'impédance complexe constitue une méthode bien adaptée à l'étude des matériaux de piles à combustible à oxyde solide car elle donne accès à des informations non accessibles par des mesures directes en courant continu. De plus, cette méthode permet de modéliser les différents éléments de la pile à l'aide de circuits électriques et de mieux comprendre leur comportement. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet notamment de mesurer la conductivité ionique et dans notre cas, de mesurer la conductivité protonique de nos matériaux.

<u>Principe général</u>

La Figure II.6 présente le principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance.

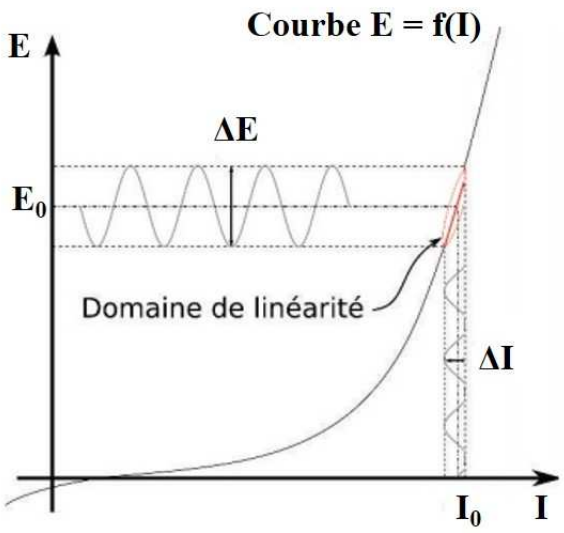


Figure II.6. Principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance : ΔE se situe dans le domaine de linéarité.

Une perturbation alternative de faible amplitude de fréquence variable (ΔE(t).sin(ω.t)) est appliquée à un système électrochimique autour d'une tension continue E. La tension appliquée E(t) s'écrit donc :

$$E(\omega.t) = E_0 + \Delta E(t).\sin(\omega.t)$$

La spectroscopie d'impédance mesure la réponse en intensité du système sollicité qui est déphasée de ϕ, qui s'écrit :

$$I(\omega.t) = I_0 + \Delta I(t).\sin(\omega.t - \phi)$$

A partir de ces deux valeurs, l'impédance du système autour du point de fonctionnement peut être calculée à l'aide de la formule :

$$E(\omega) = Z(\omega).I(\omega)$$

Dans le plan complexe, elle s'écrit :

$$Z(\omega) = Re(Z(\omega)) + j.Im\,(Z(\omega))$$

<u>Linéarité de la mesure</u>

Afin que les mesures soient valables, l'amplitude du signal ΔE doit être assez faible pour rester dans le domaine de linéarité (domaine dans lequel E/I est assimilable à sa tangente). En

revanche, il est souhaitable que cette amplitude soit assez grande pour que le rapport signal/bruit soit le plus élevé possible.

Eléments et circuits de base

L'impédance Z(ω) peut être représentée dans un diagramme de Nyquist. Dans le plan de Nyquist, l'abscisse correspond à la partie réelle de Z(ω) et l'ordonnée à sa partie imaginaire (en électrochimie il est courant de représenter l'axe imaginaire négatif vers le haut). La figure II.7 présente un exemple de diagramme de Nyquist. Le diagramme est composé de plusieurs points, chaque point correspondant à une fréquence. Ce diagramme est donc également un spectre où les hautes fréquences se situent à gauche et les basses fréquences à droite. Il est intéressant de chercher à quel circuit électrique peut correspondre une telle réponse, afin d'interpréter les phénomènes électrochimiques observés

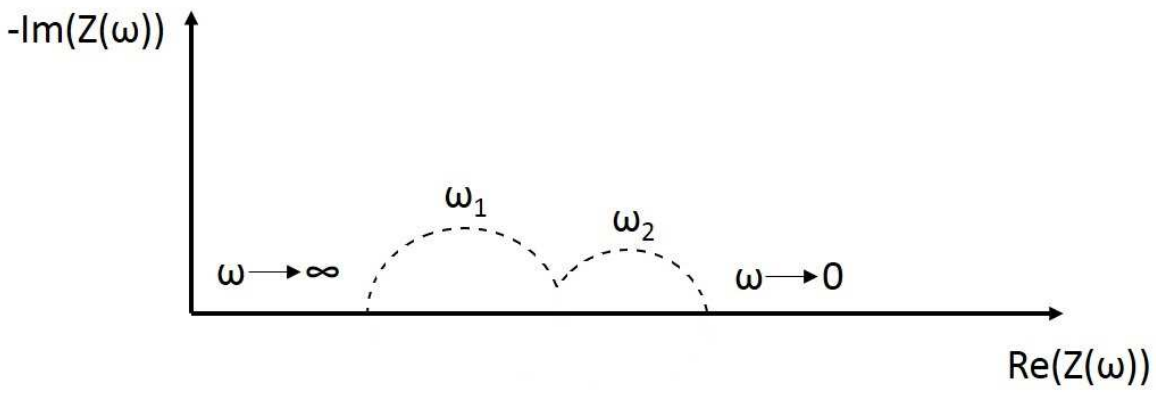


Figure II.7. Exemple de diagramme de Nyquist.

Le circuit électrique va être composé de différents éléments placés en série ou en parallèle. Les trois dipôles les plus couramment rencontrés en électricité sont représentés en figure II.8.

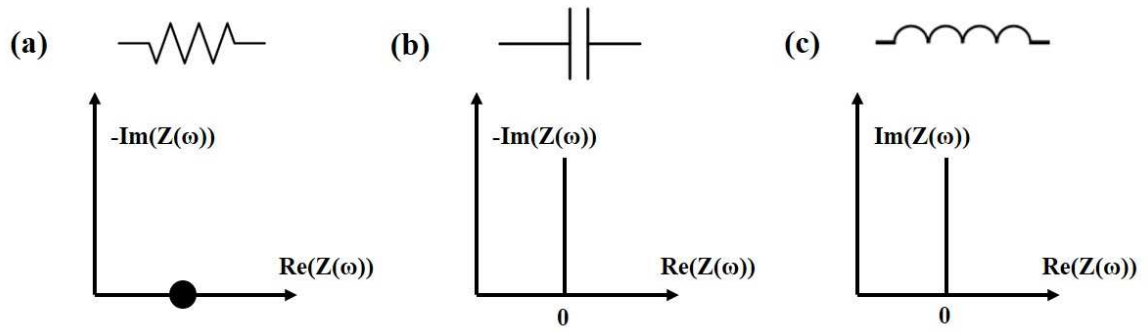


Figure II.8. Symboles et représentations de Nyquist : (a) de la résistance pure, (b) du condensateur parfait et (c) de l'inductance pure.

Les impédances de ces éléments sont :

- R. pour la résistance
- 1/(jω.C), pour le condensateur
- Jω.L, pour l'inductance

Un quatrième élément est très souvent rencontré en électrochimie, il s'agit de l'élément à angle de phase constant, en anglais CPE pour Constant Phase Element. C'est un dipôle à deux paramètres : une pseudo-capacité notée Q (exprimée en $F.s^{1-n}$) et un exposant noté n. Son comportement électrochimique ne peut être reproduit par une combinaison des trois dipôles de base (R, C et L). L'expression de son impédance est :

$$Z(\omega)_{CPE} = \frac{1}{Q.(j\omega)^n}$$

Le CPE possède une impédance ayant un angle de décentrage noté β (Figure II.9), dont la valeur est calculée à l'aide de l'exposant n selon la formule :

$$B = \frac{n.\pi}{2}$$

Lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité (Figure II.9) et pour le cas particulier où n = 0,5 l'impédance de Warburg, qui correspond à une diffusion pure infinie régie par les lois de Fick.

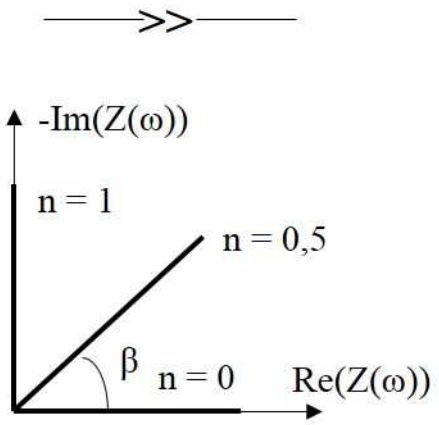


Figure II.9. Symbole et représentation de Nyquist du CPE pour n = 0, 5 et 1.

En électrochimie, les dipôles présentés précédemment sont rarement rencontrés seuls mais sous la forme de circuits. En effet, les contributions sont rarement uniquement résistives (mouvements de translation de l'espèce) ou uniquement capacitives (polarisation ionique) mais sont souvent des combinaisons de ces deux effets. La Figure II.10 présente les diagrammes de Nyquist de deux circuits couramment rencontrés en spectroscopie d'impédance, notamment dans l'étude des propriétés de transport protonique des matériaux : (a) une résistance en parallèle avec un condensateur et (b) une résistance en parallèle avec un élément à phase constante. Lorsque n = 1 le circuit R//CPE est équivalent au circuit R//C.

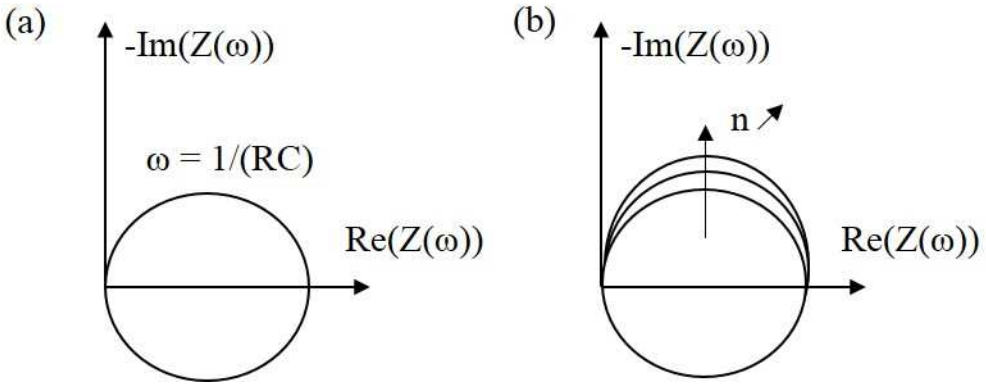


Figure II.10. Représentations de Nyquist des circuits (a) R//C et (b) R//CPE.

<u>Interprétation des phénomènes</u>

Pour déterminer la nature des phénomènes électrochimiques mis en jeu, il est nécessaire de modéliser le diagramme de Nyquist par un circuit équivalent. Les capacités associées aux

différentes composantes du circuit sont caractéristiques des processus électrochimiques. Dans le cas d'un circuit R//C, la pulsation de coupure (ω_c) et la capacité peuvent être calculées à l'aide des formules :

$$\omega_c = 2.\pi.f_c = \frac{1}{R.C} \qquad C = \frac{1}{2.\pi.fc.R}$$

où R est la résistance et f_c la fréquence de coupure.

Pour un circuit R//CPE, la capcité C est obtenue avec la formule suivante :

$$C = \frac{(R.Q)^{1/n}}{R}$$

Il est possible de déterminer la conductivité du matériau à partir de la valeur de la résistance obtenue à l'aide de la formule :

$$\Sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{S}$$

où R est la résistance, L est l'épaisseur du matériau et S sa surface.

5- Magnétométrie à SQUID

Les composés obtenus susceptibles de présenter des propriétés magnétiques, c'est-à-dire des composés basés sur des complexes de métaux de transition possédant des électrons célibataires et/ou basés sur des motifs à 23 électrons, ont été caractérisés par magnétométrie à SQUID. En effet, Le magnétomètre à SQUID (Superconduction Quantum Interface Device en anglais) est utilisé pour mesurer la variation de la susceptibilité magnétique de l'échantillon en fonction de la température lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué. L'interprétation des données permet de déterminer le moment effectif de l'échantillon mais également d'observer s'il y a couplage magnétique entre les différents éléments paramagnétiques composant l'échantillon.

Nous avons utilisé un magnétomètre à SQUID MPMS-XL qui est composé de cinq parties :

- un système de contrôle de la température permettant de réaliser des expériences entre 1.8 K et 400 K,
- un aimant supraconducteur avec son alimentation permettant de générer des champs magnétiques entre -7 et 7 Tesla,
- un ensemble de détection utilisant un amplificateur à SQUID supraconducteur constituant le cœur du système,
- un système de gestion et manipulation des échantillons,
- un ensemble informatique et d'électronique.

L'amplificateur à SQUID est constitué d'un anneau supraconducteur fermé par une jonction Josephson et lié par des fils supraconducteurs à une série de quatre boucles qui constituent la bobine détectrice. Lorsqu'un échantillon porteur d'une aimantation traverse la boucle de courant, il crée une variation magnétique induisant une force électromotrice (Figure II.11).

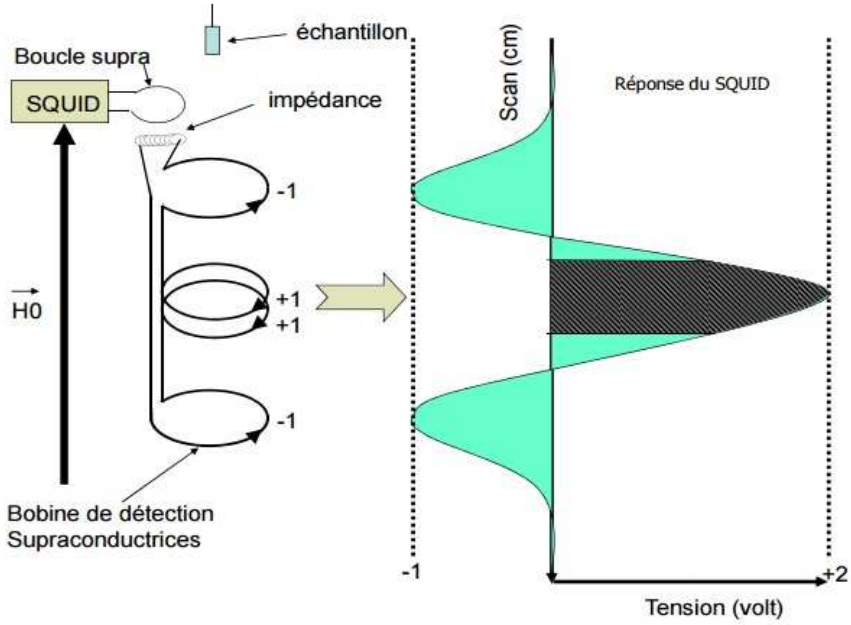


Figure II.11. Schéma de fonctionnement de l'amplificateur à SQUID.

REFERENCES

[1] M. Amela-Cortes, S. Cordier, N.G. Naumov, C. Meriadec, F. Artzner, Y. Molard, *J. Mater Chem. C.*, **2014**, 2, 9813-98232.

[2] H. Schäfer, H.G. Von schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Worhle, H. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1967**, 353, 281-310.

[3] S. Cordier, N.G. Naumov, D. Salloum, F. Paul, C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 219-226.

[4]. N.G. Naumov, S.B. Artemkina, A.V. Virovets, V.E. Fedorov, *Ukr. Khim. Zh*., **1999**, 40, 530–535.

[5] N.G. Naumov, A.V. Virovets, N.V. Podberezskaya, V.E. Fedorov, Zh. *Strukt. Khim*., **1997**, 38, 1018–1024.

[6] K.A. Brylev, Yu.V. Mironov, S.-J. Kim, V. E. Fedorov, *Journal of Structural Chemistry*, **2007**, 48, 1118-1123.

[7] C. Fischer, N. Alonso-Vante, S. Fiechter, H. Tributsch, *J. Alloys Comp*., **1992**, 178, 305-314.

[8] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sci*., **1976**, 281 C, 23.

[9] K.D Bronsema, J.L. De Boer, F. Jellinek, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **1986**, 540, 15.

[10] C. Perrin, M. Sergent, J. Prigent, *C. R. Acad. Sci*., **1973**, 277 C, 465.

[11] A. Slougui, Y.V. Mironov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Croat. Chem. Acta*., **1995**, 68, 885.

[12] K.A. Brylev, Y.V. Mironov, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4833-4838.

[13] K.A. Brylev, N.G. Naumov, G. Peris, R. Llusar, V. E. Fedorov, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3383-3387.

[14] P.D. Boyle, www.xray.ncsu.edu/ GrowXtal.html, paru le **14 avril 2011**.

[15] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 751–757.

[16] G. Pawley, *Journal of Applied Crystallography*, **1981,** *14*, 357.

[17] H. Rietveld, *Acta Crystallographica*, **1967,** *22*, 151.

[18] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Materials Research Bulletin*, **1988,** *23*, 447.

[19] Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows

[20] J.-F. Berar, G. Baldinozzi, *Journal of Applied Crystallography*, **1993,** *26*, 128.

[21] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nuclear Instruments*, **1958,** *3*, 223.

[22] H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, **1969,** *2*, 65.

[23] R.A. Young, *The Rietveld Method, Oxford University Press*, **1993**, 1.

[24] APEX2 program suite V2014.11-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA.

[25] APEX3 program suite V2016.1-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA.

[26] G.M. Sheldrick, SAINT Version 8.37A, **2013**, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA.

[27] G.M. Sheldrick, SADABS version **2014/5**, SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[28] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.

[29] A.L. Patterson, *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 372-376.

[30] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3-8.

[31] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.

[32] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst*., **2008**, 41, 466-470.

[33] K. Brandenburg, H. Putz, **1999**, *DIAMOND.* Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

CHAPITRE III

ELABORATION DE COMPLEXES DE COORDINATION A DIMENSIONNALITES VARIABLES A PARTIR DE BRIQUES MOLECULAIRES INORGANIQUES $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$

Les ligands cyanures CN^- sont connus pour être des ligands de choix dans l'élaboration de polymères de coordination car ils forment des liaisons covalentes avec les métaux de transition. Le Bleu de Prusse, de formule $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3.xH_2O$ avec x = 14-16 [1], en est le parfait exemple car les ions Fe^{3+} sont totalement coordinés par les groupements CN du ferrocyanure $[Fe(CN)_6]^{4-}$ pour former une structure cubique poreuse. Vers la fin des années 90, les groupes de Long aux Etats-Unis et de Fedorov en Russie ont mis en évidence la disposition orthogonale similaire des ligands cyanures autour du complexe hexacyané de Fer (II) $(Fe(CN)_6]^{4-}$ dans le Bleu de Prusse et autour des hexacyanures de rhénium $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) [2, 3]. S'en est alors suivie une chimie très riche que nous avons décrite de façon non exhaustive dans le premier chapitre. Elle consiste à faire réagir les clusters hexacyanés de rhénium avec des métaux de transition. Nous avons conclu de ces travaux, entre autres, qu'il était possible de contrôler la dimensionnalité des composés obtenus en utilisant des ligands chélatants comme l'éthylène diamine par exemple afin de bloquer certains sites de coordination du métal de transition ou encore en utilisant de gros contre-cations comme le tétrabutylammonium pour espacer la structure et par conséquent, limiter les liaisons dans certaines directions de l'espace. Si la chimie des réactions entre les hexacyanures de rhénium et les métaux de transition a largement été explorée durant ces vingt dernières années, seul un polymère de coordination basé sur le motif à clusters octaédriques de molybdène $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ est rapporté dans la littérature [4]. Il s'agit du composé [*trans*-$(Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_8(CN)_6]$ qui a été obtenu dans l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Dans ce composé, le cadmium est coordiné par quatre clusters dans le plan et par deux molécules d'eau en position *trans* qui viennent compléter sa sphère de coordination. Cela conduit à une structure cristalline 2D en feuillets et l'empilement de ces feuillets de clusters génère des cavités et un pourcentage de vide représentant 15% du volume de maille. L'obtention de ce composé a été l'un des éléments à la base des travaux de recherches de cette thèse. En effet, les propriétés catalytiques [5] et photo-catalytiques [6] des clusters octaédriques de molybdène sont bien connues et il serait particulièrement intéressant de les coupler avec la grande porosité des réseaux type Bleu de Prusse afin d'obtenir de nouveaux (photo-)catalyseurs performants grâce à une surface spécifique potentiellement plus grande et donc de meilleurs rendements. Les clusters octaédriques de rhénium présentent également des propriétés catalytiques mais l'avantage du molybdène est qu'il est moins coûteux.

Dans ce chapitre, nous décrirons les synthèses et les caractérisations cristallographiques de nouveaux complexes et polymères de coordination à dimensionnalités variables et basés spécifiquement sur le motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$. Nous discuterons également des analogies structurales qui existent entre les composés obtenus et des composés analogues basés sur les motifs $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = Se, Te).

I. LE COMPLEXE MOLECULAIRE $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (en = éthylène diamine) (1)

1- Synthèse et caractérisation

Une solution (0,5 mL) du composé à clusters $Cs_2K_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (1 mg, 0,58 µmol) est placée dans le fond d'un tube à étranglement. 3,5 mg de $CuCl_2.xH_2O$ ainsi que 0,09 mL d'éthylène diamine (1,35 mmol) sont dissouts dans 0,5 mL d'une solution d'ammoniaque à 25%. Cette solution est alors déposée délicatement sur la solution contenant le composé à cluster dans le tube. Le tube couvert par du parafilm est laissé à température ambiante. Des cristaux rouges-bruns croissent par diffusion lente et apparaissent à l'interface des deux solutions après une période d'environ trois semaines. Il est à noter que seuls des monocristaux ont été obtenus pour ce composé. Ces cristaux ont toutefois été obtenus en quantité suffisante pour réaliser une analyse EDS afin de connaître la stœchiométrie des éléments lourds présents dans le composé mais également de réaliser une analyse spectroscopique infra-rouge dans le but de connaître les différents environnements des groupements CN. L'analyse EDS de la phase $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**1**) révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Cs / K / Cu / Mo / Br / Se = 0 / 0 / 13 / 38 / 36,5 / 12,5. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 0 / 0 / 12,5 / 37,5 / 37,5 / 12,5). Cette analyse indique clairement que les contre-cations Cs^+ et K^+ ont bien été remplacés par le Cu^{2+} et que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues notamment le rapport Br / Se qui est proche de trois. La spectroscopie infra-rouge (Figure III.a en annexe) révèle une bande de vibration à 2104 cm^{-1} caractéristique de la liaison triple CN indiquant que les ligands CN n'ont qu'un seul environnement dans le composé.

2- Détermination structurale et affinement

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le tableau III.a en annexe. Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau III.b en annexe. Les distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont rassemblés dans le tableau III.c en annexe.

Un premier test préliminaire (E-Statistics et Space Group de la plateforme WinGX [7]) indique d'une part que le composé cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique avec 79% de probabilité et d'autre part, que son groupe de Laue est 2/*m*.

Les méthodes directes (ShelxT [8]) ont permis de trouver une solution dans le groupe d'espace $P2_1/c$ en accord avec les extinctions systématiques et de localiser directement l'ensemble des atomes présents dans la maille. Quelques atomes légers (C, N et O) étaient intervertis et ont été replacés correctement. Tous les atomes occupent pleinement des positions cristallographiques générales de Wyckoff 4*e* exceptées les positions inner qui présentent un désordre statistique Br / Se (75 / 25). Les facteurs de déplacements atomiques de tous les atomes de cette structure ont été affinés selon un modèle anisotrope sauf les atomes d'hydrogène des groupements éthylène diamine qui, eux, ont été idéalement placés par la commande HFIX de ShelxL.

La formulation chimique déduite de l'affinement structural est la suivante : $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**1**) et est en bon accord avec l'analyse EDS.

3- Description de la structure

Le composé **1** cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (n°14) avec pour paramètres de maille affinés a = 9,4281(4) Å, b = 11,0220(5) Å, c = 21,1494(9) Å, β = 100,053(2) ° et V = 2164,0(2) $Å^3$ avec Z = 2. La structure centrosymétrique de ce composé est basée sur un motif anionique à clusters octaédriques de molybdène de formule $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$, de deux

complexes cationiques de cuivre $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}]^{2+}$ et de deux molécules d'eau de cristallisation.

Le motif anionique inorganique (Figure III.1a) est construit à partir d'un octaèdre d'atomes de molybdène reliés entre eux par des liaisons métal-métal. Les longueurs de liaison Mo-Mo varient de 2,6379(8) Å à 2,6471(8) Å. L'octaèdre Mo_6 est environné de huit ligands inner présentant tous une distribution statistique Br / Se fixée à 75 /25 sur toutes les positions. Les distances Mo-L^i varient de 2,5590(9) Å à 2,6157(9) Å. Enfin, six ligands apicaux CN sont localisés en position terminale de l'octaèdre. Les distances Mo-C^a sont comprises entre 2,202(7) Å et 2,223(8) Å. L'ensemble de ces distances est en accord avec celles trouvées dans des composés analogues basés sur le même motif [9].

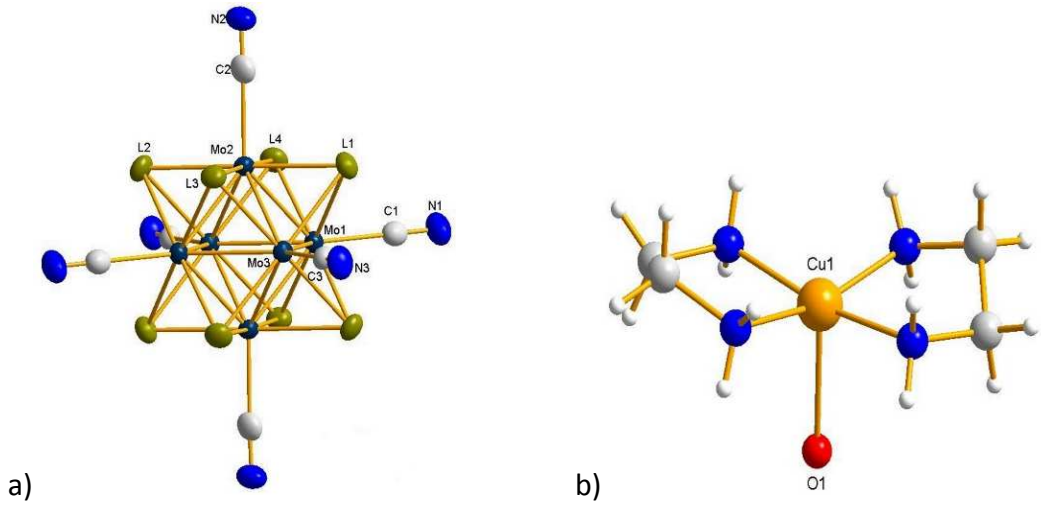


Figure III.1. Le motif anionique inorganique $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ dans la structure de **1** en a) et le complexe de cuivre $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}]^{2+}$ dans la structure de **1** en b).

Dans ce composé, le cuivre est totalement complexé par deux molécules d'éthylène diamine et une molécule d'eau formant ainsi une coordination pyramidale à base carrée (Figure III.1b). Ce type de coordination est bien connu pour le cuivre et nous pouvons le rencontrer dans différents complexes de coordination basés sur des motifs octaédriques de rhénium [10, 11].

Dans la structure de **1** les motifs anioniques $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ sont localisés sur les sommets de la maille et au centre des faces définies par les axes cristallographiques *b* et *c*. Cette structure peut être décrite comme un empilement de plans de motifs anioniques de type

hexagonal AAA légèrement déformé. Ce type d'empilement génère des sites prismatiques dans lesquels sont localisés les complexes de cuivres $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}]^{2+}$ (Figure III.2a). Cela engendre une succession de couches de motifs anioniques et de couches de complexes cationiques (Figure III.2b).

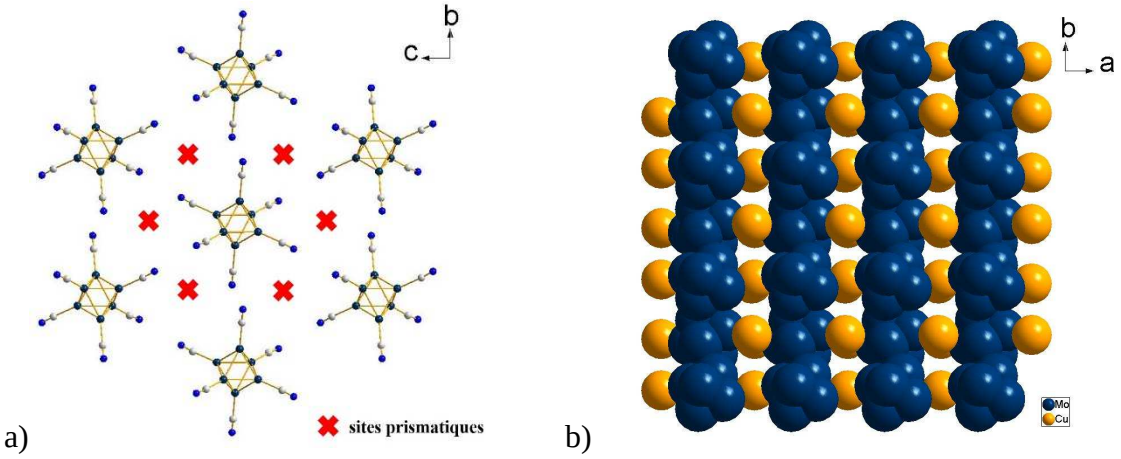


Figure III.2. a) Projection selon l'axe *a* de l'arrangement pseudo hexagonal de plans de motifs anioniques générant ainsi des sites prismatiques occupés par les complexes de cuivre. b) Projection suivant l'axe *c* de l'alternance des couches de motifs anioniques et des couches de complexes cationiques dans la structure de **1**.

Comme le montre le spectre infra-rouge (Figure III.a en annexe), une seule bande de vibration caractéristique de la liaison triple CN est enregistrée à 2104 cm^{-1} confirmant ainsi que tous les groupements CN sont libres et ne coordinent aucun atome de cuivre. La cohésion structurale est donc assurée par un réseau de liaisons hydrogène entre (i) les ligands CN et les atomes d'azote des groupements éthylène diamine (N2-N6 = 3,0825(1) Å, N3-N5 = 3,1207(1) Å, N6-N3 = 3,0489(1) Å, N1-N7 = 3,0601(1) Å), (ii) les ligands CN et les différentes molécules d'eau (N2-O1 = 3,2781(1) Å, O2-N1 = 2,8655(1) Å) et (iii) les molécules d'eau de cristallisation et les atomes d'azote des groupements éthylène diamine (O2-N5 = 3,1164(1) Å). L'ensemble de ces liaisons hydrogène forme un réseau supramoléculaire tridimensionnel (Figure III.3). Les longueurs de liaisons hydrogène (N-N et N-O) sont similaires à celles que l'on retrouve dans les composés $[Cu(En)_2(H_2O)_2][\{Cu(En)_2\}Re_6S_8(CN)_4(OH)_2].5.5H_2O$ et $[Cu(En)_2(H_2O)_2[\{Cu\text{-}(En)_2\}Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2].5H_2O$ [10].

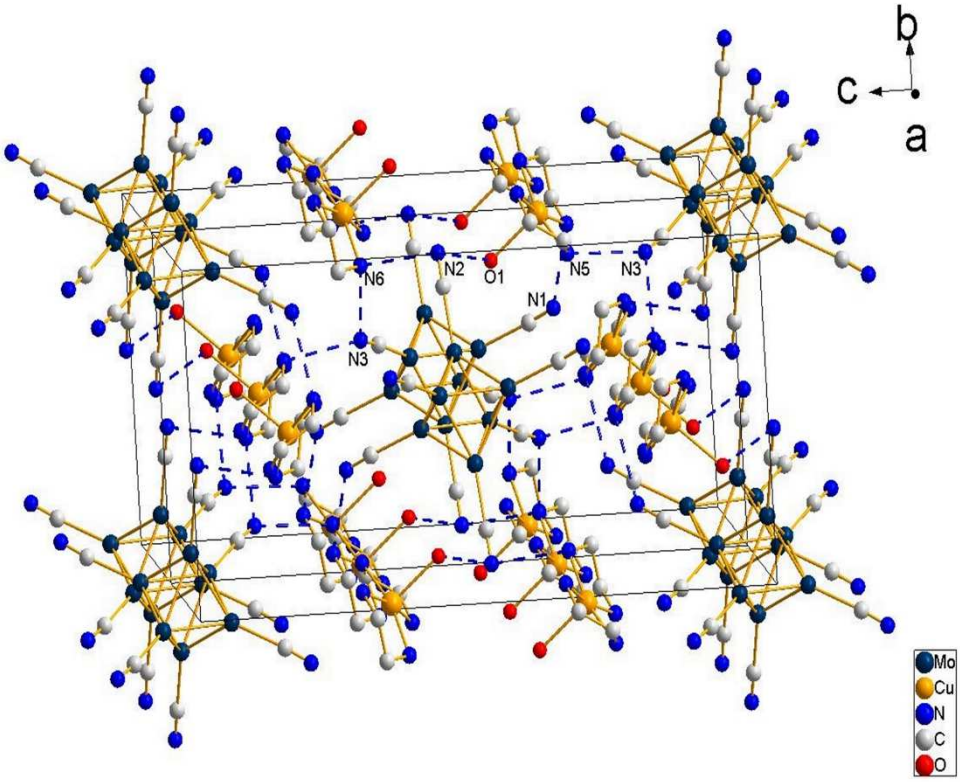


Figure III.3. Représentation des liaisons hydrogène formant ainsi un réseau supramoléculaire tridimensionnel entre les motifs à clusters anioniques et les complexes de cuivre cationique dans la structure de **1**.

Ce composé peut donc être décrit comme un complexe moléculaire avec les motifs $[Mo_6Br^i_8Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ comme anions et les complexes $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}]^{2+}$ comme contre-cations. Dans cette structure, en plus des liaisons coulombiennes entre les motifs à clusters anioniques et les complexes de cuivre cationique, la cohésion structurale est assurée par un réseau tridimensionnel de liaisons hydrogène.

4- Analogies structurales entre 1 et des composés analogues basés sur des motifs octaédriques rhénium

La structure de **1** est fortement corrélée à celle du composé $[Ni(NH_3)_4(en)]_2[Re_6Te_8(CN)_6].2H_2O$ [12], basé sur le motif $[Re_6Te^i_8(CN)^a_6]^{4-}$, qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec pour paramètres de mailles a = 10,3607(7) Å, b = 10,6377(7) Å, c = 21,2875(14) Å, β = 97,170(1) ° et V = 2327,8(3) Å^3. Dans ce composé les ions Ni^{2+} sont totalement coordinés par quatre molécules d'ammoniaque et un groupement éthylène diamine dans une configuration octaédrique alors que dans **1** les ions Cu^{2+} sont

totalement coordinés par deux groupements éthylène diamine et une molécule d'eau dans une configuration de type pyramide à base carrée. Les ions Cu^{2+} sont également en configuration pyramidale à base carrée dans le composé $[\{Cu(en)_2\}_2Re_6Te_8(CN)_6].5H_2O$ [11]. Cependant, dans ce dernier, un groupement CN du motif octaédrique de rhénium complète la sphère de coordination des Cu^{2+} à la place de la molécule d'eau dans le composé **1** menant à la formation du complexe $[\{Cu(en)_2\}_2Re_6Te_8(CN)_6]$. Dans les deux composés, les distances Cu-N(en) sont voisines et sont comprises entre 2,003(7) Å et 2,039(7) Å dans **1**, et entre 2,011(6) Å et 2,037(4) Å dans $[\{Cu(en)_2\}_2Re_6Te_8(CN)_6].5H_2O$.

II. LE POLYMERE DE COORDINATION 1D : $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (2)

Nous allons à présent présenter un composé dans lequel l'élément de transition présente deux types de coordinations différentes laissant dans un cas deux sites de libres pour les ligands CN du cluster et un site de libre dans le second cas.

1- Synthèse et caractérisations

Dans un tube à étranglement sont disposées, une première solution (0,5 mL) contenant 1 mg du composé $K_2Cs_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (0,58 µmol) puis, une seconde solution (0,5 mL) contenant 3,5 mg de $Zn[OOCCH_3]_2.2H_2O$ (0,016 mmol) et 0,09 mL (1,35 mmol) d'éthylène diamine est alors délicatement disposée sur la première. Le tube est laissé ainsi à température ambiante. Après une semaine, des cristaux rouges-bruns apparaissent à l'interface des deux solutions. Seuls des monocristaux ont été obtenus pour ce composé. L'analyse EDS sur la phase $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6B_{r6}Se_2(CN)_6].2H_2O$ révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Cs / K / Zn / Mo / Br / Se = 0 / 0 / 12,5 / 39 / 37 / 11,5. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 0 / 0 / 12,5 / 37,5 / 37,5 / 12,5). Cette analyse indique clairement que les contre-cations Cs^+ et K^+ ont bien été remplacés par les ions Zn^{2+} et que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues notamment le rapport Br / Se qui est proche de trois. La spectroscopie infra-rouge (Figure III.b

en annexe) révèle deux bandes de vibration à 2109 et 2131 cm^{-1} caractéristiques de la liaison triple CN indiquant que les groupements CN possèdent deux environnements différents.

2- Détermination structurale et affinement

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées et les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le tableau III.d en annexe. Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau III.e en annexe. Les distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont rassemblés dans le tableau III.f en annexe.

Les programmes E-Statistics et Space Group de la plateforme WinGX [7] indiquent que le composé cristallise dans un groupe d'espace probablement centrosymétrique (60%) et que son groupe de Laue est *mmm*.

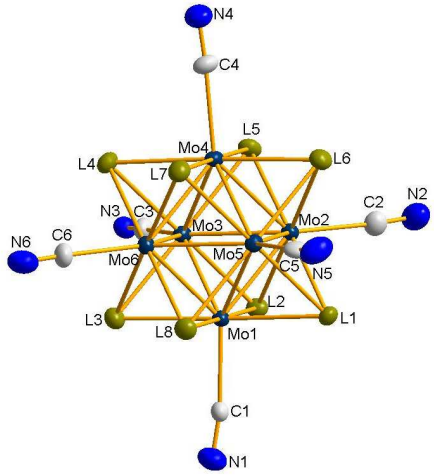
Le programme ShelxT [8] a permis de trouver une solution dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$, en accord avec les extinctions systématiques et de localiser directement l'ensemble du motif anionique, les deux atomes de zinc présents dans la maille ainsi que les molécules d'eau de cristallisation. Par la suite, des synthèses de Fourier différence successives ont permis la localisation des atomes de carbone et d'azote composant les groupements éthylène diamine ainsi que la molécule d'eau coordinant l'un des atomes de zinc. Tous les atomes occupent pleinement des positions cristallographiques générales de Wyckoff 4*a* exceptées les positions inner qui présentent un désordre statistique Br / Se (75 / 25). Les facteurs de déplacements atomiques de tous les atomes de cette structure ont été affinés selon un modèle anisotrope sauf les atomes d'hydrogène des groupements éthylène diamine qui, eux, ont été idéalement placés par la commande HFIX de ShelxL.

La formulation chimique déduite de l'affinement structural est : $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6B_{r6}Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**2**) et est en bon accord avec l'analyse EDS.

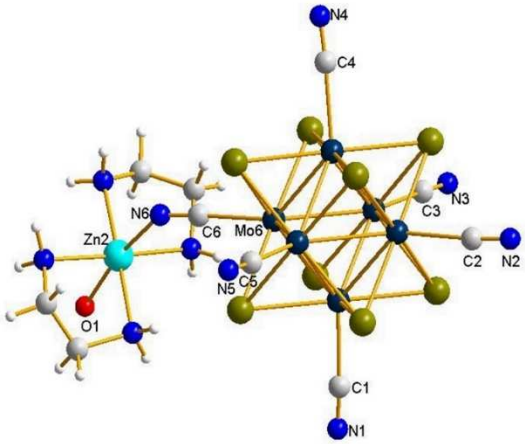
3- Description de la structure

Le composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6B_{r6}Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**2**) cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$ (n°19) avec comme paramètres de maille affinés a = 10,675(1) Å, b = 15,073(2) Å, c = 25,812(4) Å et V = 4153(1) Å^3 avec Z = 4. La structure non centrosymétrique de ce composé est basée sur un motif anionique à clusters octaédriques de molybdène de formule $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$, de deux complexes cationiques de zinc $[Zn(en)_2]^{2+}$ et $[Zn(H_2O)(en)_2]^{2+}$ ainsi que de deux molécules d'eau de cristallisation.

Le motif anionique inorganique (Figure III.4a) est construit à partir d'un octaèdre d'atomes de molybdène reliés entre eux par des liaisons métal-métal. Les longueurs de liaison Mo-Mo varient de 2,624(1) Å à 2,650(1) Å. Les huit ligands inner qui coiffent les arêtes de l'octaèdre Mo_6 présentent une distribution statistique Br / Se fixée à 75 /25 sur toutes les positions. Les distances Mo-L^i varient de 2,572(1) Å à 2,629(1) Å. Les positions apicales sont totalement occupées par des groupements CN. Les distances Mo-C^a sont comprises entre 2,17(1) Å et 2,25(1) Å. L'ensemble de ces distances est en accord avec celles trouvées dans des composées analogues basés sur le même motif [9].



a)



b)

Figure III.4. Représentation du motif anionique inorganique $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ dans la structure de **2** en a) et représentation du complexe hétéro-métallique $[Mo_6Br_6Se_2(CN)^a_5CN\text{-}Zn(H_2O)en_2]^{2-}$ dans la structure de **2** en b).

Dans ce composé, les motifs anioniques $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et les complexes de cuivre $[Zn(H_2O)(en)_2]^{2+}$ forment des complexes hétéro-métalliques *via* les liaisons C6N6-Zn2 (Figure III.4b). Ces derniers sont connectés entre eux par l'intermédiaire des complexes $[Zn(en)_2]^{2+}$ *via* les liaisons C1N1-Zn1 et C3N3-Zn1 formant ainsi des chaînes polymériques en zigzag qui se propagent suivant l'axe *b* de la maille (Figure III.5b). Ces chaines infinies se succèdent le long de l'axe *c* (Figure III.5a). Les spectres infra-rouge (Figure III.b en annexe) révèlent deux bandes à 2109 et 2131 cm^{-1} qui peuvent être respectivement attribuées au CN pontant et CN libres.

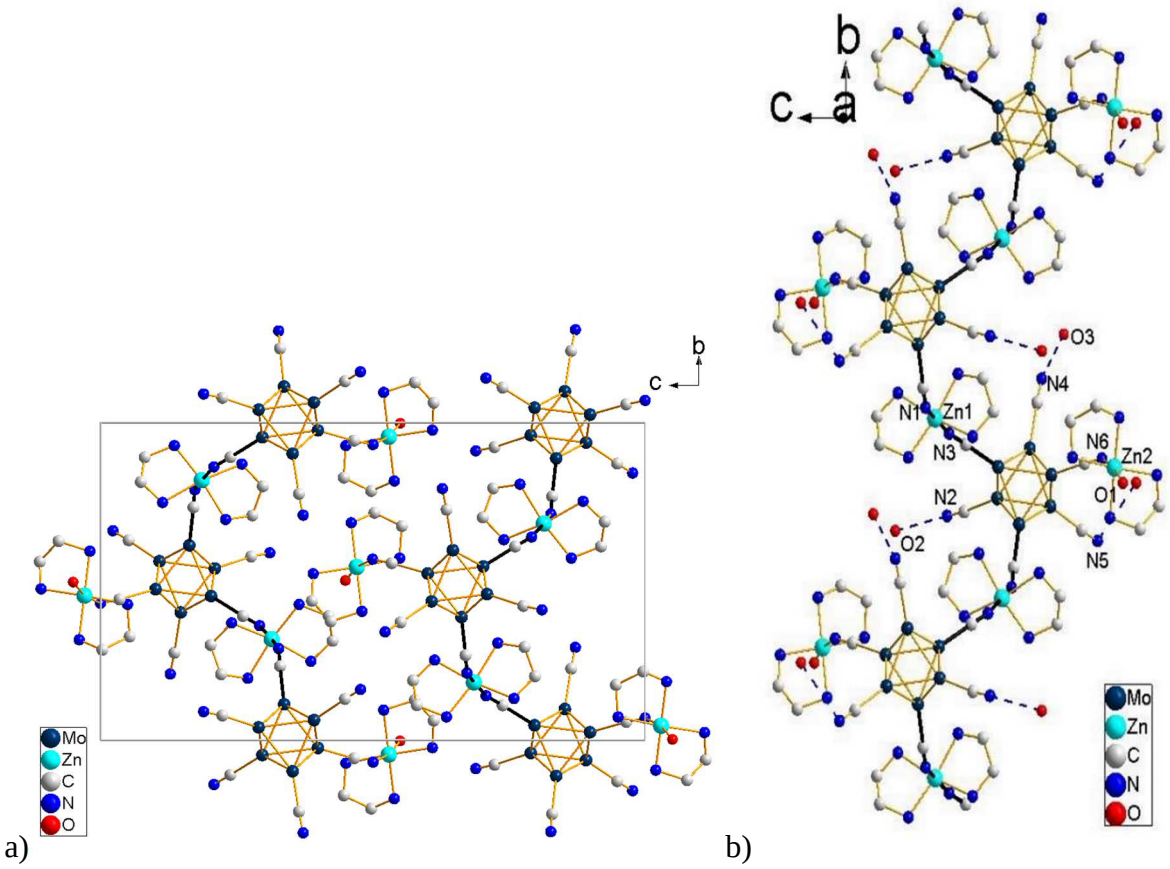


Figure III.5. Représentation de la maille de **2** en a) avec mise en évidence des chaines infinies et représentation d'une chaine infinie en b) composée des complexes hétéro-métalliques $[Mo_6Br_6Se_2(CN)^a_5CN\text{-}Zn(H_2O)(en)_2]^{2-}$ reliés entre eux par l'intermédiaire des complexes de cuivre $[Zn(en)_2]^{2+}$ *via* les liaisons C1N1-Zn1 et C3N3-Zn1 dans la structure de **2**.

Les groupements CN libres (C2N2, C4N4 et C5N5) participent à la stabilité de la structure de par leur implication dans des interactions faibles avec (i) les molécules d'eau de cristallisation (N2-O2 = 2,8352(4) Å, N4-O3 = 2,7943(2) Å), (ii) la molécule d'eau des cations $[Zn(H_2O)en_2]^{2+}$ (N5-O1 = 3,0912(3) Å) et (iii) les atomes d'azote des ligands éthylène diamine

(N4-N12 = 3,36(2) Å, N5-N11 = 3,09(2) Å). Au-delà de ces interactions, la cohésion structurale entre les chaînes est également assurée par d'autres liaisons hydrogène entre (i) les atomes azote des éthylène diamine et les molécules d'eau de cristallisation (N7-O3 = 3,12(2) Å, O3-N6 = 3,0922(3) Å), (ii) les azotes des éthylène diamines et les ligands inner (N13-L6 = 3,42(1) Å, N14-L4 = 3,50(1) Å), (iii) les molécules d'eau de cristallisation et la molécule d'eau des complexes $[Zn(H_2O)en_2]^{2+}$ (O1-O2 = 2,7092(2) Å) et enfin (iv) les molécules d'eau de cristallisation elles-mêmes (O2-O3 = 2,9091(4) Å).

Le fait que le zinc soit complexé de deux façons différentes, laissant dans un cas deux sites de libres pour les CN des clusters et dans l'autre cas un seul site de libre, engendre une structure polymérique 1D. En effet, la molécule d'eau qui coordine le deuxième atome de zinc est défavorable à la formation de structures 2D ou 3D.

4- Analogies structurales entre 2 et des composés analogues basés sur des motifs octaédriques rhénium

La structure de **2** est très similaire à celles des composés $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}$-$Re_6Te_8(CN)_6].3H_2O$ (**a**) [12] et $[\{Mn(H_2O)(en)_2\}\{Mn(en)_2\}$-$Re_6Te_8(CN)_6].3H_2O$ (**b**) [13], basés sur le motif $[Re_6Te^i_8(CN)^a_6]^{4-}$, qui cristallisent tous les deux dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec comme paramètres de maille a = 10,7689(6) Å, b = 16,5594(9) Å, c = 24,3631(14) Å, β = 92,070(1) °, V = 4341,8(4) Å^3 et a = 10,7940(1) Å, b = 16,8011(3) Å, c = 24,6467(5) Å, β = 92,055(1) °, V = 4466,8(1) Å^3 pour **a** et **b**, respectivement. La perte de symétrie et le passage d'un système orthorhombique à un système monoclinique sont probablement dus à la molécule d'eau de cristallisation supplémentaire dans la maille des composés **a** et **b** car les tailles des motifs $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et $[Re_6Te^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ sont similaires (approximativement 10,40 Å et 10,35 Å de diamètre, respectivement, si on considère que la forme des clusters octaédriques est sphérique). Dans les complexes hétéro-métalliques $[M_6X^i_8(CN)^a_5CN\text{-}Zn(H_2O)en_2]^{2-}$ (M = Mo, Re ; X = Br, Se, Te), les distances Zn-N-(-C-M) dans **2** sont plus courtes que celles dans **a** [2,27(1) Å contre 2,339(6) Å] alors qu'elles sont équivalentes aux distances Mn-N(-C-Re) [2,23(1) Å contre 2,26(2) Å] dans **b**. La même tendance est observée pour les distances M^{2+}-OH_2 [2,23(1) Å, 2,134(6) Å et 2,20(1) Å pour **2**, **a** et **b**, respectivement]. Les distances M^{2+}-N(-C-M) moyennes impliquées dans les ponts $M^{2+}(en)_2$ sont égales à 2,21(1) Å, 2,216(6) Å et 2,24(1) Å dans **2**, **a** et **b**, respectivement. Par conséquent, la raison pour laquelle le paramètre b du composé **2** est bien plus petit que celui du composé **a** ne peut s'expliquer que

par la différence entre les angles Zn-N-C. En effet dans **2**, les angles Zn-N-C sont de 144(1)° et 147(1)° alors qu'ils sont de 146,1(5)° et 151,1(5)° dans **a** ce qui engendre une augmentation du paramètre *b* dans **a**. Si le paramètre *c* du composé **2** est plus grand que celui des composés **a** et **b**, c'est probablement dû à la molécule d'eau supplémentaire dans leur maille qui induit des liaisons hydrogène plus fortes entre leurs chaines.

III. LES POLYMERES DE COORDINATION 3D ET 2D : INFLUENCE DE L'INCORPORATION D'UN CONTRE-CATION VOLUMINEUX

Nous allons ici présenter un polymère de coordination 3D (**3**) puis dans un second temps un polymère de coordination 2D (**4**) résultant de l'ajout d'un contre-cation volumineux (tétrabutylammonium = Bu_4N^+) dans le milieu réactionnel. L'influence du TBA sur l'arrangement structural sera discutée.

1- Synthèse et caractérisations des composés $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (3) et $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (4) (salen = contraction de salicylaldéhyde et d'éthylène diamine)

Les composés **3** et **4** sont synthétisés sous la forme de monocristaux par la technique de la superposition en tube que nous avons décrite dans le premier chapitre. 1 mg du précurseur à clusters $K_2Cs_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (0,58 µmol) est solubilisé dans 1 mL d'un mélange eau / méthanol (50 /50) et est placé dans le fond du tube. 3,5 mg du complexe $Mn(salen)ClO_4$ (8,32 µmol) sont solubilisés dans 1 mL de méthanol et placés précautionneusement au-dessus de la première solution. Pour le composé au tétrabutylammonium, 1 mg de bromure de tétrabutylammonium est ajouté à la solution contenant le complexe de manganèse. Les tubes sont fermés par du parafilm et laissés à température ambiante. Des cristaux prismatiques noirs apparaissent à l'interface des deux solutions pour les deux composés après trois jours. Ces cristaux ont été obtenus en très faible quantité mais en quantité suffisante pour réaliser des

analyses EDS afin de connaître la stœchiométrie des éléments lourds présents dans les composés. L'analyse EDS de la phase $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**) révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Cs / K / Mn / Mo / Br / Se = 5 / 0 / 16,5 / 33,5 / 33,5 / 11,5. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 5,6 / 0 / 16,7 / 33,3 / 33,3 / 11,1). Cette analyse indique clairement que les contre-cations K^+ ont été remplacés par les ligands $[Mn(salen)]^+$ et qu'une partie des ions Cs^+ est restée dans la structure pour contrebalancer la charge du complexe anionique hétéro-métallique $\{[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]\}^-$. Les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues notamment le rapport Br / Se qui est proche de trois. L'analyse EDS de la phase $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**) révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Cs / K / Mn / Mo / Br / Se = 0 / 0 / 13 / 37,5 / 38 / 11,5. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 0 / 0 / 12,5 / 37,5 / 37,5 / 12,5). Cette analyse indique clairement que les contre-cations Cs^+ et K^+ ont été remplacés par les ligands $[Mn(salen)]^+$. L'analyse EDS ne permet pas de doser le carbone et l'azote des ions Bu_4N^+ ni l'oxygène des ions H_3O^+. La spectroscopie infra-rouge réalisée sur le composé **3** (Figure III.c en annexe) révèle une bande de vibration à 2107 cm^{-1} caractéristique de la liaison triple CN indiquant que les ligands CN n'ont qu'un seul environnement dans le composé. Nous ne sommes pas parvenus à reproduire la synthèse du composé **4** et la quantité de cristaux obtenue lors de la première synthèse n'était pas suffisante pour réaliser une analyse par spectroscopie infra-rouge.

2- Déterminations structurales et affinements

Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées et les résultats des affinements structuraux des deux composés sont rassemblés dans le tableau III.g en annexe. Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau III.h en annexe. Les distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont confinés dans le tableau III.i en annexe.

Les programmes E-Statistics et Space Group de la plate-forme WinGX [7] indiquent que les composés **3** et **4** cristallisent dans des groupes d'espace probablement centrosymétriques (72% et 78%) et que leur groupe de Laue est respectivement -3*m*1 et -1.

Le programme ShelxT [8] a permis de trouver une solution pour chaque composé. Ainsi le composé **3** tridimensionnel cristallise dans le groupe d'espace *R*-3*c* alors que le composé **4** bidimensionnel cristallise dans le groupe d'espace *P*-1. Les méthodes directes ont également permis de localiser les motifs anioniques de chaque composé, les différents atomes de manganèse complexés par le ligand salen ainsi que les ions Cs^+ pour le composé 3D et l'oxygène (H_3O^+) et l'azote du tétrabutylammonium du composé 2D. Par la suite, des synthèses de Fourier différence successives ont permis de localiser la totalité des atomes composant le ligand salen ainsi que les carbones du tétrabutylammonium. Tous les atomes du composé $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**) occupent des positions générales de Wyckoff 36*f* exceptés L1 (Br1 / Se1), Mn1 et Cs1 qui occupent des positions particulières de Wyckoff (12*c*, 18*e* and 18*e*, respectivement). Toutes les positions coiffant les faces de l'octaèdre Mo_6 sont aléatoirement occupées par du Br (75%) et du Se (25%). Afin de respecter l'équilibre des charges, les contre-cations Cs^+ occupent leur position cristallographique au tiers seulement. Dans le composé $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**), tous les atomes occupent pleinement des positions générales de Wyckoff 2*i* exceptées les positions cristallographiques des ligands inner qui sont occupées de façon similaire que dans le composé 3D. Les facteurs de déplacements atomiques de tous les atomes de ces structures ont été affinés selon un modèle anisotrope mis à part les atomes d'hydrogène des groupements salen et tétrabutylammonium qui, eux, ont été idéalement placés par la commande HFIX de ShelxL.

Les formules chimiques déduites des affinements structuraux sont $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**) et $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**) et sont en bon accord avec les analyses EDS.

3- Description des structures

Les deux structures sont basées sur le même motif que les structures précédentes à savoir $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$. Au sein des deux composés, les distances moyennes Mo-Mo sont sensiblement les mêmes et sont égales à 2,6462(8) Å et à 2,6472(5) Å pour **3** et **4**, respectivement. Les distances Mo-L^i sont également du même ordre de grandeur puisqu'elles varient de 2,5822(7) Å à 2,6115(9) Å pour **3** et de 2,5818(5) Å à 2,6182(5) Å pour **4**. On observe la même tendance pour les distances Mo-C^a qui sont égales à 2,200(7) Å pour **3** et en moyenne égales à 2,205(4) Å pour **4**.

*a. Description de la structure du $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**)*

Le composé **3** cristallise dans le groupe d'espace *R*-3*c* avec pour paramètres de maille affinés $a = b = 16{,}3986(3)$ Å, $c = 45{,}0489(9)$ Å et $V = 10491{,}3(4)$ Å^3 avec Z = 6. Il y a six motifs $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ par maille et chaque motif est lié à six autres motifs par l'intermédiaire des atomes de manganèse complexés au salen *via* les liaisons C1-N1-Mn1 (Figure III.6). Le motif est centré le long de l'axe de rotation 3 ce qui génère trois équivalents situés au-dessus du motif central et trois autres équivalents situés en-dessous (Figure III.7). L'inter-connexion des motifs *via* les ions $Mn(salen)^+$ génère une structure tridimensionnelle dans laquelle des canaux sont formés et remplis par les contre-cations Cs^+ (Figure III.8).

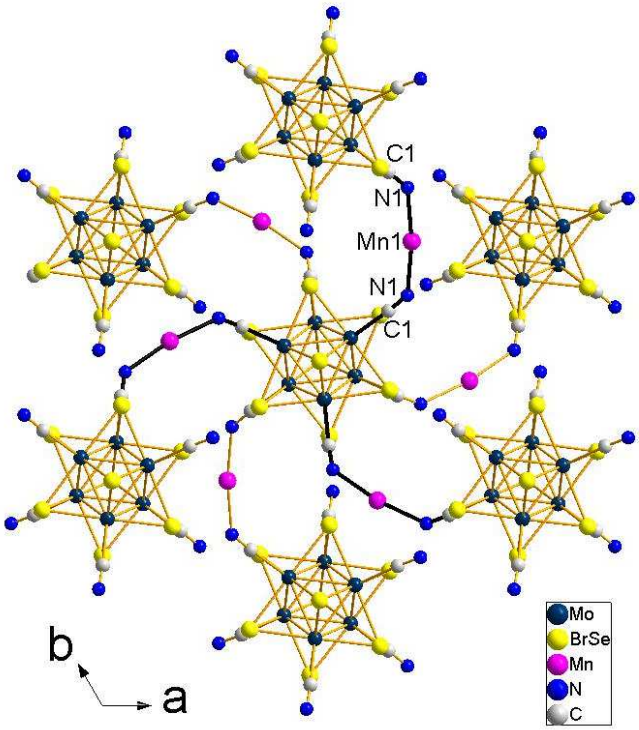


Figure III.6. Projection selon l'axe *c* d'un motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ central connecté à six autres motifs par l'intermédiaire des $Mn(salen)^+$ *via* les liaisons C1-N1-Mn1 dans la structure de **3**. Les liaisons en traits épais représentent les connexions du motif central aux motifs situés au-dessus de lui. Les atomes composant le salen ne sont pas représentés par souci de clarté.

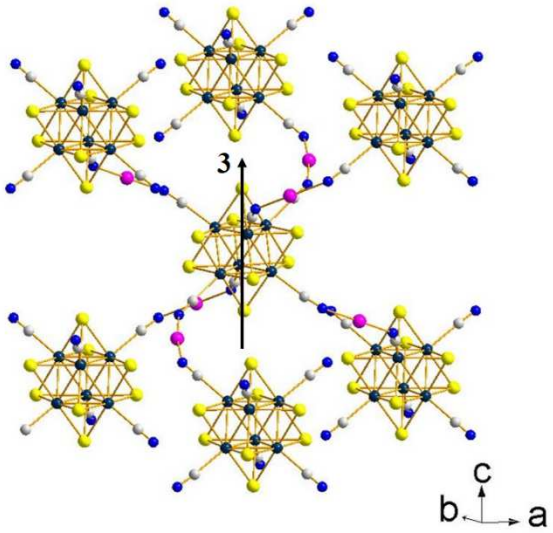


Figure III.7. Représentation du motif central connecté aux six autres motifs et de l'axe 3 générant les trois motifs équivalents situés au-dessus et les trois motifs équivalents situés en-dessous du motif central dans la structure de **3**. Les atomes du salen ne sont pas représentés par souci de clarté.

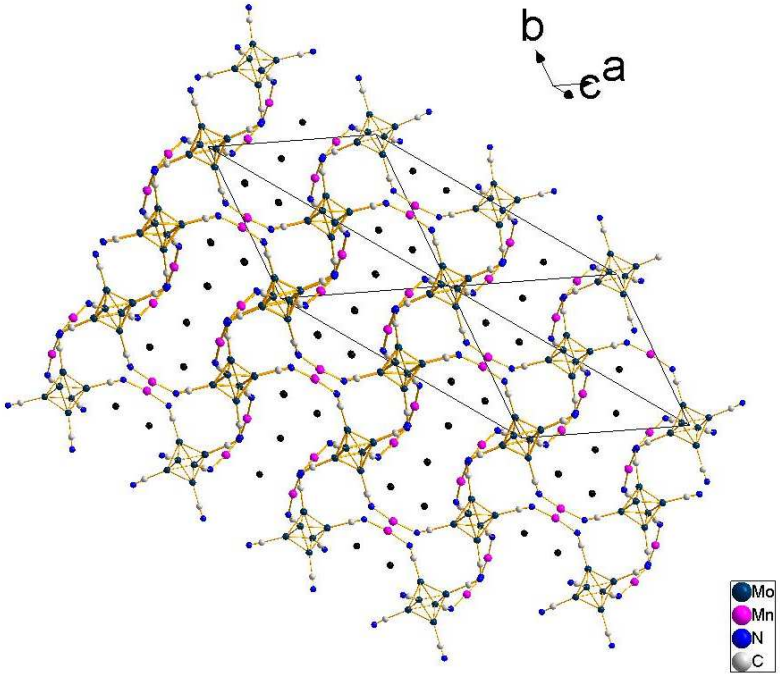


Figure III.8. Représentation de la structure tridimensionnelle du composé **3** et des canaux remplis par les contre-cations Cs^+ (en noir). Les ligands inner ainsi que les atomes du salen ne sont pas représentés par souci de clarté.

Analogies structurales entre le composé **3** et un analogue au rhénium

Le composé **3** est iso-structural au composé $Na[Mn(salen)]_3[Re_6Se_8(CN)_6]$ qui est basé sur le motif $[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ [14] et qui cristallise dans le même groupe d'espace *R*-3*c* avec pour paramètres de maille $a = b = 16{,}1760(4)$ Å, $c = 44{,}965(1)$ Å et $V = 10189{,}3(4)$ Å^3. Dans les deux composés les distances Mn-N et les angles C-N-Mn sont proches (2,313(6) Å, 138,2(5)° et 2,293(8) Å, 138,5(7)° pour les composés au Mo et au Re, respectivement). De plus, les motifs $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et $[Re_6Se^i_8(CN)^a_6]^{4-}$ ont des tailles voisines. Par conséquent, le fait que le volume de maille du composé au Mo soit légèrement plus important que celui du composé au Re ne peut s'expliquer que par le fait que les ions Cs^+ présents dans les canaux sont plus volumineux que les Na^+ et peuvent donc les dilater légèrement. Les auteurs ont démontré que le composé $Na[Mn(salen)]_3[Re_6Se_8(CN)_6]$ présentait un comportement paramagnétique avec un moment magnétique effectif expérimental de 8,84 μ_B correspondant aux trois complexes $Mn^{III}(salen)^+$ en configuration bas spin (moment magnétique effectif théorique de 8,49 μ_B). Ils ont également démontré qu'il n'y avait pas de couplage magnétique entre les complexes $Mn^{III}(salen)^+$ magnétiques *via* les clusters de Re. Nous ne sommes pas parvenus à synthétiser le composé **3** en quantité suffisante pour la réalisation de mesures d'aimantation en fonction de la température. Néanmoins, tout porte à croire qu'il présenterait un comportement magnétique similaire à l'analogue au rhénium car l'arrangement structural ainsi que la séparation des $Mn(salen)^+$ magnétiques par des motifs à clusters diamagnétiques sont similaires dans les deux composés.

*b. Description de la structure du $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**)*

Le composé **4** cristallise dans le groupe d'espace *P*-1 (n°2) avec pour paramètres de maille affinés $a = 11{,}1630(8)$ Å, $b = 14{,}635(1)$ Å, $c = 22{,}827(2)$ Å, $\alpha = 101{,}058(3)°$, $\beta = 93{,}035(3)°$, $\gamma = 99{,}300(3)°$ et $V = 3598{,}4(5)$ Å^3 avec Z = 2. Dans la structure du composé **4**, il y a deux atomes de manganèse localisés dans des environnements différents (Mn1 et Mn2), ils sont représentés sur la Figure III.9.

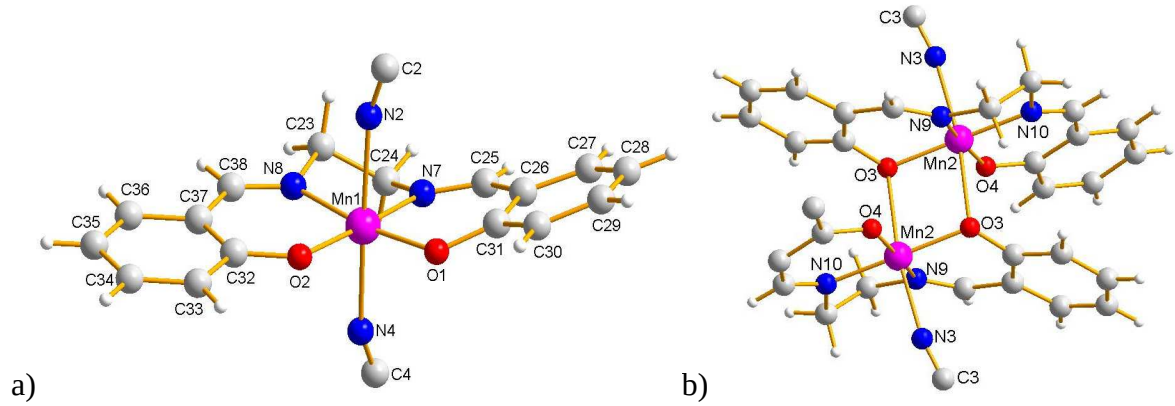


Figure III.9. Représentation des environnements des atomes Mn1 et Mn2 en a) et b), respectivement, dans la structure de **4**.

Mn1 est coordiné par le ligand salen (O1, O2, N7 et N8) et par deux groupements cyanures appartenant au motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (C2N2, C4N4). Les deux atomes Mn2 équivalents, générés par le centre d'inversion, forment des dimères par le partage de deux atomes d'oxygène (O3). Ils sont coordinés par le ligand salen (O3, O4, N8 et N9) et par un groupement cyanure appartenant aux motifs à clusters (C3N3). Il y a donc deux types de motifs à clusters dans la structure. Des motifs de type 1 composés des atomes Mo1, Mo2, Mo3, L1, L2, L3, C1, C2, C3, N1, N2 et N3 (L = Br / Se) sont reliés entre eux suivant la direction [1 1 0] par l'intermédiaire des dimères Mn2 *via* les liaisons C3-N3-Mn2 (Figure III.10). Les motifs de type 2 composés des atomes Mo4, Mo5, Mo6, L4, L5, L6, C4, C5, C6, N4, N5 et N6 forment des ponts entre les motifs de type 1, suivant la direction [1 1 1], par l'intermédiaire des Mn1 *via* les liaisons C2-N2-Mn1 et Mn1-N4-C4 (Figure III.10). L'ensemble forme des couches de clusters en forme d'escalier et ces couches de clusters sont empilées selon un mode AAA le long de *a* (Figure III.11). Cet empilement génère, selon l'axe *a*, des cavités de forme parallélépipédique remplies par les contre-cations H_3O^+ (O5) et Bu_4N^+ (N11) comme représenté sur la figure III.12.

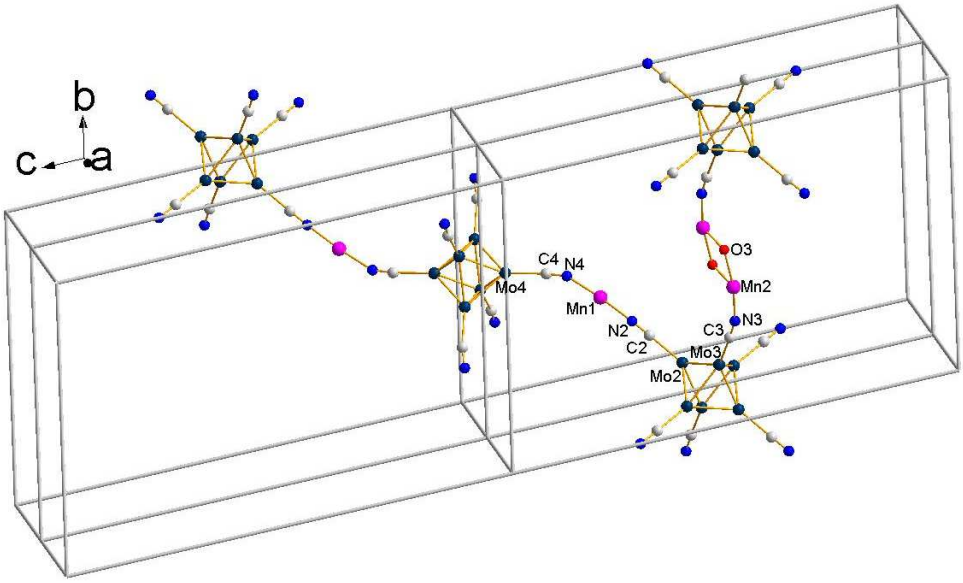


Figure III.10. Représentation de la connexion entre les motifs de type 1 selon la direction [1 1 0] et de la connexion entre les motifs de type 1 et 2 selon la direction [1 1 1] dans la structure de **4**.

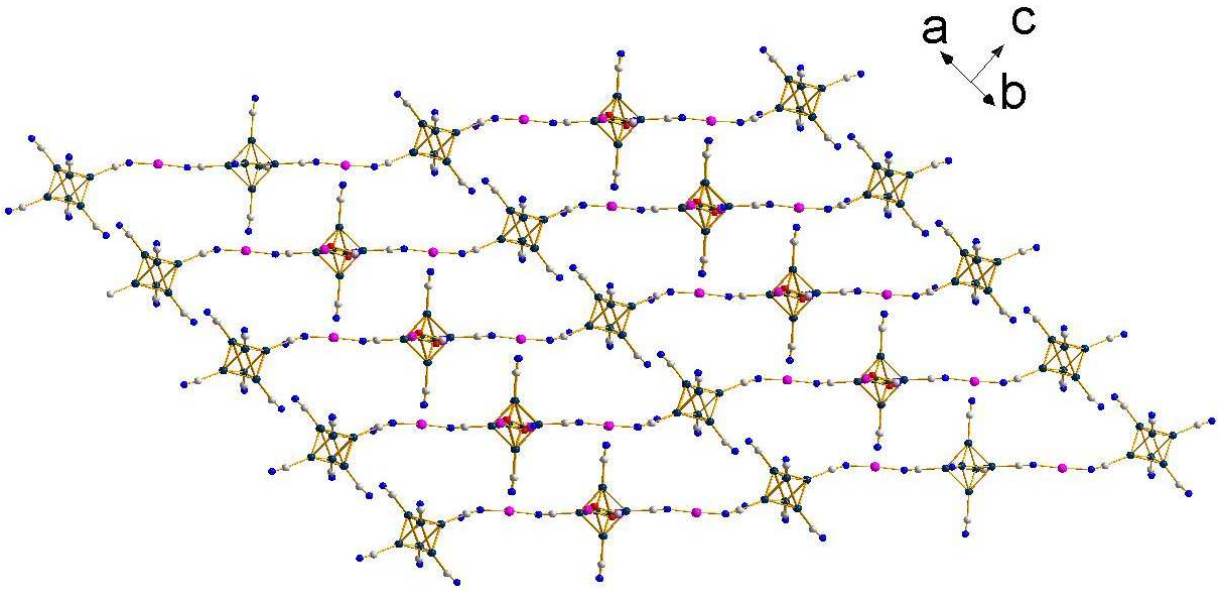


Figure III.11. Représentation de l'empilement de type AAA le long de *a* des couches de clusters dans la structure de **4**. Les ligands inner, les atomes constituant le ligand salen ainsi que les contre-cations H_3O^+ et Bu_4N^+ ne sont pas représentés par souci de clarté.

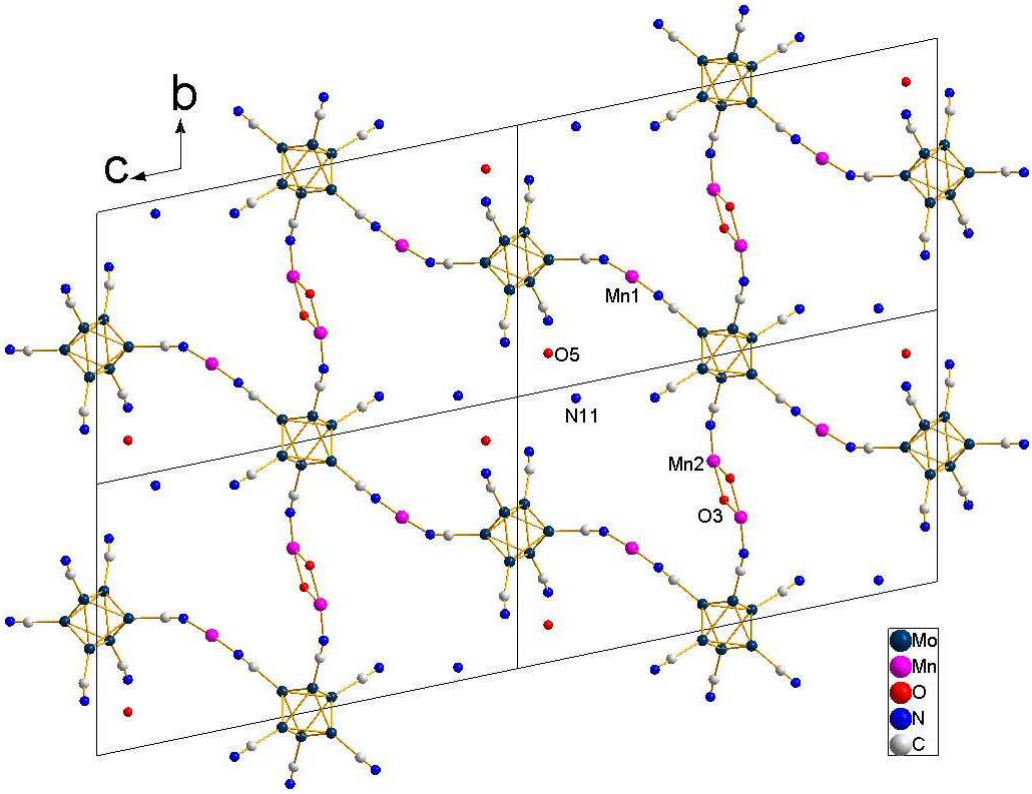


Figure III.12. Projection selon l'axe *a* de l'empilement des couches de clusters générant des cavités remplies par les contre-cations H_3O^+ (O5) et Bu_4N^+ (N11) dans la structure de **4**. Les ligands inner, les atomes des salen ainsi que les chaines butyles des Bu_4N^+ ne sont pas représentés par souci de clarté.

Les atomes d'oxygène (O5) n'appartiennent pas à des molécules d'eau de cristallisation car cela impliquerait que le motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]$ soit chargé 3^- et qu'il ait donc subi une oxydation durant la synthèse. Cela n'est pas impossible car comme nous l'avons vu au premier chapitre, les clusters octaédriques de molybdène présentent des propriétés redox mais nous avons également vu plus haut que le composé **3** présente des motifs avec un VEC à 24 e^- (voir chapitre 1 pour la définition du VEC) et que les composés **3** et **4** possèdent des motifs dans lesquels les longueurs de liaisons sont voisines (Tableau III.i en annexe). Cependant, une oxydation dépeuple les niveaux liants à caractère métal-métal prépondérant (voir chapitre 1) et affaiblit donc principalement les liaisons Mo-Mo, qui doivent donc être plus longues dans les motifs à 23 e^-. Par conséquent, les motifs composant la structure du composé **4** possèdent bien 24 e^- et les atomes O5 correspondent donc à des ions H_3O^+ qui, de plus, sont impliqués dans trois liaisons hydrogène comme démontré plus loin. Enfin, outre les interactions ioniques entre les $Mn(salen)^+$ et les motifs $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$, la cohésion structurale du compose **4** est aussi assurée par des liaisons hydrogène entre (i) les ligands cyanures et les H_3O^+ (N5-O5 =

2,9652(2) Å et N6-O5 = 3,1669(2) Å), (ii) les ligands cyanures et les carbones des TBA (N6-C44 = 3,2672(2) Å, N6-C45 = 3,3662(2) Å, N1-C47 = 3,4342(3) Å), (iii) les groupements cyanures et les carbones des salen (N1-C9 = 3,3266(2) Å ; N5-C24 = 3,3904(2) Å), (iv) les H_3O^+ et les carbones des groupements tétrabutylammonium (O5-C41 = 3,5639(2) Å).

4- Evolution de l'arrangement structural entre 3 et 4 : influence du tétrabutylammonium

Comme nous l'avons vu précédemment, la seule chose qui diffère dans les synthèses des composés **3** et **4** est l'ajout de bromure de tétrabutylammonium dans le milieu réactionnel. L'ajout de gros cations volumineux est bien connu dans la chimie des analogues au Bleu de Prusse pour éviter la formation de réseaux compacts. Toutefois, la dimensionnalité des composés obtenus décroît avec la taille du contre-cation. En effet, le groupe de Fedorov en Russie a démontré que dans les cas des cations Cs^+ [15], Me_4N^+ (tétraméthylammonium) et Et_4N^+ (tétraéthylammonium) [16] des polymères à réseaux tridimensionnels, basés sur des complexes de type $\{M_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2\}^{2-}$, se formaient et que les contre-cations contrebalançant cette charge étaient localisés dans les cavités du réseau. En revanche dans les cas du Pr_4N^+ [17] (tétrapropylammonium) et du Bu_4N^+ (tétrabutylammonium) [18], une réduction de la dimensionnalité est observée et des composés à structures polymériques 1D ou des complexes moléculaires sont alors obtenus. Dans notre cas, nous observons également la même tendance. En effet, le composé $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ présente un réseau tridimensionnel et les contre-cations Cs^+ sont localisés dans les cavités du réseau. Le remplacement des Cs^+ par le Bu_4N^+ va nécessiter des cavités plus grandes (13,7 × 26,2 Å contre 6,3 × 17,8 Å) pour accueillir les nouveaux contre-cations. Tout se passe donc comme s'il y avait rupture des liaisons C-N-Mn impliquées dans la formation des cavités du composé **3** (C-N-Mn équatoriales) puis réarrangement structural. En effet les liaisons C-N-Mn terminales vont opérer une rotation et venir se placer le long de l'axe 3 correspondant à la structure de **3**. Les « nouveaux motifs » (Mo1, Mo2, Mo3) sont désormais orientés à 90° des « anciens » (Mo4, Mo5, Mo6). Les atomes de manganèse (Mn2) vont venir connecter les « nouveaux » motifs *via* les groupements CN équatoriaux désormais libres et ainsi former des plans de clusters (voir Schéma III.1) passant ainsi d'une structure à réseau tridimensionnel à une structure à réseau bidimensionnel en feuillets avec diminution de la symétrie passant ainsi du groupe d'espace

R-3*c* à *P*-1. Néanmoins le centre d'inversion est tout de même conservé permettant ainsi la dimérisation des atomes Mn2. Le composé **3**, comme nous l'avons vu précédemment, est susceptible de présenter un comportement magnétique similaire à son analogue au rhénium, c'est-à-dire présenter un comportement paramagnétique mais sans couplage magnétique entre les Mn *via* les motifs. En revanche, le composé **4** pourrait présenter un couplage magnétique entre les Mn2 dû à leur dimérisation.

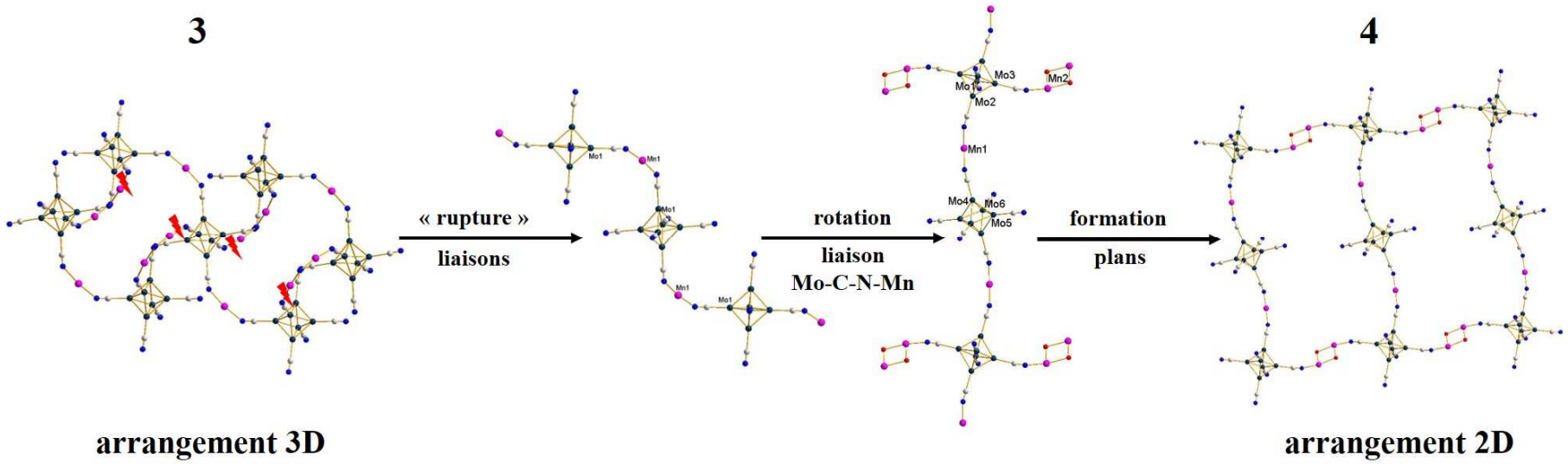


Schéma III.1. Proposition de « réarrangement structural » imposé par le remplacement des ions Cs^+ par le Bu_4N^+ dans la structure du composé **3**. Passage d'une structure tridimensionnelle à une structure bidimensionnelle en feuillets.

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons synthétisé quatre nouveaux composés et illustré qu'il était possible de modifier la dimensionnalité des composés en bloquant certains sites de coordination du métal de transition ou en incorporant un contre-cation volumineux dans la structure cristalline. En effet, dans la structure du composé $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**1**), l'ion Cu^{2+} est totalement coordiné par les groupements éthylène diamines et une molécule d'eau menant donc à un complexe moléculaire 0D. Dans la structure du composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}$-$Mo_6B_{r6}Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**2**), l'ion Zn^{2+} présente dans un cas un site de libre pour la coordination des CN des motifs à clusters et dans un second cas, deux sites de libres engendrant ainsi une structure unidimensionnelle composée de chaines polymériques en zigzag. Le composé $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**), quant à lui, est tridimensionnel puisque tous les motifs à clusters sont liés à six autres motifs à cluster *via* les $Mn(salen)^+$. En revanche, le composé $(H_3O)(TBA)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**) présente une structure bidimensionnelle car l'ajout de tétrabutylammonium induit la formation de cavités plus grandes pour ces contre-cations volumineux et engendre donc un réarrangement structural menant à la formation de plans de clusters non reliés entre eux.

Nous sommes parvenus à synthétiser ces nouveaux composés en faible quantité uniquement. Il serait intéressant d'obtenir les deux premiers composés en plus grande quantité afin de réaliser des analyses thermogravimétriques ou encore faire de la diffraction des rayons X sur poudre en température afin d'étudier leur stabilité thermique et d'éventuelles transitions de phases. Obtenir en quantité suffisante les composés **3** et **4** serait également intéressant pour les mêmes raisons mais plus particulièrement pour réaliser des mesures d'aimantation magnétique en température afin de connaître leur comportement magnétique et notamment étudier l'influence du Bu_4N^+ et la dimérisation résultante des Mn2 sur les propriétés magnétiques du composé $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**). Il serait également intéressant de réaliser des synthèses similaires à celle du composé **4** mais en utilisant le Me_4N^+, Et_4N^+ et le Pr_4N^+ comme contre-cations à la place du Bu_4N^+ afin d'étudier quelle est la taille limite du contre-cation pouvant être incorporé dans les cavités du composé **3**.

Nous allons à présent nous intéresser à une série de polymères de coordination que nous sommes parvenus à synthétiser en grande quantité et pour lesquels nous avons pu étudier différentes propriétés.

REFERENCES

[1] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704-2710.

[2] N.G. Naumov, A.V. Virovets, M.N. Sokolov, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37.

[3] L.G. Beauvais, M.P. Shores, J.R. Long, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3783-3786.

[4] M. Amela-Cortes, S. Cordier, N.G. Naumov, C. Meriadec, F. Artzner, Y. Molard, *J. Mater Chem. C.*, **2014**, 2, 9813-98232.

[5] S. Kumar, Om P. Khatri, S. Cordier, R. Boukherroub, S.L. Jain, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 3488 – 3494.

[6] A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 123–124, 1– 8.

[7] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.

[8] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.

[9] S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul and C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 219-226.

[10] Y.I Mironov, N.G. Naumov, K.A. Brylev, O.A. Efremova, V.E. Fedorov, K. Hegetschweiler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1297-1300.

[11] Y.V Mironov, V.E. Fedorov, I. Ijjaali, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6320-6323.

[12] K.A. Brylev, Y.I. Mironov, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4833-4838.

[13] K.A. Brylev, G. Pilet, N.G. Naumov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 461-466.

[14] Y. Kim, S.-M. Park, S.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 592-595.

[15] N.G. Naumov, A.V. Virovets, M.N. Sokolov, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1943-1945.

[16] N.G. Naumov, A.V. Virovets, V.E. Fedorov, *Russ. J. Struct. Chem.*, **2000**, 41, 499-520.

[17] N.G. Naumov, S.B. Artemkina, A.V. Virovets, V.E. Fedorov, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 153, 195-204.

[18] S.B. Artemkina, N.G. Naumov, A.V. Virovets, O. Oeckler, A. Simon, S.B. Erenburg, N.V. Bausk, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1198-1202.

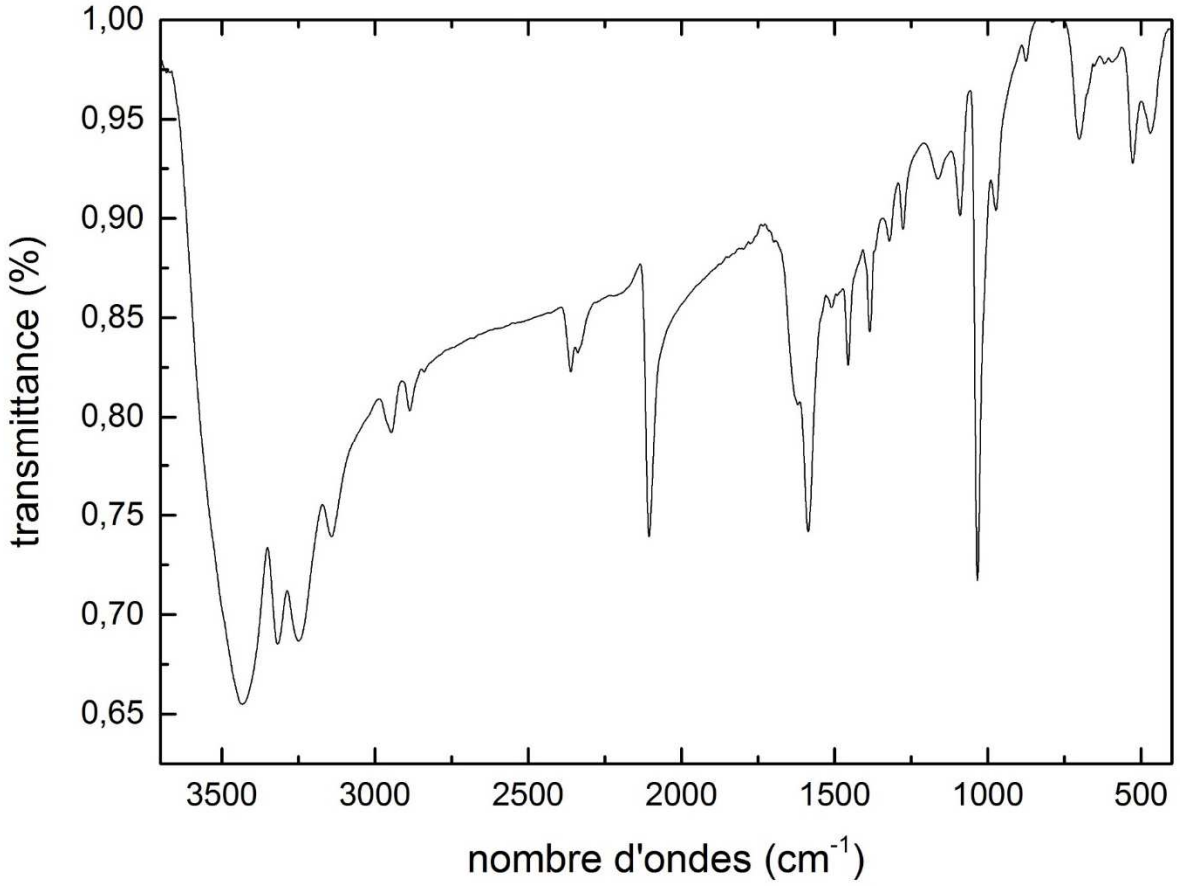


Figure III.a. Spectre I.R. du composé $[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**1**).

Tableau III.a. Récapitulatif des données de l'affinement structural du composé **1**.

	$[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$
Formule empirique	$C_{14}H_{40}Cu_2N_{14}O_4Mo_6Br_6Se_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1800,6
Taille du cristal (mm^3)	0,33 x 0,15 x 0,03
Couleur du cristal	marron
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$ (n°14)
a ; b ; c (Å)	9,4281(4) ; 11,0220(5) ; 21,1494(9)
α ; β ; γ (°)	90 ; 100,053(2) ; 90
Volume ($Å^3$)	2164,0(2)
Z	2
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	2,76

Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	9,904
F(000)	1668
λ (Å)	0,71073
T (K)	296
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,67 à 28,3
Nb de reflections collectées	9883
Nb de reflections indépendantes	5818
Nb de reflections observées [I > 2σI]	3594
Données / contraintes / parametres affinés	5818 / 0 / 217
Goodness-of-fit sur les F^2	1,023
R_1 ; ωR_2	0,044 ; 0,108
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,094 ; 0,121
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	1,209 ; -1,202

Tableau III.b. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour le composé **1**.

$[\{Cu(H_2O)(en)_2\}_2Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ **(1)**

Atome	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
Mo1	4*e*	0,4392(1)	0,4421(1)	0,5740(1)	1	0,024(1)
Mo2	4*e*	0,5908(1)	0,3512(1)	0,4916(1)	1	0,024(1)
Mo3	4*e*	0,6685(1)	0,5588(1)	0,5502(1)	1	0,024(1)
Br1	4*e*	0,3638(1)	0,2377(1)	0,5149(1)	0,75	0,036(1)
Se1	4*e*	0,3638(1)	0,2377(1)	0,5149(1)	0,25	0,036(1)
Br2	4*e*	0,8164(1)	0,4676(1)	0,4678(1)	0,75	0,037(1)
Se2	4*e*	0,8164(1)	0,4676(1)	0,4678(1)	0,25	0,037(1)
Br3	4*e*	0,5164(1)	0,6473(1)	0,6308(1)	0,75	0,034(1)
Se3	4*e*	0,5164(1)	0,6473(1)	0,6308(1)	0,25	0,034(1)
Br4	4*e*	0,6925(1)	0,3581(1)	0,6127(1)	0,75	0,039(1)
Se4	4*e*	0,6925(1)	0,3581(1)	0,6127(1)	0,25	0,039(1)
C1	4*e*	0,3658(8)	0,3684(7)	0,6605(4)	1	0,040(2)
C2	4*e*	0,6980(9)	0,1734(7)	0,4839(4)	1	0,040(2)
C3	4*e*	0,8657(7)	0,6238(6)	0,6125(4)	1	0,031(2)
C4	4*e*	0,705(1)	1,008(1)	0,6403(6)	1	0,091(4)
C5	4*e*	0,7338(9)	1,0707(9)	0,6984(6)	1	0,068(3)
C6	4*e*	1,279(1)	0,8858(9)	0,6953(5)	1	0,066(3)
C7	4*e*	1,3213(9)	1,0134(8)	0,5855(4)	1	0,056(2)
N1	4*e*	0,3186(9)	0,3259(7)	0,7019(4)	1	0,063(2)
N2	4*e*	0,7583(8)	0,0831(6)	0,4806(3)	1	0,056(2)
N3	4*e*	0,9638(7)	0,6511(6)	0,6477(3)	1	0,049(2)
N4	4*e*	0,8269(7)	0,9392(7)	0,6262(4)	1	0,077(3)
N5	4*e*	0,8810(7)	1,1233(6)	0,7101(3)	1	0,046(2)
N6	4*e*	1,11413(7)	0,8827(6)	0,6494(4)	1	0,057(2)
N7	4*e*	1,1978(6)	1,0760(6)	0,7267(3)	1	0,042(2)

O1	4*e*	1,0470(8)	1,1485(8)	0,5855(4)	1	0,104(3)
O2	4*e*	0,0225(7)	0,3780(7)	0,7057(4)	1	0,093(3)
Cu1	4*e*	1,0146(1)	1,0182(1)	0,6694(1)	1	0,045(1)

Tableau III.c. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans la structure du composé **1**.

Distances inter-atomiques (Å)				Angles de liaisons (°)	
Mo1-Mo2	2,6379(8)	Mo1-C1	2,219(9)	Mo1-C1-N1	174,4(7)
Mo1-Mo3	2,6384(8)	Mo2-C2	2,223(8)	Mo2-C2-N2	177,6(7)
Mo1-Mo3$^{\#1}$	2,6471(8)	Mo3-C3	2,202(7)	Mo3-C3-N3	174,7(7)
Mo2-Mo3	2,6445(8)	C1-N1	1,150(9)		
Mo2-Mo3$^{\#1}$	2,6440(8)	C2-N2	1,155(9)		
Mo1-L1	2,6135(9)	C3-N3	1,123(9)		
Mo1-L2$^{\#1}$	2,6148(9)	Cu1-N4	2,039(7)		
Mo1-L3	2,6044(9)	Cu1-N5	2,012(6)		
Mo1-L4	2,5590(9)	Cu1-N6	2,003(7)		
Mo2-L1	2,5990(9)	Cu1-N7	2,031(6)		
Mo2-L2	2,6069(9)	Cu1-O1	2,343(7)		
Mo2-L3$^{\#1}$	2,6102(9)				
Mo2-L4	2,575(1)				
Mo3-L1$^{\#1}$	2,6224(9)				
Mo3-L2	2,6157(9)				
Mo3-L3	2,6018(9)				
Mo3-L4	2,5664(9)				

Opérations de symmétrie pour générer les atomes équivalents : #1 : -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1

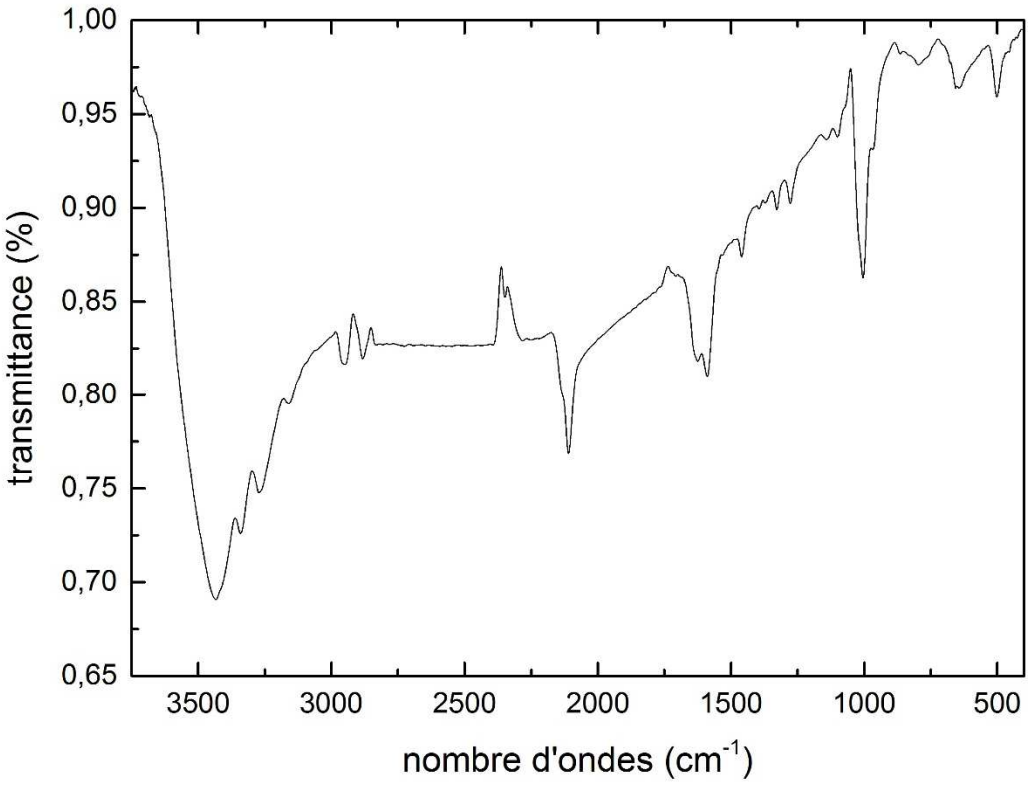


Figure III.b. Spectre I.R. du composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ (**2**).

Tableau III.d. Récapitulatif des données de l'affinement structural du composé **2**.

	$[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$
Formule empirique	$C_{14}H_{38}Zn_2N_{14}O_3Mo_6Br_6Se_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1786,28
Taille du cristal (mm^3)	0,14 x 0,12 x 0,06
Couleur du cristal	marron
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$ (n°19)
a ; b ; c (Å)	10,675(1) ; 15,073(2) ; 25,812(4)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90
Volume ($Å^3$)	4153(1)
Z	4
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	2,86
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	10,449
F(000)	3304
λ (Å)	0,71073
T (K)	150
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,34 à 35,43

Nb de réflections collectées	48311
Nb de réflections indépendantes	26337
Nb réflections observées [I > 2σI]	12243
Données / contraintes / parameters affinés	26337 / 0 / 413
Goodness-of-fit sur les F^2	0.959
R_1 ; ωR_2	0,064 ; 0,125
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,185 ; 0,153
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	2,513 ; -1,715

Tableau III.e. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour le composé **2**.

$[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].2H_2O$ **(2)**

Atome	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
Mo1	4*a*	0,3872(1)	0,3871(1)	0,3371(1)	1	0,017(1)
Mo2	4*a*	0,5834(1)	0,4596(1)	0,2901(1)	1	0,018(1)
Mo3	4*a*	-0,3696(1)	0,0467(1)	0,2028(1)	1	0,019(1)
Mo4	4*a*	0,5653(1)	0,5979(1)	0,3528(1)	1	0,020(1)
Mo5	4*a*	0,5841(1)	0,4369(1)	0,3918(1)	1	0,019(1)
Mo6	4*a*	0,3705(1)	0,5248(1)	0,3992(1)	1	0,019(1)
Br1	4*a*	0,5997(1)	0,3011(1)	0,3289(1)	0,75	0,023(1)
Se1	4*a*	0,5997(1)	0,3011(1)	0,3289(1)	0,25	0,023(1)
Br2	4*a*	0,3873(1)	0,4084(1)	0,2369(1)	0,75	0,024(1)
Se2	4*a*	0,3873(1)	0,4084(1)	0,2369(1)	0,25	0,024(1)
Br3	4*a*	-0,1788(1)	-0,0237(1)	0,1561(1)	0,75	0,028(1)
Se3	4*a*	-0,1788(1)	-0,0237(1)	0,1561(1)	0,25	0,028(1)
Br4	4*a*	-0,3705(1)	0,1827(1)	0,1417(1)	0,75	0,028(1)
Se4	4*a*	-0,3705(1)	0,1827(1)	0,1417(1)	0,25	0,028(1)
Br5	4*a*	0,5637(1)	0,6197(1)	0,2525(1)	0,75	0,026(1)
Se5	4*a*	0,5637(1)	0,6197(1)	0,2525(1)	0,25	0,026(1)
Br6	4*a*	0,7726(1)	0,5082(1)	0,3450(1)	0,75	0,029(1)
Se6	4*a*	0,7726(1)	0,5082(1)	0,3450(1)	0,25	0,029(1)
Br7	4*a*	0,5652(1)	0,5738(1)	0,4521(1)	0,75	0,028(1)
Se7	4*a*	0,5652(1)	0,5738(1)	0,4521(1)	0,25	0,028(1)
Br8	4*a*	0,3888(1)	0,3655(1)	0,4368(1)	0,75	0,027(1)
Se8	4*a*	0,3888(1)	0,3655(1)	0,4368(1)	0,25	0,027(1)
C1	4*a*	0,2750(9)	0,2676(7)	0,3297(4)	1	0,024(2)
C2	4*a*	0,709(1)	0,4226(8)	0,2236(5)	1	0,032(2)
C3	4*a*	-0,247(1)	0,1093(7)	0,2617(5)	1	0,030(2)
C4	4*a*	0,663(1)	0,7257(7)	0,3644(5)	1	0,030(2)
C5	4*a*	0,710(1)	0,3704(7)	0,4487(5)	1	0,030(2)
C6	4*a*	0,241(1)	0,5568(7)	0,4659(5)	1	0,030(2)
C7	4*a*	0,029(3)	0,110(1)	0,4190(8)	1	0,133(8)
C8	4*a*	-0,026(3)	0,190(1)	0,4244(8)	1	0,33(8)
C9	4*a*	0,017(2)	0,203(1)	0,2016(7)	1	0,083(6)

C10	4*a*	0,048(2)	0,293(1)	0,2215(6)	1	0,072(6)
C11	4*a*	0,033(2)	0,375(1)	0,5774(8)	1	0,105(6)
C12	4*a*	0,090(2)	0,438(1)	0,6111(9)	1	0,105(6)
C13	4*a*	-0,058(2)	0,674(1)	0,4457(7)	1	0,081(6)
C14	4*a*	-0,115(2)	0,7143(9)	0,4965(7)	1	0,067(5)
N1	4*a*	0,205(1)	0,2122(7)	0,3272(4)	1	0,041(3)
N2	4*a*	0,768(1)	0,4105(8)	0,1892(5)	1	0,054(3)
N3	4*a*	-0,1857(9)	0,1395(6)	0,2922(4)	1	0,029(2)
N4	4*a*	0,709(1)	0,7925(7)	0,3723(4)	1	0,041(3)
N5	4*a*	0,775(1)	0,3414(7)	0,4767(5)	1	0,049(3)
N6	4*a*	0,190(1)	0,5697(7)	0,5008(4)	1	0,044(3)
N7	4*a*	0,031(1)	0,0737(7)	0,3643(6)	1	0,058(4)
N8	4*a*	-0,036(1)	0,2527(8)	0,3857(5)	1	0,052(3)
N9	4*a*	-0,017(1)	0,3048(8)	0,2706(4)	1	0,046(3)
N10	4*a*	0,055(1)	0,132 (1)	0,2410(5)	1	0,063(4)
N11	4*a*	0,029(1)	0,4065(8)	0,5199(5)	1	0,058(4)
N12	4*a*	0,037(1)	0,5241(9)	0,6087(4)	1	0,061(4)
N13	4*a*	-0,062(1)	0,5732(8)	0,4518(5)	1	0,055(3)
N14	4*a*	-0,049(1)	0,6816(8)	0,5399(5)	1	0,062(4)
O1	4*a*	-0,2024(9)	0,5036(8)	0,5501(5)	1	0,066(3)
O2	4*a*	-0,3539(9)	0,6308(6)	0,5878(4)	1	0,046(2)
O3	4*a*	0,8818(9)	0,9144(6)	0,4102(4)	1	0,046(2)
Zn1	4*a*	-0,0015(1)	0,1819(1)	0,3142(1)	1	0,028(1)
Zn2	4*a*	-0,0080(1)	0,5452(1)	0,5296(1)	1	0,034(1)

Tableau III.f. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans la structure du composé **2**.

Distances inter-atomiques (Å)				Angles de liaisons (°)	
Mo1-Mo3$^{\#1}$	2,624(1)	Mo6-L3$^{\#1}$	2,599(1)	Mo1-C1-N1	171(1)
Mo1-Mo5	2,641(1)	Mo6-L4$^{\#1}$	2,612(1)	Mo2-C2-N2	174(1)
Mo1-Mo6	2,628(1)	Mo6-L7	2,595(1)	Mo3-C3-N3	178(1)
Mo2-Mo4	2,646(1)	Mo6-L8	2,597(1)	Mo4-C4-N4	177(1)
Mo2-Mo5	2,647(1)	Mo1-C1	2,17(1)	Mo5-C5-N5	177(1)
Mo3-Mo1$^{\#2}$	2,624(1)	Mo2-C2	2,25(1)	Mo6-C6-N6	177(1)
Mo3-Mo2$^{\#2}$	2,640(1)	Mo3-C3	2,22(1)	C1-N1-Zn1	144(1)
Mo3-Mo4$^{\#2}$	2,650(1)	Mo4-C4	2,21(1)	C3-N3-Zn1	147(1)
Mo4-Mo5	2,636(1)	Mo5-C5	2,23(1)	N1-Zn1-N3	170,8(4)
Mo4-Mo6	2,641(1)	Mo6-C6	2,20(1)	C6-N6-Zn2	140(1)
Mo5-Mo6	2,644(1)	C1-N1	1,13(1)	N6-Zn2-O1	171,5(4)
Mo1-L1	2,622(1)	C2-N2	1,11(2)		
Mo1-L2	2,605(1)	C3-N3	1,12(1)		
Mo1-L3	2,605(1)	C4-N4	1,14(1)		
Mo1-L8	2,594(1)	C5-N5	1,09(1)		
Mo2-L1	2,597(1)	C6-N6	1,12(2)		
Mo2-L2	2,620(1)	Zn1-N1	2,27(1)		
Mo2-L5	2,609(1)	Zn1-N3	2,14(1)		
Mo2-L6	2,572(1)	Zn1-N7	2,11(1)		

Mo3-L2$^{\#2}$	2,608(1)	Zn1-N8	2,16(1)
Mo3-L3	2,594(1)	Zn1-N9	2,18(1)
Mo3-L4	2,594(1)	Zn1-N10	2,12(1)
Mo3-L5$^{\#2}$	2,614(1)	Zn2-N6	2,27(1)
Mo4-L4$^{\#1}$	2,629(1)	Zn2-N11	2,14(1)
Mo4-L5	2,609(2)	Zn2-N12	2,12(1)
Mo4-L6	2,601(1)	Zn2-N13	2,13(1)
Mo4-L7	2,588(2)	Zn2-N14	2,12(1)
Mo5-L1	2,618(1)	Zn2-O1	2,23(1)
Mo5-L6	2,581(1)		
Mo5-L7	2,592(1)		
Mo5-L8	2,617(1)		

Opérations de symétrie pour générer les atomes équivalents : #1 : -*x*, *y*+1/2, -*z*+1/2 #2 : -*x*, *y*-1/2, -*z*+1/2

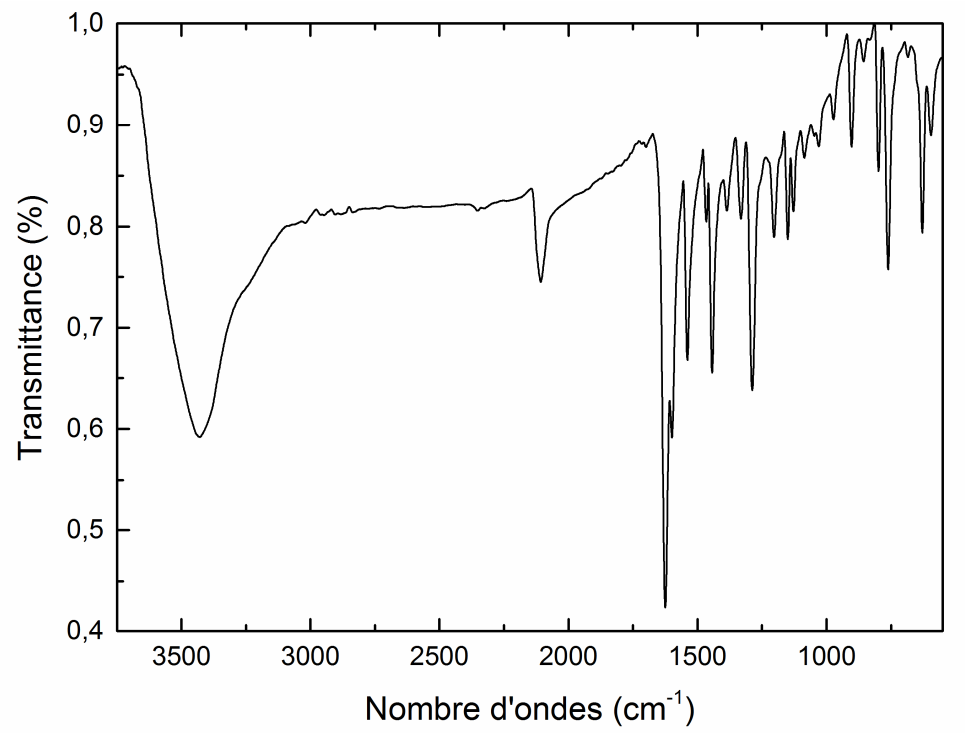


Figure III.c. Spectre IR du composé $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**)

Tableau III.g. Récapitulatif des données des affinements structuraux des composés **3** et **4**.

	$Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**3**)	$(H_3O)(TBA)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**4**)
Formule empirique	$C_{54}H_{42}Br_6CsMn_3Mo_6N_{12}O_6Se_2$	$C_{54}H_{64}Br_6Mn_2Mo_6N_{11}O_5Se_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	2465,74	2270,06
Taille du cristal (mm^3)	0,14 x 0,045 x 0,035	0,06 x 0,045 x 0,035
Couleur du cristal	noir	noir
Système cristallin	rhomboédrique	triclinique
Groupe d'espace	*R*-3*c* (n°167)	*P*-1 (n°2)
a ; *b* ; *c* (Å)	16,3986(3) ; 16,3986(3) ; 45,0489(9)	11,1630(8) ; 14,635(1) ; 22,827(2)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 120	101,058(3) ; 93,035(3) ; 99,300(3)
Volume ($Å^3$)	10491,3(4)	3598,4(5)
Z	6	2
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	2,342	2,095
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	6,596	5,741
F(000)	6948	2170
λ (Å)	0,71073	0,71073
T (K)	298	298
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,308 à 25,050	de 2,082 à 27,517
Nb de reflections collectées	21968	16504
Nb de reflections indépendantes	2078	16504
Nb de reflections observées [$I > 2\sigma(I)$]	1661	12331
Données / contraintes / parameters affinés	2078 / 0 / 140	16504 / 0 / 775
Goodness-of-fit sur les F^2	1,075	1,032
R_1 ; ωR_2	0,0355 ; 0,0929	0,0298 ; 0,0606
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,0501 ; 0,1027	0,0547 ; 0,0651
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	1,862 ; -1,661	1,032 ; -1,010

Tableau III.h. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour les composés **3** et **4**.

Atome	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
3						
Mo1	36*f*	0,9578(1)	0,8933(1)	0,0240(1)	1	0,031(1)
Br1	12*h*	1	1	0,0711(1)	0,75	0,042(1)
Se1	12*h*	1	1	0,0711(1)	0,75	0,042(1)
Br2	36*f*	0,7908(1)	0,8721(1)	0,0231(1)	0,75	0,041(1)
Se2	36*f*	0,7908(1)	0,8721(1)	0,0231(1)	0,75	0,041(1)
Mn1	18*e*	0,9448(1)	0,6114(1)	0,0833	0,5	0,046(1)
Cs1	18*e*	0,6667	0,4729(4)	0,0833	0,33	0,159(2)
C1	36*f*	0,9044(4)	0,7046(5)	0,0509(1)	1	0,041(2)
C2	36*f*	0,8639(7)	0,5647(7)	0,1419(2)	1	0,074(3)
C3	36*f*	0,9368(7)	0,6464(8)	0,1549(2)	1	0,071(3)
C4	36*f*	1,0069(5)	0,7212(6)	0,1379(2)	1	0,059(2)
C5	36*f*	1,0944(5)	0,8005(5)	0,0944(5)	1	0,055(2)
C6	36*f*	0,241(1)	0,5568(7)	0,4659(5)	1	0,030(2)
C7	36*f*	0,7976(9)	0,4941(9)	0,1610(3)	1	0,119(5)
C8	36*f*	0,804(1)	0,505(1)	0,1914(4)	1	0,143(8)
C9	36*f*	0,872(1)	0,583(1)	0,2033(3)	1	0,150(8)
C10	36*f*	0,9403(9)	0,656(1)	0,1865(2)	1	0,109(4)
N1	36*f*	0,8802(4)	0,6971(4)	0,0639(1)	1	0,052(2)
N2	36*f*	1,0184(4)	0,7203(4)	0,1099(1)	1	0,049(1)
O1	36*f*	0,8526(4)	0,5498(4)	0,1129(1)	1	0,069(2)
4						
Mo1	2*i*	0,9066(1)	0,372(1)	0,4412(1)	1	0,010(1)
Mo2	2*i*	1,0420(1)	-0,951(1)	0,4416(1)	1	0,010(1)
Mo3	2*i*	0,8640(1)	-0,849(1)	0,5136(1)	1	0,010(1)
Mo4	2*i*	1,4428(1)	-0,4811(1)	0,0757(1)	1	0,014(1)
Mo5	2*i*	1,6447(1)	-0,4146(1)	0,0303(1)	1	0,013(1)
Mo6	2*i*	1,5717(1)	-0,6006(1)	0,0174(1)	1	0,014(1)
Br1	2*i*	0,7323(1)	0,0458(1)	0,5134(1)	0,75	0,016(1)
Se1	2*i*	0,7323(1)	0,0458(1)	0,5134(1)	0,25	0,016(1)
Br2	2*i*	1,0838(1)	0,0243(1)	0,3720(1)	0,75	0,017(1)
Se2	2*i*	1,0838(1)	0,0243(1)	0,3720(1)	0,25	0,017(1)
Br3	2*i*	0,8147(1)	-0,1392(1)	0,3984(1)	0,75	0,015(1)
Se3	2*i*	0,8147(1)	-0,1392(1)	0,3984(1)	0,25	0,015(1)
Br4	2*i*	0,9995(1)	0,2127(1)	0,4877(1)	0,75	0,015(1)
Se4	2*i*	0,9995(1)	0,2127(1)	0,4877(1)	0,25	0,015(1)
Br5	2*i*	1,2316(1)	-0,4666(1)	0,0265(1)	0,75	0,021(1)
Se5	2*i*	1,2316(1)	-0,4666(1)	0,0265(1)	0,25	0,021(1)
Br6	2*i*	1,6563(1)	-0,4963(1)	0,1218(1)	0,75	0,021(1)
Se6	2*i*	1,6563(1)	-0,4963(1)	0,1218(1)	0,25	0,021(1)
Br7	2*i*	1,3738(1)	-0,6624(1)	0,0627(1)	0,75	0,022(1)
Se7	2*i*	1,3738(1)	-0,6624(1)	0,0627(1)	0,25	0,022(1)
Br8	2*i*	1,5149(1)	-0,3000(1)	0,0874(1)	0,75	0,023(1)
Se8	2*i*	1,5149(1)	-0,3000(1)	0,0874(1)	0,25	0,023(1)
Mn1	2*i*	1,2208(1)	-0,3551(1)	0,2737(1)	1	0,014(1)
Mn2	2*i*	0,5107(1)	-0,3863(1)	0,5323(1)	1	0,010(1)

C1	2*i*	0,8098(3)	0,0822(3)	0,3680(2)	1	0,017(1)
C2	2*i*	1,0902(3)	-0,2074(3)	0,3729(2)	1	0,017(1)
C3	2*i*	0,7118(3)	-0,1903(2)	0,5312(2)	1	0,014(1)
C4	2*i*	1,3683(4)	-0,4567(3)	0,1631(2)	1	0,023(1)
C5	2*i*	1,8153(4)	-0,3122(3)	0,0620(2)	1	0,020(1)
C6	2*i*	1,6542(4)	-0,7236(3)	0,0303(2)	1	0,030(1)
C7	2*i*	0,3248(3)	-0,3395(3)	0,4557(2)	1	0,021(1)
C8	2*i*	0,3289(4)	-0,2718(3)	0,5153(2)	1	0,022(1)
C9	2*i*	0,3606(3)	-0,2898(3)	0,6166(2)	1	0,017(1)
C10	2*i*	0,4147(3)	-0,3188(3)	0,6669(2)	1	0,016(1)
C11	2*i*	0,3783(4)	-0,2852(3)	0,7241(2)	1	0,026(1)
C12	2*i*	0,4228(4)	-0,3134(3)	0,7737(2)	1	0,032(1)
C13	2*i*	0,5049(4)	-0,3769(3)	0,7663(2)	1	0,028(1)
C14	2*i*	0,5436(4)	-0,4092(3)	0,7117(2)	1	0,019(1)
C15	2*i*	0,5012(3)	-0,3796(2)	0,6604(2)	1	0,013(1)
C16	2*i*	0,6792(3)	-0,4372(2)	0,4471(2)	1	0,014(1)
C17	2*i*	0,7984(4)	-0,4543(3)	0,4416(2)	1	0,024(1)
C18	2*i*	0,8610(4)	-0,4327(3)	0,3940(2)	1	0,032(1)
C19	2*i*	0,8051(4)	-0,3972(3)	0,3500(2)	1	0,034(1)
C20	2*i*	0,6882(4)	-0,3811(3)	0,3537(2)	1	0,027(1)
C21	2*i*	0,6237(3)	-0,3985(2)	0,4028(2)	1	0,018(1)
C22	2*i*	0,5036(4)	-0,3746(2)	0,4061(2)	1	0,019(1)
C23	2*i*	1,0091(4)	-0,3695(3)	0,1897(2)	1	0,030(1)
C24	2*i*	1,1150(4)	-0,3182(3)	0,1640(2)	1	0,033(1)
C25	2*i*	1,2660(4)	-0,1891(3)	0,2190(2)	1	0,036(1)
C26	2*i*	1,3526(4)	-0,1401(3)	0,2674(2)	1	0,038(1)
C27	2*i*	1,3977(5)	-0,0444(4)	0,2711(3)	1	0,069(2)
C28	2*i*	1,4751(5)	0,0084(4)	0,3181(4)	1	0,087(3)
C29	2*i*	1,5139(5)	-0,0329(4)	0,3637(3)	1	0,060(2)
C30	2*i*	1,4751(4)	-0,1281(3)	0,3606(2)	1	0,036(1)
C31	2*i*	1,3954(4)	-0,1844(3)	0,3130(2)	1	0,026(1)
C32	2*i*	1,1429(3)	-0,5199(3)	0,3246(2)	1	0,020(1)
C33	2*i*	1,1696(4)	-0,5757(3)	0,3654(2)	1	0,027(1)
C34	2*i*	1,0886(4)	-0,6548(3)	0,3696(2)	1	0,040(1)
C35	2*i*	0,9784(5)	-0,6821(3)	0,3340(2)	1	0,046(1)
C36	2*i*	0,9514(4)	-0,6284(3)	0,2944(2)	1	0,039(1)
C37	2*i*	1,0325(4)	-0,5476(3)	0,2876(2)	1	0,022(1)
C38	2*i*	0,9967(4)	-0,4954(3)	0,2438(2)	1	0,025(1)
C39	2*i*	0,8646(4)	-0,0100(3)	0,0763(2)	1	0,035(1)
C40	2*i*	0,7386(5)	-0,0239(3)	0,0458(2)	1	0,039(1)
C41	2*i*	0,7389(5)	-0,0699(3)	-0,0208(2)	1	0,048(1)
C42	2*i*	0,6165(6)	-0,0789(4)	-0,0552(3)	1	0,072(2)
C43	2*i*	0,8675(4)	0,1498(3	0,1404(2)	1	0,030(1)
C44	2*i*	0,9509(4)	0,2052(3)	0,1038(2)	1	0,032(1)
C45	2*i*	0,9459(5)	0,3099(3)	0,1220(2)	1	0,039(1)
C46	2*i*	1,0120(5)	0,3686(4)	0,0819(2)	1	0,054(2)
C47	2*i*	0,7939(4)	0,0101(3)	0,1805(2)	1	0,034(1)
C48	2*i*	0,8043(5)	-0,0885(3)	0,1913(2)	1	0,044(1)
C49	2*i*	0,6942(5)	-0,1266(3)	0,2215(2)	1	0,045(1)
C50	2*i*	0,7023(6)	-0,2244(3)	0,2337(2)	1	0,054(2)

C51	2*i*	1,0149(5)	0,0480(4)	0,1630(2)	1	0,042(1)
C52	2*i*	1,0633(5)	0,1165(4)	0,2212(2)	1	0,046(1)
C53	2*i*	1,1933(6)	0,1089(5)	0,2367(3)	1	0,076(2)
C54	2*i*	1,2607(7)	0,1793(5)	0,2832(4)	1	0,099(3)
N1	2*i*	0,7728(3)	0,1083(2)	0,3279(2)	1	0,022(1)
N2	2*i*	1,1149(3)	-0,2647(2)	0,3367(2)	1	0,024(1)
N3	2*i*	0,6426(3)	-0,2514(2)	0,5399(1)	1	0,017(1)
N4	2*i*	1,3213(3)	-0,4391(2)	0,2063(2)	1	0,028(1)
N5	2*i*	1,9027(3)	-0,2574(3)	0,0740(2)	1	0,030(1)
N6	2*i*	1,6954(4)	-0,7896(3)	0,0288(2)	1	0,055(1)
N7	2*i*	1,2058(3)	-0,2729(2)	0,2150(2)	1	0,024(1)
N8	2*i*	1,0592(3)	-0,4213(2)	0,2323(1)	1	0,020(1)
N9	2*i*	0,4454(3)	-0,3680(2)	0,4535(1)	1	0,014(1)
N10	2*i*	0,3840(3)	-0,3132(2)	0,5619(1)	1	0,013(1)
N11	2*i*	0,8856(3)	0,0495(2)	0,1401(2)	1	0,030(1)
O1	2*i*	1,3650(2)	-0,2757(2)	0,3121(1)	1	0,021(1)
O2	2*i*	1,2229(2)	-0,4429(2)	0,3234(1)	1	0,018(1)
O3	2*i*	0,6192(2)	-0,4623(2)	0,4930(1)	1	0,012(1)
O4	2*i*	0,5450(2)	-0,4100(2)	0,6086(1)	1	0,012(1)
O5	2*i*	0,1436(3)	0,8629(2)	0,0744(2)	1	0,056(1)

Tableau III.i. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans les structures des composés **3** et **4**.

3					
Mo1-Mo1$^{\#1}$	2,6486(8)	Mo1-C1	2,200(7)	Mo1-C1-N1	176,0(6)
Mo1-Mo1$^{\#2,\,3}$	2,6438(9)	Mn1-O1$^{\#5}$	1,885(5)	C1-N1-Mn1	138,2(5)
Mo1-L1	2,6115(9)	Mn1-N2$^{\#5}$	2,313(6)		
Mo1-L1$^{\#2,\,3}$	2,6114(9)	Mn1-N5$^{\#5}$	1,979(6)		
Mo1-L2	2,5831(8)				
Mo1-L2$^{\#1,\,4}$	2,5822(7)				
Mo1-L2$^{\#2,\,3}$	2,6069(8)				
4					
Mo1-Mo2	2,6436(4)	Mo3-L1	2,5951(5)	Mo6-C6	2,211(4)
Mo1-Mo2$^{\#6}$	2,6484(5)	Mo3-L2$^{\#6}$	2,5937(5)	Mn1-O1	1,888(3)
Mo1-Mo3$^{\#6}$	2,6412(5)	Mo3-L3	2,5993(5)	Mn1-O2	1,872(2)
Mo2-Mo1$^{\#6}$	2,6485(5)	Mo3-L4$^{\#6}$	2,5930(5)	Mn1-N2	2,274(3)
Mo2-Mo3	2,6499(4)	Mo4-L5	2,6147(5)	Mn1-N4	2,245(3)
Mo3-Mo2$^{\#6}$	2,6552(4)	Mo4-L6	2,6144(5)	Mn1-N7	1,984(3)
Mo4-Mo5$^{\#7}$	2,6426(5)	Mo4-L7	2,5951(5)	Mn1-N8	1,998(3)
Mo4-Mo6	2,6498(5)	Mo4-L8	2,6001(5)	Mn2-O3	1,918(2)
Mo4-Mo6$^{\#7}$	2,6396(5)	Mo5-L5$^{\#7}$	2,5907(5)	Mn2-O3$^{\#8}$	2,394(2)
Mo5-Mo4$^{\#7}$	2,6427(5)	Mo5-L6	2,6059(5)	Mn2-O4	1,871(2)
Mo5-Mo6$^{\#7}$	2,6565(5)	Mo5-L7$^{\#7}$	2,5996(5)	Mn2-N3	2,236(3)
Mo6-Mo4$^{\#7}$	2,6397(5)	Mo5-L8	2,5995(5)	Mn2-N9	1,987(3)
Mo6-Mo5$^{\#7}$	2,6564(5)	Mo6-L5$^{\#7}$	2,5890(5)	Mn2-N10	1,978(3)
Mo1-L1	2,6182(5)	Mo6-L6	2,6065(5)	Mo2-C2-N2	179,1(3)
Mo1-L2	2,6044(5)	Mo6-L7	2,5930(5)	Mo3-C3-N3	172,3(3)
Mo1-L3	2,5967(5)	Mo6-L8$^{\#7}$	2,5968(5)	Mo4-C4-N4	172,9(3)
Mo1-L4	2,6018(5)	Mo1-C1	2,202(4)	C2-N2-Mn1	163,0(3)
Mo2-L1$^{\#6}$	2,6039(5)	Mo2-C2	2,199(4)	C3-N3-Mn2	165,3(3)
Mo2-L2	2,5841(5)	Mo3-C3	2,211(4)	C4-N4-Mn	156,9(3)
Mo2-L3	2,6052(5)	Mo4-C4	2,192(4)		
Mo2-L4$^{\#6}$	2,5818(5)	Mo5-C5	2,216(4)		

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents : #1 : x-y+1, x, -z #2 : -y+2, x-y+1, z #3 : -x+y+1, -x+2, z #4 : y, -x+y+1, -z #5 : y+1/3, x-1/3, -z+1/6 #6 : -x+2, -y, -z+1 #7 : -x+3, -y-1, -z #8 : -x+1, -y-1, -z+1

CHAPITRE IV

COMPLEXES DE COORDINATION AUX PROPRIETES MAGNETIQUES ET/OU LUMINESCENTS BASES SUR DES MOTIFS A CLUSTERS DE MOLYBDENE

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la chimie des analogues au Bleu de Prusse [1] basés sur des motifs octaédriques de rhénium a largement été explorée notamment par les groupes de Long aux Etats-Unis, de Fedorov en Russie et de Kim en Corée du Sud [2-17]. Ces différents travaux ont permis de montrer qu'il était possible de remplacer les complexes de type $[M(CN)_6]$ (M = Fe, Co, Ni, etc.) que l'on trouve dans le Bleu de Prusse ou ses analogues par des motifs à clusters de rhénium $[Re_6Q^i_8(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = halogène, chalcogène) tout en conservant l'architecture cristalline caractéristique du Bleu de Prusse. Ainsi, Long *et al*. ont présenté les analogies structurales entre les composés $(Pr_4N)[Mn(H_2O)_4][Re_6S_8(CN)_6].4H_2O$ et $(Me_4N)[Mn(H_2O)_4[Fe(CN)].4H_2O$ à réseaux 1D, entre les composés $Cs_2[Mn(H_2O)_2][Re_6S_8(CN)_6]$ et $Na_2Cu[Fe(CN)_6].10H_2O$ à réseaux 2D en feuillets, et entre les composés $Ga[Re_6S_8(CN)_6].6H_2O$, $Fe_4[Re_6S_8(CN)_6]_3.36H_2O$, $Ni_3[Re_6S_8(CN)_6]_2.34H_2O$ et les analogues au Bleu de Prusse $Ga[Fe(CN)_6].xH_2O$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3.14H_2O$ et $Ni_3[Fe(CN)_6]_2.14H_2O$ à réseaux 3D [6]. De plus, ces travaux ont illustré le fait que le choix des contre cations et de leurs espèces solvatées ainsi que la charge du motif à cluster de rhénium (3 ou 4^-) était la force conductrice pour la formation de structures aux dimensions et topologies bien définies. Les porosités des analogues au Bleu de Prusse basés sur des motifs à clusters de rhénium sont, en terme de volume, bien supérieures à celles des Bleus de Prusse notamment grâce aux tailles supérieures des motifs à clusters comparé à celles des complexes de métaux de transition (6 Å contre 10 Å en moyenne [4]). Des analyses thermogravimétriques sur les composés à clusters de rhénium à structure cubique poreuse type Bleu de Prusse ont montré qu'à 250°C les composés étaient totalement déshydratés sans qu'il y ait de modifications structurales exceptée une légère contraction des paramètres de maille [6]. Long *et al*. ont également démontré que certains composés présentent des propriétés de vapochromisme, c'est-à-dire qu'ils changent de couleurs en fonction du gaz auquel ils sont exposés [5]. Outre des structures cristallines très intéressantes et des propriétés optiques dues à la porosité de leur structure, les analogues au Bleu de Prusse basés sur des motifs à clusters de rhénium présentent également parfois des propriétés magnétiques notamment lorsque le métal de transition possède un ou plusieurs électrons célibataires sur sa bande de valence [6, 10, 11] ou lorsque les composés sont basés sur des motifs à clusters oxydés c'est-à-dire présentant un VEC de 23 électrons [6]. Certains composés présentent même du couplage magnétique entre leurs différents centres magnétiques [16, 17]. Ce couplage magnétique n'est possible que *via* un centre magnétique ou lorsque deux éléments magnétiques forment un dimère. La formation de dimère est courante en chimie de coordination, en revanche, à notre connaissance, au sein

des dimères, les monomères sont toujours reliés entre eux par des atomes pontant [18-27] ou par des liaisons hydrogène [28-35].

Dans ce chapitre nous allons présenter, dans un premier temps, une série de composés aux structures cristallines voisines de celles des Bleus de Prusse présentant pour certains une porosité potentielle non négligeable et pour d'autres des propriétés magnétiques ou de luminescence. Nous présenterons également les différentes analogies structurales qui existent entre ces composés mais également avec des composés analogues basés sur des motifs de rhénium. Dans un second temps, nous nous intéresserons à deux composés dans lesquels des dimères de nickel sont formés et stabilisés par liaisons hydrogène mais pas entre les monomères eux-mêmes. Nous présenterons enfin leurs propriétés magnétiques et des calculs théoriques mettront en évidence un couplage de type antiferromagnétique au sein des dimères.

I. POLYMERES DE COORDINATION POREUX, LUMINESCENTS OU MAGNETIQUES

1- Les polymères de coordination poreux : [*trans*-$M(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] (M = Mn (5), Fe (6))

a. Synthèses et caractérisations

Une solution aqueuse de 2 mL contenant 6 mg de MCl_2 (M = Mn ou Fe) est délicatement déposée, dans un tube à étranglement, sur une solution aqueuse de 2 mL contenant 2 mg du composé à clusters $K_2[Mo_6Br_8(CN)_6]$ préalablement synthétisé selon le mode opératoire décrit dans le Chapitre 2. Le tube est laissé à température ambiante et des cristaux jaune-orangés apparaissent à l'interface des deux solutions après trois jours. Pour ces deux composés, seuls des monocristaux en très faible quantité ont été obtenus. Ils ont permis de déterminer la structure cristalline ainsi que de confirmer la composition chimique des composés par une analyse EDS. Cette dernière donne pour le composé [*trans*-$Mn(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] (**5**) : K / Mn / Mo / Br = 0 / 7,2 / 40,2 / 52,6 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 6,7 / 40 / 53,3). Tous les atomes de potassium ont bien été remplacés par les atomes de manganèse et les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues. Pour le composé [*trans*-$Fe(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] (**6**), l'analyse EDS révèle : K / Fe / Mo / Br = 0 / 6,5 / 39,1 / 54,4 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 6,7 / 40 / 53,3). Les stœchiométries sont ici aussi en bon accord avec les stœchiométries calculées.

b. Déterminations structurales et affinements

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats de l'affinement structural sont rassemblés dans le tableau IV.a (annexe). Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau IV.b (annexe). Les

distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont rassemblés dans le tableau IV.c (annexe).

Les tests préliminaires (E-Satistics et SpageGroup de la plateforme WinGX [36]) indiquent que les deux composés cristallisent dans un groupe d'espace centro-symétrique avec une probabilité supérieure à 80% et que leur groupe de Laue est *mmm*.

Pour le composé **5**, obtenu sous forme de cristaux de bonne qualité, les méthodes directes ont permis de trouver une solution dans le groupe d'espace *Imma*, en accord avec les extinctions systématiques, et de localiser immédiatement tous les atomes présents dans la maille excepté un des atomes d'oxygène qui a alors été localisé par calcul de Fourier différence. Pour le composé **6**, obtenu sous forme de monocristaux de faible qualité, les méthodes directes ont permis de trouver la même solution (*Imma*), en revanche, seuls les atomes lourds (Mo, Br et Fe) ont pu être identifiés. Par la suite, des synthèses de Fourier différence successives ont permis de localiser les groupements CN du cluster et les atomes d'oxygène autour du Fe. Pour les deux composés, les atomes Mo2, Br2, C2 et N2 occupent pleinement des positions générales de Wyckoff (16*j*), les atomes Mo1, Br1, Br3, C1 et N1 occupent pleinement des positions particulières de Wyckoff (8*i*) et enfin les métaux de transition (Mn et Fe) ainsi que O1 et O2 occupent pleinement des positions particulières de Wyckoff (4*e*). La qualité des données n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène.

Les formulations chimiques déduites des affinements structuraux sont les suivantes : [*trans*-$Mn(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] et [*trans*-$Fe(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] pour **5** et **6**, respectivement, et sont en bon accord avec les analyses EDS.

c. Description des structures cristallines

Les composés **5** et **6** cristallisent dans le groupe d'espace *Imma* (n°74) avec les paramètres de maille affinés a = 19,5758(7) Å, b = 10,4102(4) Å, c = 13,7808(5) Å, V = 2808,4(2) Å^3, Z = 4 et a = 19,473(4) Å, b = 10,317(2) Å, c = 13,749(3) Å, V = 2762(1) Å^3, Z = 4 pour **5** et **6**, respectivement. Les deux composés sont basés sur le motif $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ représenté sur la Figure IV.1. Au sein du motif les distances moyennes Mo-Mo sont de 2,6346(1) Å pour **5** et de 2,638(6) Å pour **6**. Les distances Mo-Br^i varient de 2,587(2) Å à 2,596(2) Å dans **5** et sont comprises entre 2,573(6) Å et 2,592(6) Å pour **6**. Ces distances sont

en bon accord avec celles trouvées dans le composé [*trans*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] [36], basé sur le même motif $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$.

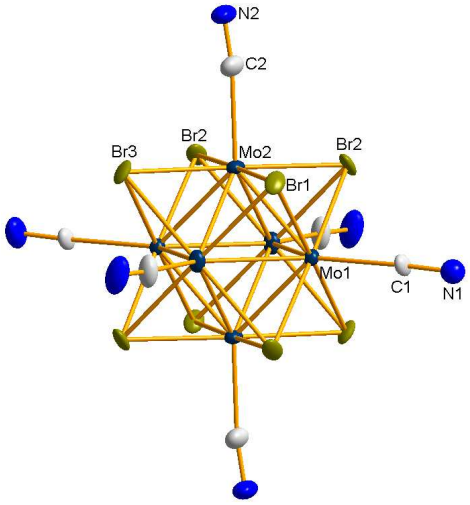


Figure IV.1. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ dans **5**. Les ellipsoïdes sont représentés avec un taux de probabilité de 50%.

5 et **6** sont isostructuraux au composé [*trans*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] [37] qui cristallise dans le groupe d'espace non conventionnel *Imcm* avec comme paramètres de maille a = 10,6047(3) Å, b = 13,7982(5) Å, c = 19,7050(7) Å et V = 2883,3(2) Å^3. Dans ces composés, le métal de transition (M = Mn, Fe ou Cd) est coordiné par quatre motifs à clusters $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ et deux molécules d'eau localisées en position *trans* (Figure IV.2) menant à une structure bidimensionnelle composée de feuillets de clusters de forme carrée (Figure IV.3).

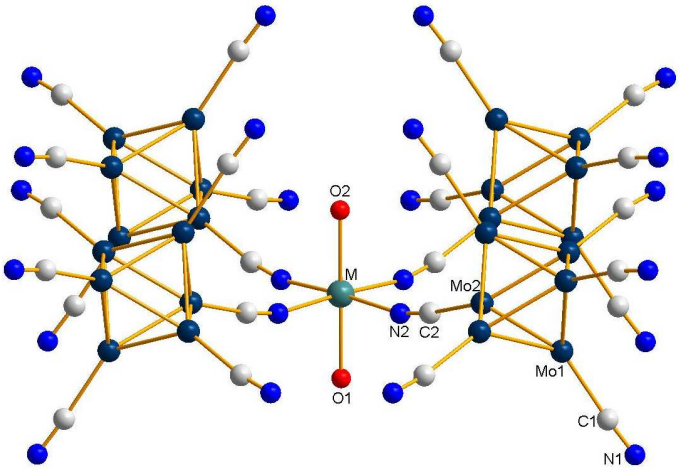


Figure IV.2. Représentation de l'environnement du métal de transition dans **5** et **6**. Les ligands inner sont omis par souci de clarté.

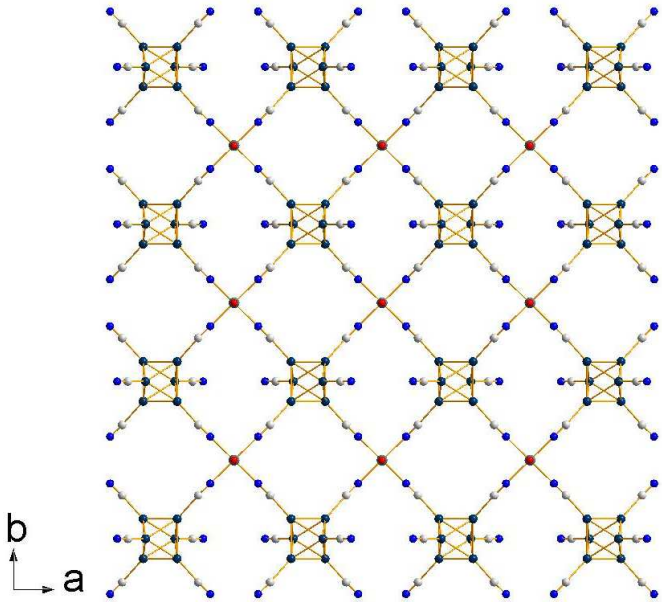


Figure IV.3. Projection suivant l'axe *c* d'un feuillet de cluster dans **5**. Les ligands inner ne sont pas représentés par souci de clarté.

Dans **5** et **6**, les feuillets de clusters sont empilés selon l'axe *c* suivant un mode d'empilement de type AA'AA' (Figure IV.4) alors qu'ils sont empilés selon l'axe *b* pour le composé au cadmium [36]. Cela engendre la formation de canaux suivant l'axe *b* dans les composés **5** et **6** et selon l'axe *a* dans le composé au cadmium. Les cavités présentent un volume d'environ 80 $Å^3$ pour le composé [*trans*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_8(CN)_6$] [37] et d'environ 75 $Å^3$ et 71 $Å^3$ pour **5** et **6**, respectivement (Figure IV.5). Dans **5** et **6**, chaque feuillet de clusters est décalé d'un facteur *a*/2 par rapport au feuillet précédent. Ce décalage est dû aux molécules d'eau en position *trans* du métal de transition qui entraînent un glissement des feuillets les uns par rapport aux autres générant donc un empilement de type AA'AA'. Il est intéressant de remarquer que ces structures cristallines présentent de fortes similitudes avec les structures cristallines du Bleu de Prusse et de ses analogues basés sur des motifs de rhénium [1, 4]. En effet, si les molécules d'eau coordinant le métal de transition n'étaient pas présentes, les groupements CN libres des motifs à clusters seraient susceptibles de coordiner le métal de transition et mener à une structure cubique caractéristique de celle du Bleu de Prusse.

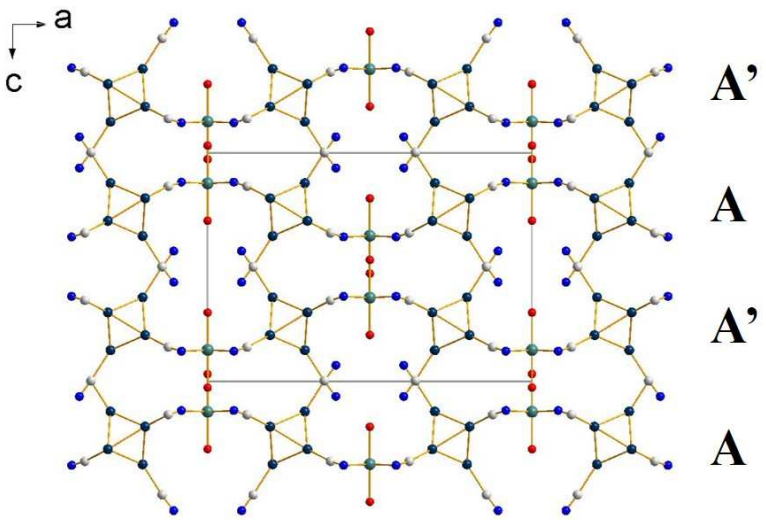


Figure IV.4. Projection suivant l'axe *b* de l'empilement de type AA'AA' des feuillets de clusters dans **5** mettant en évidence le décalage d'un paramètre *a*/2 des feuillets les uns par rapport aux autres. Les ligands inner sont omis par souci de clarté.

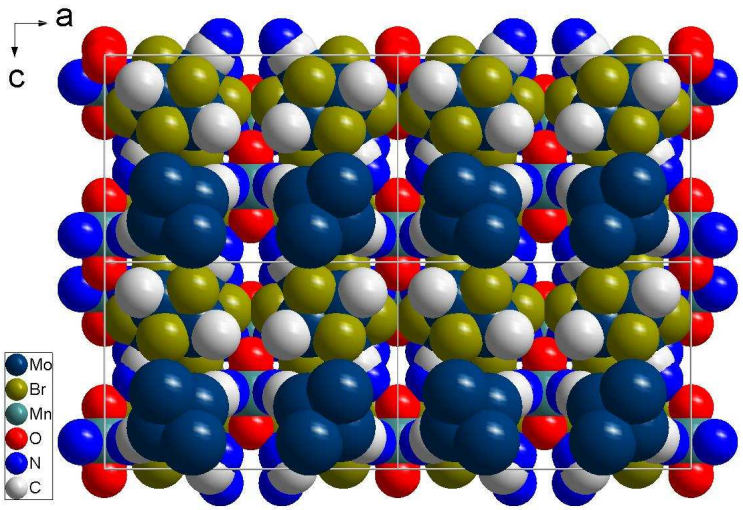


Figure IV.5. Projection selon l'axe *b* de la maille de **5** en représentation réelle mettant en évidence la présence de canaux suivant l'axe *b*.

Enfin, outre les interactions ioniques entre les complexes cationiques [*trans*-$M(H_2O)_2]^{2+}$ (M = Mn, Fe) et les motifs à clusters anioniques $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$, la cohésion structurale est assurée par des interactions de van der Waals entre les atomes Br3 mais également par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes de brome (O2-Br1 = 3,6451(1) Å (x2), O2-Br3 = 3,6885(1) Å (x2) pour 1 et O2-Br1 = 3,6313(7) Å (x2), O2-Br3 = 3,7627(7) Å (x2) pour 2) et entre les groupements CN libres et les molécules d'eau (N1-O1 = 2,7485(1) Å et N1-O1 = 2,7446(4) Å pour **5** et **6**, respectivement).

2- Les polymères de coordination compacts et luminescents : $(H_3O)_2[cis\text{-}Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S (7), Se (8))

a. Synthèses et caractérisations

Une solution aqueuse de 2 mL contenant 2 mg du composé à clusters $Cs_2K_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se), préalablement synthétisé selon le protocole décrit au Chapitre 2, est délicatement posée, dans un tube à étranglement, sur une solution aqueuse de 2 mL contenant 8 mg de $CdCl_2.2H_2O$. Le tube est laissé à température ambiante et des cristaux rouges apparaissent à l'interface des deux solutions après deux jours. Pour ces deux composés, seuls des monocristaux en faible quantité ont été obtenus. Ils ont permis de résoudre la structure cristalline, de confirmer leur composition chimique par analyse EDS, de réaliser des spectres infra-rouge et également de réaliser des mesures de luminescence. L'analyse EDS donne pour le composé $(H_3O)_2[cis\text{-}Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]$ (**7**) : Cs / K / Cd / Mo / Br / S = 0 / 0 / 7,2 / 39,2 / 40,1 / 12,9 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 0 / 6,7 / 40 / 40 / 13,3). Tous les contre-cations Cs^+ et K^+ ont bien été remplacés par les atomes de cadmium et les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues. Pour le composé $(H_3O)_2[cis\text{-}Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**8**) l'analyse EDS donne : Cs / K / Cd / Mo / Br / S = 0 / 0 / 7,8 / 38,2 / 42 / 12 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 0 / 6,7 / 40 / 40 / 13,3). Les stœchiométries calculées sont ici aussi en bon accord avec les stœchiométries attendues. La spectroscopie infra-rouge (Figure IV.a en annexe) révèle deux bandes de vibration à 2117 et 2143 cm^{-1}, pour **7** et **8**, caractéristique de la liaison triple CN indiquant que les ligands CN possèdent deux environnements différents dans les deux composés.

b. Déterminations structurales et affinements

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats des affinements structuraux sont rassemblés dans le tableau IV.d (annexe). Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau IV.e (annexe). Les

distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont rassemblés dans le tableau IV.f (annexe).

Les tests préliminaires (E-statistics et SpaceGroup de la plateforme WinGX [36]) indiquent que les deux composés cristallisent dans un groupe d'espace non centro-symétrique avec une probabilité supérieure à 70% et que leur groupe de Laue est -3*m*1.

Pour les deux composés, les méthodes directes ont permis de trouver une solution dans le groupe d'espace $P3_121$, en accord avec les extinctions systématiques, et de localiser immédiatement tous les atomes constituant la maille. Quelques atomes de carbone, d'azote et d'oxygène étaient intervertis et ont été replacés correctement. Dans **7** et **8**, Mo2, Mo4, C2, N2, C4, N4, O1 et O2 occupent pleinement des positions générales de Wyckoff (6*c*), Mo1, Mo3, C1, C3, N1 et N3 occupent pleinement des positions spéciales de Wyckoff (3*b*) et Cd1 occupe pleinement une position spéciale de Wyckoff (3*a*). Les positions inner (6*c*) sont aléatoirement occupées par du Br (75%) et du S (25%) dans **7** et par du Br (75%) et du Se (25%) dans **8**. Pour **7**, la qualité des données de diffraction n'a pas permis d'affiner correctement le ratio Br/S et pour **8**, la diffraction par les rayons X ne permet pas de discriminer le sélénium du brome. Par conséquent, pour les deux composés, la valeur du ratio Br/Q (Q = S ou Se) a été fixée à 75/25 durant l'affinement en accord avec les analyses chimiques et un précédent affinement structural réalisé sur les composés $Cs_4[Mo_6Br_{12}Q_2]$ (Q = S, Se) [38]. La qualité des données n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène.

Les formulations chimiques déduites des affinements structuraux sont les suivantes : $(H_3O)H[cis\text{-}Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_6S_2(CN)_6].H_2O$ et $(H_3O)H[cis\text{-}Cd(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6].H_2O$ pour **7** et **8**, respectivement, et sont en bon accord avec les analyses EDS.

c. Description des structures cristallines

Les composés **7** et **8** cristallisent dans le groupe d'espace $P3_121$ (n°152) avec pour paramètres de maille affinés a = 13,2013(6) Å, c = 14,1296(6) Å, V = 2132,5(2) Å^3, Z = 6 et a = 13,2807(5) Å, c = 14,1753(6) Å, V = 2165,2(2) Å^3, Z = 6 pour **7** et **8** respectivement. **7** et **8** sont basés sur les motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S ou Se) où les positions inner coiffant les faces de l'octaèdre sont aléatoirement occupées par six bromes et deux chalcogènes.

Les six positions apicales sont pleinement occupées par des groupements CN (Figure IV.6). Les distances moyennes Mo-Mo sont de 2,627(2) Å et de 2,637(2) Å dans **7** et **8**, respectivement. Les distances Mo-L^i (L = Br/Q) sont comprises entre 2,577(3) Å et 2,602(3) Å et entre 2,588(2) Å et 2,603(3) Å pour **7** et **8**, respectivement. Ces distances sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans les composés $Cs_{0,5}K_{0,5}(Et_4N)_{11}[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3$ (Q = S, Se) [38] basés également sur les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se).

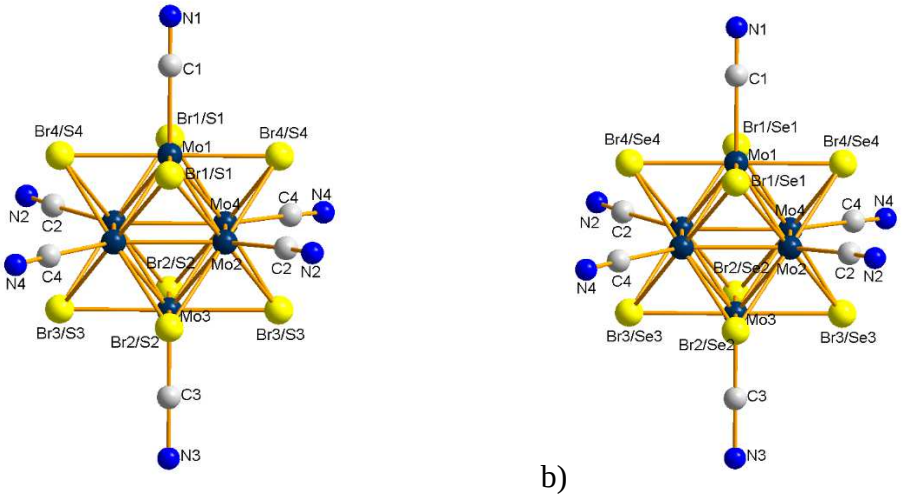


Figure IV.6. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ dans **7** et du motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ dans **8** en a) et b), respectivement.

Dans **7** et **8**, comme dans **5** et **6**, le métal de transition est coordiné par quatre groupements CN appartenant aux motifs à clusters et par deux molécules d'eau (atomes O1) mais, dans **7** et **8**, les deux molécules d'eau sont en position *cis* (Figure IV.7). Dans la structure cristalline des deux composés, les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ sont empilés le long de la direction [110] suivant un empilement de type AA'A (Figure IV.8). Comme représenté sur la Figure IV.9, chaque motif à cluster est entouré par quatre complexes cationiques $[cis\text{-}Cd(H_2O)_2]^{2+}$. Dans une couche A, les motifs anioniques $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{2-}$ et les complexes cationiques $[cis\text{-}Cd(H_2O)_2]^{2+}$ forment des chaînes le long de l'axe *c*. Ces dernières sont connectées entre elles par les complexes cationiques de cadmium des chaînes adjacentes *via* les liaisons Mo4-C4-N4-Cd2 formant ainsi des rubans de trois chaînes parallèles.

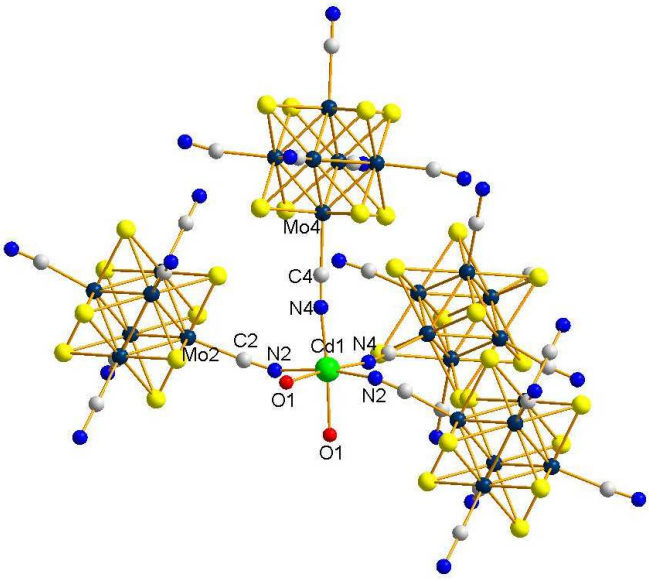


Figure IV.7. Représentation de l'environnement des atomes de cadmium dans **7** mettant en évidence la configuration *cis* des molécules d'eau.

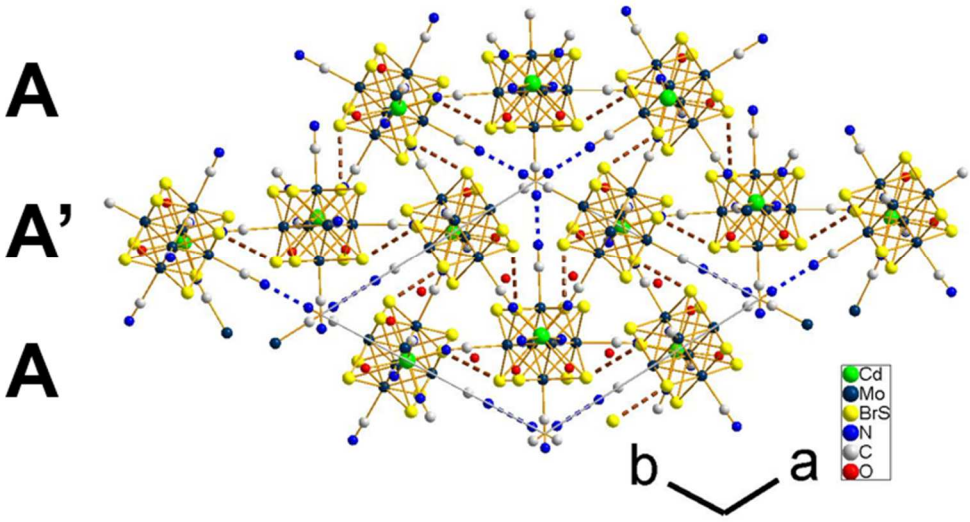


Figure IV.8. Projection suivant l'axe *c* de la structure cristalline de **7** mettant en évidence l'empilement de type AA'A des motifs anioniques $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{4-}$. Les atomes O2 ne sont pas représentés par souci de clarté.

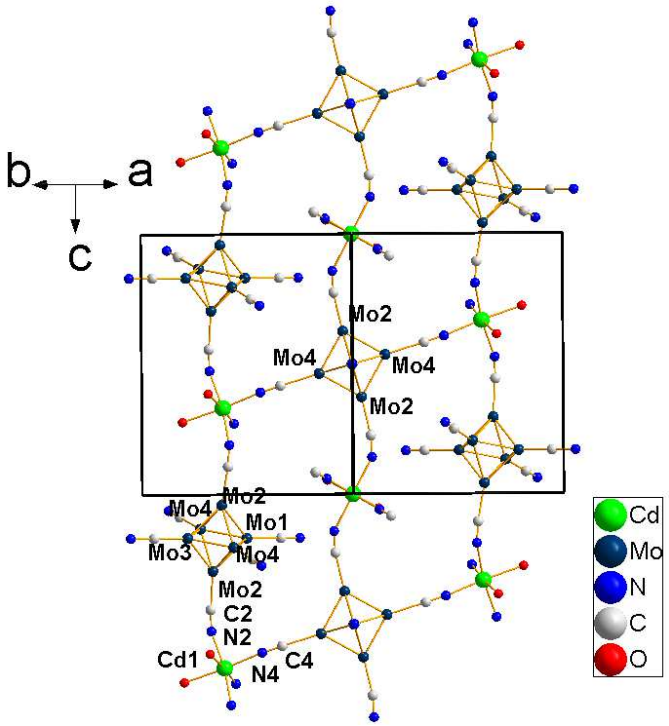


Figure IV.9. Projection d'une couche A suivant la direction [110] dans **7** mettant en évidence les connexions du motif à cluster central

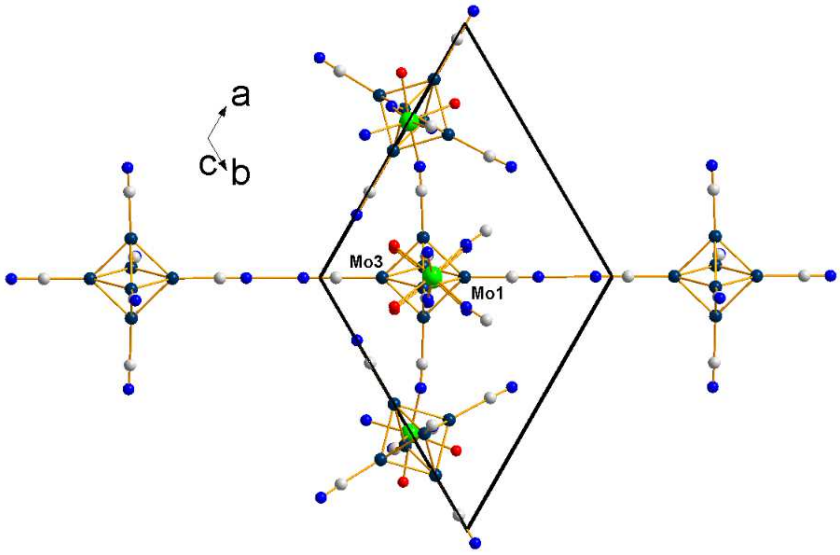


Figure IV.10. Projection d'une couche A selon l'axe *c* dans **7** mettant en évidence une chaîne linéaire de motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ interconnectés par des protons H^+ qui s'étend le long de la direction [110]

La charge anionique du complexe {[*cis*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6$]$^{2-}$ doit être compensée par une charge 2+ afin d'assurer la neutralité des composés. Les analyses chimiques n'ont pas révélé la présence d'éléments lourds autres que ceux utilisés dans les affinements structuraux. Par conséquent, les deux charges + doivent être apportées par des protons H^+. Cela pourrait être des H^+ protonant les molécules d'eau de cristallisation localisées entre les couches et dans les cavités formées par l'empilement des couches. Mais, tenant compte des courtes distances interatomiques N1-N3 (3,0348(1) Å et 3,0089(1) Å pour **7** et **8** respectivement), il est fort probable qu'un proton H^+ puisse être localisé entre les groupements C1N1 et C3N3. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la structure cristalline de **7** et **8** est très proche de celle du composé H[*cis*-$Fe(H_2O)_2$][$Re_6Se_8(CN)_6$] [39]. En effet, dans ce composé, la distance N-N entre les groupements CN est très courte de par la présence d'un proton H^+ entre les atomes d'azote (2,50(3) Å) ce qui reflète la force de la liaison hydrogène au sein des ponts N-H---N [39]. Malgré le fait que les distances N-N soient plus longues dans **7** et **8**, elles sont tout de même plus courtes que les distances N-N rapportées pour des composés contenant des contacts CN-CN (3,5 Å en moyenne). Les groupements C1N1 et C3N3 sont en position *trans* sur les motifs à cluster. Par conséquent, l'association des motifs à cluster *via* les protons H^+ (un par motif à cluster) conduit à la formation de chaînes infinies Mo_6-C1N1-H-N3C3-Mo_6-C1N1-H-. Ces chaînes, représentées sur la figure IV.10 sont perpendiculaires aux rubans décrits précédemment. La deuxième charge +, quant à elle, doit protoner de façon statistique une des deux positions équivalentes des molécules d'eau de cristallisation conduisant à la formule : (H_3O)H[*cis*-$Cd(H_2O)_2$][$Mo_6Br_6Q_2(CN)_6$].H_2O. Au-delà des interactions entre les chaînes (c'est-à-dire les liaisons de coordination entre anions et cations *via* les liaisons hydrogène impliquant les groupements CN des motifs à cluster adjacents), la cohésion structurale de **7** et **8** est assurée par des contacts de van der Waals entre les atomes Br1 et Br3 et des liaisons hydrogène impliquant les H_3O^+ et les molécules d'eau (O2-O1= 2,7217(1) Å, O2-N2 = 3,3611(2) Å, O2-Br2 = 3,5636(1) Å et L1-L3 = 3,5530(1) Å pour **7** ; O2-O1 = 2,7756(1) Å, O2-N2 = 3,3123(1) Å, O2-Br2 = 3,6389(1) Å et L1-L3 = 3,5843(1) pour **8**).

d. Propriétés de luminescence

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les motifs M_6L_{14} possédant un VEC de 24 électrons présentent des propriétés de luminescence avec un large spectre d'émission

(580-900 nm) [40] pour des longueurs d'onde d'excitation allant de l'UV jusque dans le visible. Ces propriétés de luminescence sont caractérisées par des rendements quantiques et des durées de vie élevés [40-43]. Néanmoins, à notre connaissance, aucune propriété de luminescence de complexes de coordination basés sur des motifs à clusters octaédriques de rhénium ou de molybdène n'a été rapportée à ce jour.

Des spectres de luminescence ont été enregistrés à -180°C sur les composés **7** et **8** irradiés sous U.V. (λ = 350 nm). A température ambiante les composés émettent très peu. Nous avons donc décidé de réaliser les mesures à basse température afin d'améliorer les propriétés de luminescence des composés. En effet, à basse température, l'agitation thermique est plus faible et par conséquent les phénomènes de désexcitations non radiatives le sont également. La figure IV.11. présente les spectres d'émission après normalisation de l'intensité d'émission de chaque composé.

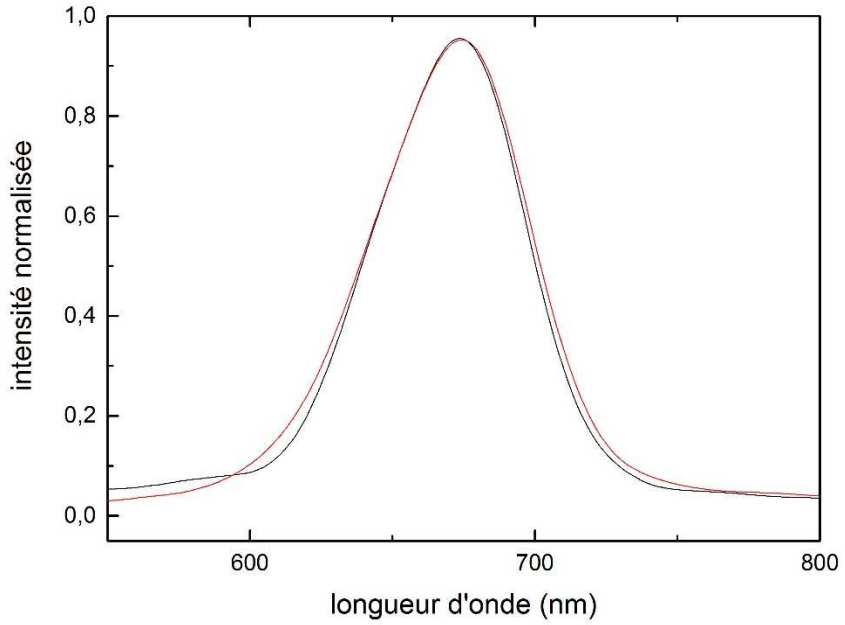


Figure IV.11. Spectres de luminescence des composés **7** et **8** à -180°C sous U.V. (λ = 350 nm). Les intensités sont normalisées afin de comparer les maxima d'émission.

Les composés **7** et **8** présentent tous les deux un maximum d'émission à 675 nm indiquant donc que la différence entre les deux motifs $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ n'a pas d'influence sur les propriétés de luminescence des deux composés. Ce résultat est surprenant car dans la littérature, un décalage vers le rouge du maximum d'émission est toujours observé lorsque le soufre est remplacé par du sélénium dans les composés à clusters [44, 45]. D'autres investigations sont nécessaires afin de comprendre ce résultat.

3- Les polymères de coordination aux propriétés magnétiques : $Cs_x[trans\text{-}(Mn^{+II}_xMn^{+III}_{1-x})(H_2O)_2][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S (9), Se (10))

a. Synthèses et caractérisations

Une solution aqueuse d'acétate de manganèse (70 mg, 5 mL) est ajoutée gouttes à gouttes, dans un bécher, à une solution du composé à clusters $Cs_2K_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se) (20 mg, 5 mL). La solution est chauffée à 75°C et agitée magnétiquement pendant 5 minutes. L'agitation est ensuite arrêtée et la solution est chauffée à 75°C pendant deux heures. Des cristaux rouges bruns apparaissent alors mélangés avec un précipité amorphe. Les cristaux sont extraits manuellement et lavés plusieurs fois à l'eau puis séchés à l'air libre. Le rendement de ces synthèses est supérieur à 60% et va donc permettre de réaliser des analyses EDS pour connaître la stœchiométrie des éléments lourds au sein des composés, de faire de la spectroscopie infra-rouge pour connaître l'environnement des groupements CN, d'enregistrer des spectres de luminescence mais également de faire des mesures d'aimantation magnétiques en fonction de la température afin de déterminer les propriétés magnétiques des composés. L'analyse EDS donne pour le composé $Cs_{0,68}[trans\text{-}(Mn^{+II}_{0,68}Mn^{+III}_{0,32})\text{-}(H_2O)_2][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]$ (**9**) : K / Cs / Mn / Mo / Br / S = 0 / 4,8 / 6,7 / 36,5 / 40 / 12 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 4,3 / 6,4 / 38,2 / 38,2 / 12,9). Les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues d'après les résultats de l'affinement structural discuté plus bas. Pour le composé $Cs_{0,82}[trans\text{-}(Mn^{+II}_{0,82}Mn^{+III}_{0,18})(H_2O)_2][Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**10**) l'analyse EDS donne : K / Cs / Cd / Mo / Br / S = 0 / 4,4 / 5,6 / 36,2 / 40,2 / 13,6 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 5,2 / 6,3 / 37,9 / 37,9 / 12,7). Les stœchiométries calculées sont ici aussi en bon accord avec les stœchiométries attendues. La spectroscopie infra-rouge pour **9** et **10** (Figure IV.b en annexe) révèle deux bandes de vibration à 2113 et à 2139 cm^{-1} pour les deux composés indiquant que les ligands CN possèdent deux environnements différents dans les composés.

b. Déterminations structurales et affinements

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats des affinements structuraux sont présentés dans le tableau IV.g (annexe). Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomiques isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau IV.h (annexe). Les distances inter-atomiques et les angles de liaison pertinents sont rassemblés dans le tableau IV.i (annexe).

Les tests préliminaires (E-statistics et SpaceGroup de la plateforme WinGX [36]) indiquent que les deux composés cristallisent dans un groupe d'espace centro-symétrique avec une probabilité supérieure à 80% et leur groupe de Laue est *mmm*.

Les méthodes directes ont permis de trouver une solution pour **9** et **10** dans le groupe d'espace *Imma*, en accord avec les extinctions systématiques, et de localiser directement l'ensemble des atomes de la maille excepté les ions Cs^+ qui ont été localisés par Fourier différence. Dans **9**, toutes les positions de Wyckoff sont pleinement occupées sauf O2 qui est localisé sur une position spéciale de Wyckoff avec un taux d'occupation de ½, Cs1 qui occupe une position spéciale de Wyckoff (8*h*) avec un taux d'occupation affiné de 34% et les positions coiffant l'octaèdre de molybdène sont aléatoirement occupées par du Br et du S. Dans **10**, toutes les positions de Wyckoff sont pleinement occupées à part Cs1 qui est localisé sur une position spéciale de Wyckoff (8*h*) avec un taux d'occupation affiné de 41% et les positions inner qui sont aléatoirement occupées par du Br (75%) et du Se (25%). Pour **9**, la qualité des données ne permet pas d'affiner correctement le rapport Br/S mais l'affinement indique clairement que les atomes de soufre sont localisés principalement sur la position 8*i* (Br1/S1) et le rapport Br/S est proche de 0,5/0,5. Par conséquent nous avons décidé de fixer le ratio à 0,5/0,5 sur cette position et de répartir équitablement les atomes de soufre restant sur les deux autres positions dans le but d'atteindre deux atomes de soufre par cluster en accord avec les analyses EDS. Pour **10**, la diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer le sélénium du brome et le rapport Br/Se. Durant l'affinement, le ratio a donc été fixé à 75/25 en accord avec les analyses EDS et un précédent affinement structural réalisé sur le composé $Cs_4[Mo_6Br_{12}Se_2]$ [38]. La qualité des données n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène.

Dans les deux composés, la charge anionique des motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-}$ (Q = S, Se) est compensée par un atome de manganèse selon les analyses EDS. En revanche, le taux de

Cs^+ dans les structures de **9** et **10** varie entre chaque synthèse et est égale à 0.680(4) Cs^+ et 0.820(4) Cs^+ par formule pour **9** et **10**, respectivement. Afin que les charges soient équilibrées au sein des composés, cela implique que les motifs soient chargés 3^- et qu'une partie du Mn^{II} ait été oxydée en Mn^{III} et que le taux de Cs^+ soit égal à celui du Mn^{II}. Par conséquent, les affinements structuraux finaux conduisent aux formules $Cs_{0.680(4)}[trans\text{-}(Mn^{II}_{0.680(4)}Mn^{III}_{0.320(4)})\text{-}(H_2O)_2][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]$ et $Cs_{0.820(4)}[trans\text{-}(Mn^{II}_{0.820(4)}Mn^{III}_{0.180(4)})(H_2O)_2][Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ pour **9** et **10**, respectivement. Une comparaison des longueurs de liaisons entre les composés **7**, **8**, **9** et **10**, des mesures magnétiques et de luminescence ainsi que des calculs théoriques vont, par la suite, valider ce modèle structural.

c. Description des structures

Les composés **9** et **10** cristallisent dans le groupe d'espace *Imma* (n°74) avec les paramètres de maille affinés a = 19,5490(8) Å, b = 10,3084(4) Å, c = 13,7398(5) Å, V = 2768,8(2) $Å^3$, Z = 4 et a = 19,616(2) Å, b = 10,2909(7) Å, c = 13,8615(8) Å, V = 2798,2(3) $Å^3$, Z = 4 pour **9** et **10**, respectivement. Les deux composés sont censés être basés sur les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S ou Se) (Figure IV.12) mais les distances moyennes Mo-Mo sont de 2,6348(4) Å et de 2,6459(4) Å dans **9** et **10** respectivement. Ces distances sont significativement plus longues que celles que l'on retrouve dans les composés **7** et **8** qui sont basés sur des motifs chargés 4^- c'est-à-dire avec un VEC de 24 électrons (Tableau IV.1). Il est bien connu que passer d'un VEC de 24 électrons à un VEC de 23 électrons implique de retirer un électron de l'orbitale liante à caractère métal-métal prépondérant (voir chapitre I) ce qui engendre un affaiblissement de la liaison Mo-Mo et dans une moindre mesure un affaiblissement des liaisons Mo-L^a et Mo-L^i [46]. Par conséquent, si **9** et **10** sont basés sur les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-}$ (Q = S, Se), ils doivent présenter des distances Mo-Mo et Mo-L plus longues que celles trouvées dans **7** et **8**. L'analyse des longueurs de liaisons rapportées dans le tableau IV.1 montre que les distances Mo-L^i sont similaires dans les composés **7**, **8**, **9** et **10** mais les distances Mo-Mo et Mo-L^a sont significativement plus longues dans **9** que dans **7** (Q = S) et significativement plus longues dans **10** que dans **8** (Q = Se). Cela démontre sans ambiguité que **9** et **10** sont basés sur des motifs à VEC de 23. De plus, si les cations Mn^{II} sont partiellement oxydés en Mn^{III} dans **9** et **10**, les distances Mn-N doivent être plus courtes dans **9** et **10** que dans **5** et **6** ce qui est à nouveau démontré dans le Tableau IV.1. Par conséquent nous

pouvons affirmer que les formulations chimiques des composés **9** et **10** sont les suivantes : $Cs_{0.680(4)}[trans\text{-}(Mn^{II}_{0.680(4)}Mn^{III}_{0.320(4)})\text{-}(H_2O)_2][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]$ (**9**) et $Cs_{0.820(4)}[trans\text{-}(Mn^{II}_{0.820(4)}Mn^{III}_{0.180(4)})(H_2O)_2][Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (**10**). Ces résultats expérimentaux seront confirmés par la suite par des mesures magnétiques et de luminescence et par des calculs théoriques.

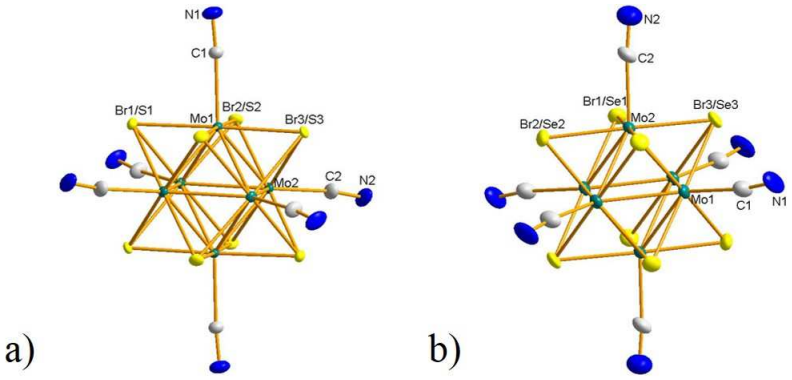


Figure IV.12. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{3-}$ dans **9** et du motif $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{3-}$ dans **10** en a) et b), respectivement. Les ellipsoïdes sont représentées avec un taux de probabilité de 50%.

Compounds	5	7	8	9	10
VEC	24	24	24	23	23
Mo-Mo	2,633(2) 2,635(1) 2,636(1)	2,624(2) 2,626(2) 2,632(2)	2,634 2,636(2) 2,642(2)	2,6267(4) 2,636(2) 2,642(2)	2,638(1) 2,6459(4) 2,6528(6)
$Mo\text{-}L^i$	2,586(2) 2,592(2) 2,596(2)	2,577(3) 2,591(3) 2,602(3)	2,588(2) 2,597(2) 2,603(2)	2,5654(7) 2,5933(5) 2,6060(4)	2,5820(9) 2,6004(6) 2,6084(6)
$Mo\text{-}C^a$	2,18(2)	2,150(3)	2,179(3)	2,195(5)	2,195(7)
Mn-N	2,22(1)			2,191(2)	2,188(5)
Mn-O	2,265(2)			2,237(7)	2,242(9)

Tableau IV.1. Comparaison des distances Mo-Mo et Mo-L (Å) entre les composés **7**, **8**, **9** et **10** et comparaison des distances Mn-N et Mn-O entre **5**, **9** et **10**.

Les structures cristallines de **9** et **10** sont fortement reliées à celles de **5** et **6**. En effet, ces composés cristallisent tous dans le même groupe d'espace avec des paramètres de mailles similaires (Tableaux IV.a et IV.g en annexe) et les structures sont toujours décrites comme étant

bidimensionnelles et formées de feuillets de clusters. Néanmoins, la charge anionique des complexes {[*trans*-($Mn^{II}_xMn^{III}_{1-x}$)-$(H_2O)_2$][$Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6$]$^{x-}$ (Q = S, Se) est contrebalancée par la présence de x ions Cs^+ situés dans les canaux formés par l'empilement des feuillets de clusters (Figure IV.13).

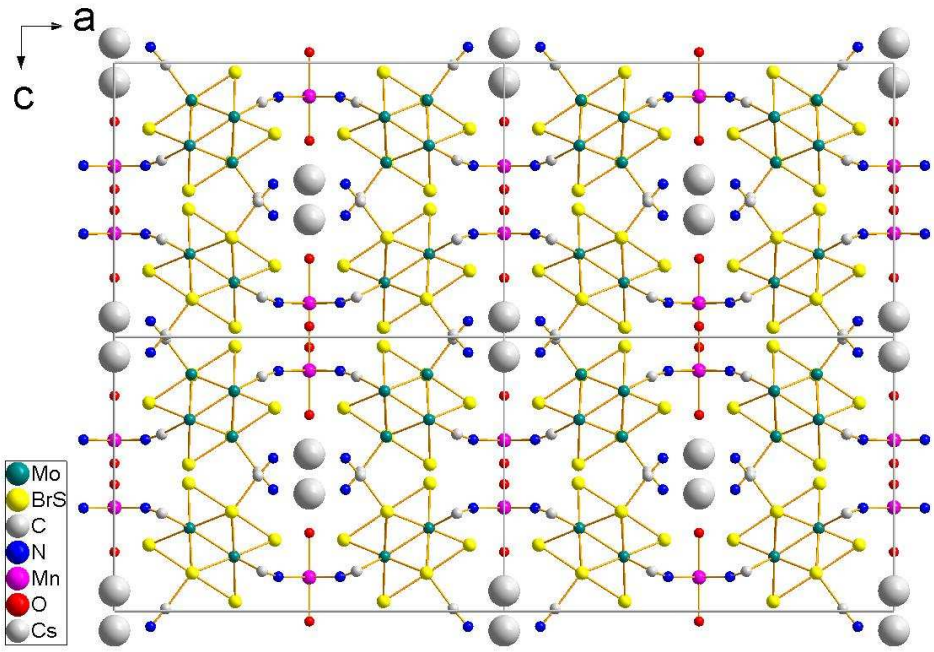


Figure IV.13. Projection suivant l'axe *b* de la structure de **9** mettant en évidence la présence des cations Cs^+ dans les canaux du réseau cristallin.

Les structures de **9** et **10** sont également fortement reliées à celles des composés Cs_2[*trans*-$M(H_2O)_2$][$Re_6S_8(CN)_6$] (M = Fe, Mn, Zn et Cd) [6]. En effet, la structure cristalline est la même à la différence près que dans les composés basés sur les motifs [$Re_6S^i_8(CN)^a_6$]$^{4-}$ il y a deux cations Cs^+ par formule localisés dans les canaux et entre les feuillets de clusters alors que dans **9** et **10**, basés sur les motifs à 23 électrons, le nombre d'ions Cs^+ par formule est directement relié au nombre d'ions Mn^{2+} et, de plus, les ions Cs^+ sont localisés uniquement dans les canaux.

d. Propriétés magnétiques

Des mesures d'aimantation magnétiques en fonction de la température ont été réalisées sur les composés **9** et **10** et la figure IV.14 présente la variation de l'inverse de leur susceptibilité magnétique en fonction de la température tandis que l'insert, quant à lui, présente la variation

de leur susceptibilité magnétique en fonction de la température. Les valeurs de susceptibilité en fonction de la température sont bien décrites par la Loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta_p)$$

avec : - χ, la susceptibilité magnétique,
- C, la constante de Curie,
- Θ_p, la température de Curie.

Les ajustements par moindre-carrés des données donnent χ_0 = 0,0013(2) emu mol^{-1}, C = 4,319(5) emu K.mol^{-1}, Θ_p = -0,189(3) K et χ_0 = 0,0033(3) emu mol^{-1}, C = 4,467(7) emu K.mol^{-1}, Θ_p = -0,210(5) K pour **9** et **10**, respectivement. En utilisant l'équation $\mu_{eff} = (8C)^{1/2}$, on obtient des moments effectifs expérimentaux de 5,88(5) μ_B et de 5,98(7) μ_B pour **9** et **10**, respectivement.

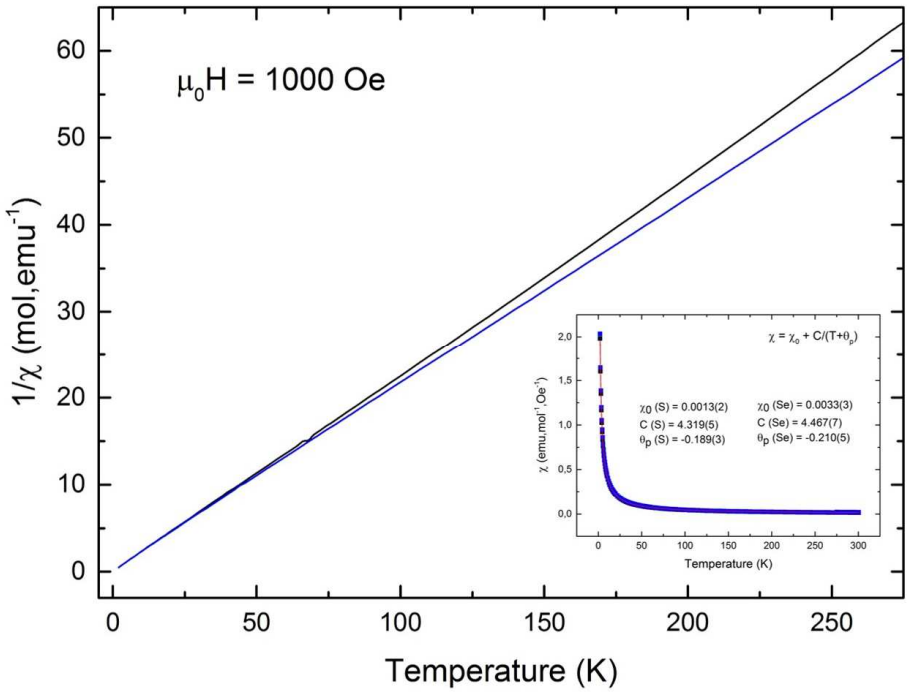


Figure IV.14. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour **9** (noir) et **10** (bleu). L'insert correspond à la courbe de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et sur laquelle l'ajustement par moindre carré a été réalisé dans le but de déterminer les constantes de Curie de chaque composé.

Le Tableau IV.2 résume les valeurs des différentes constantes de Curie pour chaque configuration magnétique possible pour les atomes de manganèse et pour les motifs à clusters dans les composés **9** et **10**. C'est-à-dire si Mn^{II} est en environnement haut ou bas spin, si Mn^{III} est en environnement haut ou bas spin et si le motif est paramagnétique avec un électron célibataire (VEC = 23) ou s'il est diamagnétique (VEC = 24). Le Tableau V.3 résume les sommes des constantes de Curie calculées en prenant en compte toutes les combinaisons possibles entre $Mn^{II/III}$ haut ou bas spin avec un motif paramagnétique ou diamagnétique. Les constantes de Curie expérimentales déduites des mesures magnétiques sont égales à 4,319(5) et 4,467(7) emu K mol^{-1} pour **9** et **10**, respectivement. Cela correspond aux valeurs théoriques en considérant que les cations Mn^{II} et Mn^{III} sont en environnement haut spin et que les motifs à clusters sont paramagnétiques (colonne H du Tableau IV.3 : C = 4,31 emu K mol^{-1} et C = 4,5025 emu K mol^{-1} pour **9** et **10**, respectivement). Les moments magnétiques effectifs calculés à partir des constantes de Curie expérimentales sont égaux à 5,88(5) μ_B et 5,98(7) μ_B et correspondent parfaitement avec les valeurs théoriques (5,87 μ_B et 6,00 μ_B pour **9** et **10**, respectivement) ce qui valide encore davantage le modèle structural des composés **9** et **10** que nous proposons. Enfin, au sein des deux composés, rien n'indique qu'il y ait couplage magnétique entre les différents éléments paramagnétiques car sinon la température de Curie serait significativement inférieure à zéro (antiferromagnétisme) ou significativement supérieure à zéro (ferromagnétisme).

Tableau IV.2. Valeurs des constantes de Curie pour chaque configuration possible pour les cations Mn et pour les motifs à cluster. C'est-à-dire si Mn^{II} est haut ou bas spin, si Mn^{III} est haut ou bas spin et si le cluster est paramagnétique (VEC = 23) ou diamagnétique (VEC = 24).

	Mn^{II} bas spin	Mn^{II} haut spin	Mn^{III} bas spin	Mn^{III} haut spin	cluster diamagnétique	cluster paramagnétique
n = nb d'e^- célibataires	1	5	2	4	0	1
(n(n+2))/8*	0,375	4,375	1	3	0	0,375
C (**9**)**	0,255	2,975	0,32	0,96	0	0,375
C (**10**)**	0,3075	3,5875	0,18	0,54	0	0,375

* $(8C)^{1/2} = (n(n+2))^{1/2}$ donc C = (n(n+2))/8

** Les affinements structuraux mènent à 0,68 Mn^{II} et 0,32 Mn^{III} dans **9** et à 0,82 Mn^{II} et 0,18 Mn^{III} dans **10**. C(**9**)$Mn^{II}_{bas\ spin}$ = 0,68 × 0,375 = 0,255 ; C(**10**)$Mn^{II}_{haut\ spin}$ = 0,32 × 4,375 = 2,975 ; etc…

Tableau IV.3. Constantes de Curie théoriques pour $Cs_x[trans\text{-}(Mn^{II}_xMn^{III}_{1-x})(H_2O)_2]$-$[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S (**9**) et Se (**10**)) calculées en utilisant les différentes combinaisons possibles entre MnII/III bas ou haut spin avec un cluster diamagnétique ou paramagnétique. C_{total}**9** = 0,68 C_{MnII} + 0,32 C_{MnIII} + 1 $C_{Cluster}$; C_{total}**10** = 0,82 C_{MnII} + 0,18 C_{MnIII} + 1 $C_{Cluster}$

	A	B	C	D	E	F	G	H
C_{total} (**9**)	0,575	0,95	1,215	1,59	3,295	3,67	3,935	4,31
C_{total} (**10**)	0,4875	0,8625	0,8475	1,2225	3,7675	4,1425	4,1275	4,5025

A : Mn^{II}_{BS} + Mn^{III}_{BS} + cluster diamagnétique, B : Mn^{II}_{BS} + Mn^{III}_{BS} + cluster paramagnétique, C : Mn^{II}_{BS} + Mn^{III}_{HS} + cluster diamagnétique, D : Mn^{II}_{BS} + Mn^{III}_{HS} + cluster paramagnétique, E : Mn^{II}_{HS} + Mn^{III}_{BS} + cluster diamagnétique, F : Mn^{II}_{HS} + Mn^{III}_{BS} + cluster paramagnétique, G : Mn^{II}_{HS} + Mn^{III}_{HS} + cluster diamagnétique, H : Mn^{II}_{HS} + Mn^{III}_{HS} + cluster paramagnétique avec BS = bas spin et HS = haut spin.

e. Propriétés de luminescence

Les clusters octaédriques de molybdène possédant un VEC de 24 électrons sont bien connus pour présenter des propriétés de luminescence alors que les motifs à 23 électrons, quant à eux, ne possèdent pas de propriétés de luminescence [41, 46]. Si **9** et **10** sont effectivement basés sur les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-}$, ils ne sont pas censés émettre même à très faibles températures. La figure IV.15 présentent les spectres de luminescence des composés **7**, **8**, **9** et **10** enregistrés à -180°C et sous irradiation U.V. (λ = 350 nm).

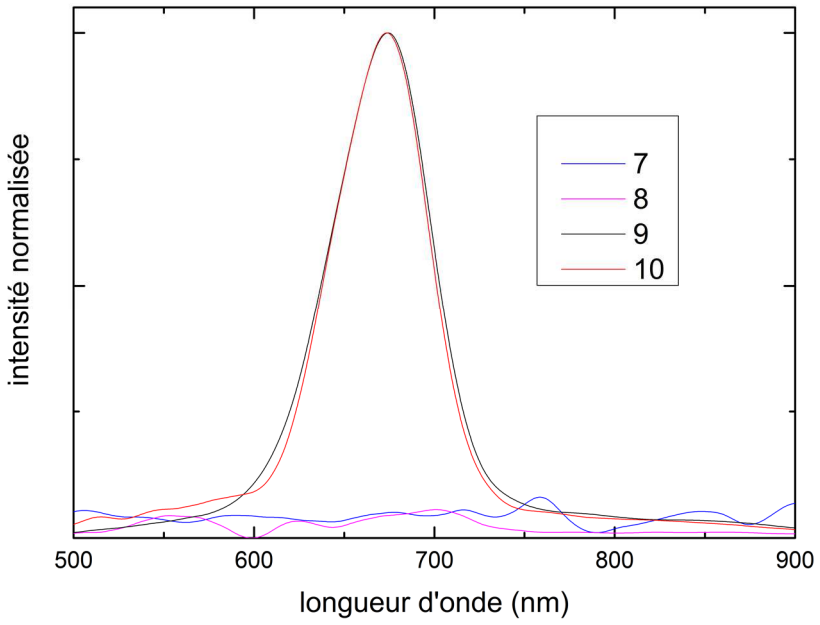


Figure IV.15. Spectres de luminescence des composés **7**, **8**, **9** et **10** enregistrés à -180°C et sous irradiation U.V. (λ = 350 nm).

Les composés **7** et **8** sont luminescents tandis que **9** et **10** ne le sont pas ce qui confirme encore davantage le fait que ces derniers sont bien basés sur des motifs à 23 électrons.

f. Calculs théoriques (collaboration avec R. Gautier de l'ENSCR)

- <u>Méthode expérimentale :</u>

La théorie fonctionnelle de la densité polarisée en spin a été appliquée avec le code CASTEP 16.1 [47] en utilisant la fonctionnelle PBE [48]. Des corrections de dispersion ont été ajoutées dans les calculs suivant la procédure proposée par Tkatchenko et Scheffler [49]. La convergence a été atteinte avec une énergie de coupure minimale de 500 eV. Une grille de 2 × 2 × 2 k points a été utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin. Tous les pseudopotentiels ultra-soft ont été générés en utilisant le générateur de pseudo-potentiel OTF ultra-soft inclus dans le code. Les effets relativistes ont été inclus pour tous les éléments au cours de la génération US-PP en résolvant l'équation relativiste scalaire radiale de Koelling et Harmon [50]. Pendant l'optimisation de la géométrie, les paramètres de maille et les positions atomiques étaient libres de se relaxer.

- Résultats :

Pour mieux comprendre les distributions de charge sur les métaux de transition et sur les motifs à clusters des composés **9** et **10**, des calculs de DFT périodiques ont été effectués. Puisque les positions inner peuvent être occupées par un chalcogène ou par un atome de brome, un composé modèle basé sur la structure cristalline a été considéré. Dans ce modèle, les atomes de soufre se trouvent sur la position Br1/S1 alors que les autres faces de l'octaèdre sont coiffées par des atomes de brome principalement, en accord avec les taux d'occupation obtenus à partir de l'affinement structural sur monocristal. Différents taux de césium ont été considérés, correspondant à la formule $Cs_x[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$ (x = 0,5 ; 1), mais également différentes configurations magnétiques. Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été laissés libres ; les distances principales sont rapportées dans le Tableau IV.4. Peu importe le taux de césium (x = 0,5 ; 1), les modèles présentant une configuration haut-spin pour les atomes de manganèse sont largement préférés d'un point de vue énergétique. Dans le cas de $Cs_{0.5}[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$, deux scénarii de distribution de charges peuvent être envisagés ; tous deux supposent un transfert d'électrons de l'alcalin vers les atomes plus électronégatifs du composé. Soit un mélange égal d'ions Mn^{II}/Mn^{III} est présent avec un motif à cluster possédant un VEC de 23 électrons, soit seul du Mn^{II} est présent avec un mélange égal de motifs à clusters à 22 et 23 électrons. Connaissant la faible stabilité des composés à cluster à 22 électrons [51], le second scénario est moins envisageable que le premier. Dans le cas de $Cs[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$, à nouveaux deux scénarii sont envisageables : le premier considère la présence de Mn^{II} et de motifs à 23 électrons, l'autre considère la présence d'un mélange égal de Mn^{II} et Mn^{III} avec un mélange égal de motifs à 23 et 24 électrons. Les distances optimisées dans le modèle de $Cs_x[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$ (x = 0,5 ; 1) peuvent aider à identifier quelle distribution de charges est favorisée. Les distances optimisées sont peu perturbées par le taux de césium dans la structure, exceptée Mn-O qui augmente fortement dans le cas de $Cs[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$. Une telle augmentation peut être attribuée à un changement de degré d'oxydation du manganèse : pour Mn^{II}, deux électrons se trouvent sur les orbitales M-L* alors qu'il n'y en a qu'un pour Mn^{III}. Par conséquent, le caractère antiliant est renforcé, ce qui conduit à un allongement important des distances Mn-O dans $Cs[trans\text{-}Mn(H_2O)_2]\text{-}[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]$. Ces résultats théoriques confirment la présence de motifs à 23 électrons dans les composés **9** et **10** quel que soit le taux de césium dans la structure.

Taux de césium	x = 0,5	x = 1
Mo-Mo	2,673	2,663
Mo-Si	2,416	2,422
Mo-Bri	2,623	2,631
Mo-Ca	2,161	2,144
Mn-N	1,943	1,949
Mn-O	1,981	2,276

Tableau IV.4. Distances moyennes principales optimisées dans les modèles de Cs_x[*trans*-$Mn(H_2O)_2$]-[$Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6$] (x = 0,5 ; 1).

Nous sommes donc parvenus à synthétiser six nouveaux composés basés sur les motifs $[Mo^6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ et $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{n-}$ (Q = S, Se, n = 3, 4). La présence de types structuraux stables basés sur de telles briques moléculaires hexacyanées ayant différentes charges ouvre la voie pour la conception de matériaux à charge et porosité régulés. Concernant les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{n-}$: pour une charge 4^-, le cluster est diamagnétique et luminescent tandis que pour une charge 3^-, le cluster est paramagnétique et ne présente pas de propriété de luminescence. Une telle modulation des propriétés optiques et magnétiques induites de façon réversible par réaction d'oxydo-réduction est particulièrement pertinente pour l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels. Il est également important de noter que c'est la première fois que des propriétés de luminescence sont mises en évidence dans des polymères de coordination basés sur des hexacyanures de molybdène.

II. COMPLEXES DE COORDINATION AUX PROPRIETES MAGNETIQUES BASES SUR DES DIMERES DE NICKEL (11 ET 12)

1- Synthèses et caractérisations

Une solution ammoniacale (20 mL, NH_3 à 25%) de $NiCl_2.6H_2O$ (200 mg) est ajoutée, dans un bécher, à une solution ammoniacale (20 mL, NH_3 à 25%) du composé à clusters $Cs_2K_2[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S ou Se) (50 mg). La solution est agitée manuellement puis couverte de parafilm© et laissée à température ambiante. Après deux jours, des monocristaux rouges apparaissent dans le fond du bécher. Le rendement de ces synthèses est supérieur à 60% et la quantité de composé obtenue a permis de réaliser des analyses EDS pour connaître la stœchiométrie des éléments lourds, de faire de la spectroscopie infra-rouge pour déterminer les différents environnements des groupements CN, d'enregistrer des spectres de luminescence mais également de réaliser des mesures d'aimantation magnétique en fonction de la température afin de connaître les propriétés magnétiques des composés. L'analyse EDS sur le composé $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (**11**) donne : K / Cs / Ni / Mo / Br / S = 0 / 0 / 8,45 / 39,8 / 42,6 / 9,15 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 0 / 12,5 / 37,5 / 37,5 / 12,5). Pour le composé $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}][Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (**12**), l'analyse EDS donne : K / Cs / Ni / Mo / Br / S = 0 / 0 / 9,5 / 39,1 / 41,2 / 10,2 (pourcentages atomiques calculés = 0 / 0 / 12,5 / 37,5 / 37,5 / 12,5). Les stœchiométries calculées ne correspondent pas tout à fait aux stœchiométries attendues mais la différence n'excède pas 5% ce qui est acceptable compte tenu du fait que les deux composés contiennent des molécules de solvant pouvant fausser légèrement la mesure. La spectroscopie infra-rouge (Figure IV.c) révèle deux bandes de vibration à 2115 et 2142 cm^{-1} pour **11** et à 2113 et 2123 cm^{-1} pour **12** ce qui indique que dans les deux composés, les groupements CN possèdent deux environnements différents.

2- Déterminations structurales et affinements

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats des affinements structuraux sont présentés dans le tableau IV.j (annexe). Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomiques isotropes équivalents sont regroupés dans le tableau IV.k (annexe). Les distances inter-atomiques et les angles de liaisons pertinents sont rassemblés dans le tableau IV.l (annexe).

Les tests préliminaires (E-statistics et SpaceGroup de la plateforme WinGX [36]) indiquent que les deux composés cristallisent dans un groupe d'espace centro-symétrique avec une probabilité supérieure à 70% et leur groupe de Laue est *m*-3*m*.

Les méthodes directes ont permis de trouver une solution dans le groupe d'espace *Im*-3*m* pour les deux composés, en accord avec les extinctions systématiques, de localiser directement l'ensemble du motif à clusters (Mo1, Mo2, Br1/Q1, C1, N1 et C2) excepté un des atomes d'azote appartenant à un groupement CN (N2) et de localiser un des deux atomes de Ni présents dans la maille (Ni1). Par la suite, des synthèses de Fourier différence successives ont permis de localiser l'atome d'azote manquant (N2), les atomes d'azote coordinant Ni1 (N3), le deuxième atome de nickel (Ni2) ainsi que les atomes d'azote le coordinant (N4) et enfin de localiser l'atome d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation (O1). Les atomes Mo1, C1, N1 et O1 occupent pleinement des positions spéciales de Wyckoff (24*h*). Mo2 et C2 occupent pleinement des positions spéciales de Wyckoff (12*e*) tandis que Ni2 occupe cette position avec un taux d'occupation d'un tiers afin de respecter l'équilibre des charges. Ni1 occupe pleinement une position spéciale de Wyckoff (8*c*). Les positions inner correspondant aux positions générales de Wyckoff (48*j*) sont occupés aléatoirement par du Br (75%) ou du Q (Q = S ou Se) (25%). En effet, les ratios Br/Q ont été fixés à 75/25 durant les affinements pour les mêmes raisons que pour les précédents composés. La qualité des données n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène.

Les formulations chimiques déduites des affinements structuraux sont les suivantes : $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]_3.12H_2O$ et $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$-$[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]_3.12H_2O$ pour **11** et **12**, respectivement, et sont en accord relatif avec les analyses EDS.

3- Descriptions des structures cristallines

Les composés **11** et **12** cristallisent dans le groupe d'espace *Im*-3*m* (n°229) avec pour paramètres de maille a = 18,147(1) Å, V = 5976(1) Å^3, Z = 2 et a = 18,188(2) Å, V = 6016(2) Å^3, Z = 2 pour **11** et **12**, respectivement. Ils sont basés sur les motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et $[Mo_6Br^i_6Se^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ représentés sur la Figure IV.16. Les distances moyennes Mo-Mo sont de 2,633(3) Å et de 2,638(2) Å dans **11** et **12**, respectivement. Les distances Mo-L^i (L = Br/Q) sont comprises entre 2,577(2) Å et 2,615(3) Å pour **11** et entre 2,587(1) Å et 2,608(2) Å pour **12**. Ces distances sont en bon accord avec celles que l'on trouve dans les composés $Cs_{0,5}K_{0,5}(Et_4N)_{11}[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3$ (Q = S, Se) [38] basés sur les mêmes motifs à clusters.

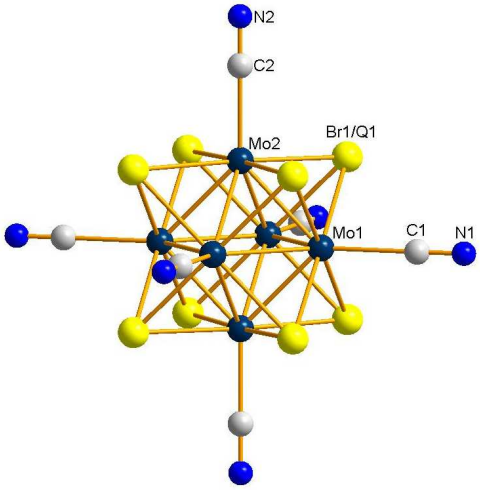


Figure IV.16. Représentation du motif à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S ou Se).

Les affinements structuraux indiquent que les atomes de nickel sont localisés sur deux positions de Wyckoff : Ni1 sur une position 8*c* (¼, ¼, ¼) ce qui génère huit cations $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ par maille et Ni2 est sur une position 12*e* (½, ½, z) générant un octaèdre d'atomes Ni2 équivalents. L'affinement du taux d'occupation de la position de Ni2 conduit à une occupation proche de 1/3. Afin de respecter l'équilibre des charges, le taux d'occupation de la position de N2 est fixé à 1/3. Cela induit la présence de deux dimères Ni2 par maille. Deux hypothèses peuvent donc être émises concernant la position des ions Ni^{2+} sur les six positions possibles dans l'octaèdre Ni_6. La première est l'occupation de deux positions adjacentes. Cependant, ce modèle conduit à des distances Ni-Ni de 2,241(1) et 2,226 (1) Å pour **11** et **12**, respectivement, ce qui est physiquement impossible. La seconde est l'occupation de deux positions opposées sur

l'octaèdre de nickel. Dans ce modèle, les distances Ni-Ni sont égales à 3,167(1) et 3,149(1) Å. Cette gamme de distances a été déjà été rapportées dans la littérature pour des dimères de nickel [24, 27, 51-56]. Par conséquent, chaque Ni^{2+} occupe aléatoirement deux faces opposées d'un cube de molécules d'ammoniaque formant un dimer $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ (Figures IV.17 et IV.18). Au-delà des quatre molécules d'ammoniaque, la sphère de coordination des atomes Ni2 est complétée par un groupement CN formant ainsi un fragment $[-CN-Ni(NH_3)_4]$ avec une configuration pyramide à base carrée (Figure IV.19). L'environnement des deux cations Ni2 composant les dimères est donc composé d'un cube de molécules d'ammoniaque et deux groupements CN appartenant aux motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) (Figure IV.18). Les atomes Ni1 sont totalement coordinés par six molécules d'ammoniaque pour former un complexe octaédrique $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Chaque $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ se trouve dans un cube de paramètres *a*/2 construit à partir de six motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) et deux complexes cubiques $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ (Figure IV.19). En chimie de coordination, il existe plus d'un millier de structures contenant des dimères de nickel séparés par une distance comprise entre 3 et 3,2 Å (base de données CCDC) mais, à notre connaissance, ils sont tous pontés par des atomes qui, dans la plupart des cas, sont de l'oxygène [24, 51-53] ou de l'azote [54, 55] mais peuvent être aussi du fluor [56], du chlore [27] ou du brome [27]. La représentation du cube d'ammoniaque en traits pointillés ne signifie pas qu'il y ait des liaisons hydrogène entre les molécules d'ammoniaque car, comme nous le montreront les calculs théoriques par la suite, l'orientation des atomes d'hydrogène fait que c'est impossible. Les traits pointillés entre les atomes Ni2 représentent l'interaction magnétique en leur sein et sera discutée plus tard tout comme la stabilité des dimères.

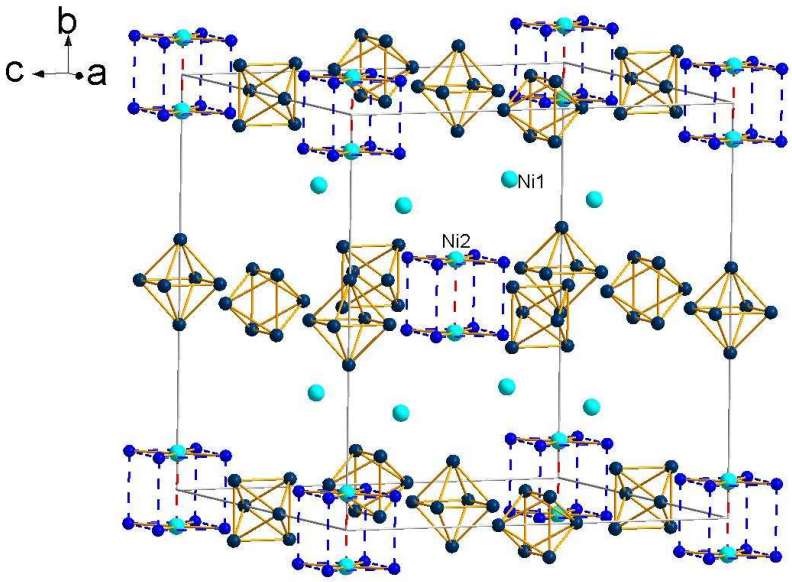


Figure IV.17. Représentation de la maille des composés $[\{Ni_2(NH_3)_8\}_2\{Ni(NH_3)_6\}_8][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_6$ (Q = S, Se). Les ligands inner et CN des motifs à clusters, les ligands NH_3 des atomes Ni1 et les molécules d'eau de cristallisation ne sont pas représentés par souci de clarté.

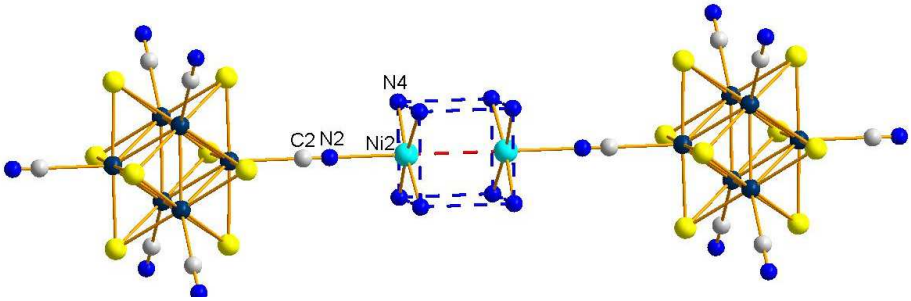


Figure IV.18. Environnement du complexe cubique $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ dans la structure de **11**.

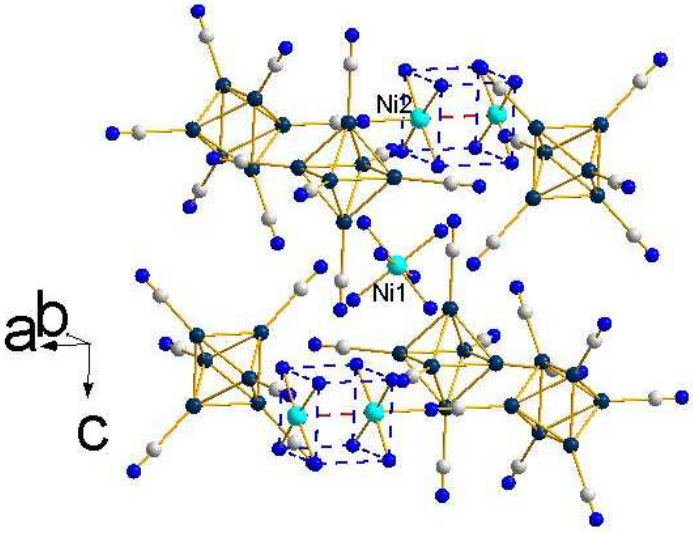


Figure IV.19. Représentation de l'environnement des atomes Ni1 dans la structure de **11** mettant en évidence le cube constitué de six motifs $[Mo_6Br^i_6S^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et de deux complexes cubiques $[\{Ni_2(NH_3)_8\}]^{4+}$. L'orientation des dimères selon l'axe *a* a été choisie de façon arbitraire. Les ligands inner sont omis pour des raisons de clarté.

La structure cristalline des composés **11** et **12** peut être décrite comme étant l'association de i) complexes cubiques $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ basés sur des dimères de nickel et localisés sur les sommets et au centre de la maille ; ii) complexes octaédriques $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ localisés dans les cubes de paramètres *a*/2 et iii) motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) localisés au centre des faces et au milieu des arêtes de la maille conduisant une formulation $[\{Ni_2(NH_3)_8\}_2\{Ni(NH_3)_6\}_8][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_6$ par maille. Cela correspond à deux réseaux $[Ni_2(NH_3)_8[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3$ interpénétrés (Figure IV.20) correspondant à une structure type $AuSb_3$ [57] dans laquelle les complexes $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ occupent les cubes de paramètres *a*/2. Cela correspond également à 0,33 complexes cubiques $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ et 1,33 complexes octaédriques $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ par motif $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$. En général, on retrouve souvent des réseaux interpénétrés dans les cyanométallates polymériques [58, 59] mais pour les cyanométallates à clusters avec des nœuds $\{M_6Q_8\}$ volumineux, il n'y a que très peu de composés basés sur des réseaux interpénétrés [60, 61]. L'architecture de **11** et **12** rappelle la structure « anti-Bleu de Prusse » du composé $[Zn(NH_3)_4]_8\{Zn[Re_3Mo_3S_8(CN)_6]_3\}.8H_2O$ caractérisée par une maille cubique de paramètres 14,9831 Å et avec les ions Zn^{2+} comme nœuds [61b]. Dans **11** et **12**, l'élongation du paramètre de maille (égal à 18,147 et 18,188 Å

dans **11** et **12**, respectivement) est due à l'utilisation des dimères $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ comme second nœud et cela conduit à l'interpénétration des réseaux.

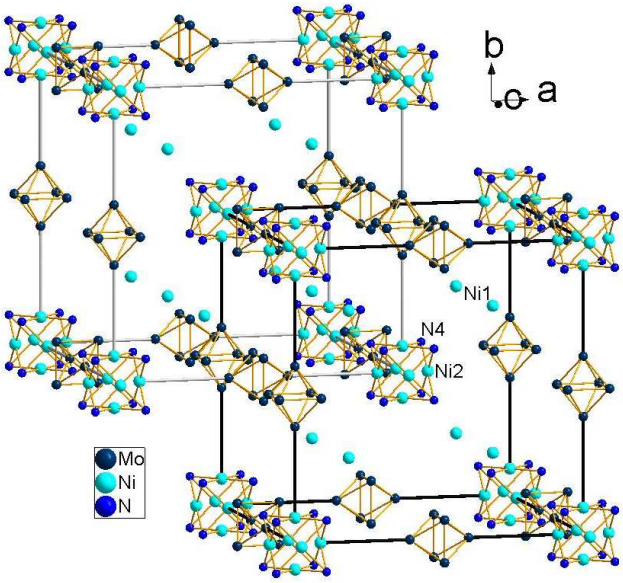


Figure IV.20. Représentation des deux réseaux primitifs interpénétrés des complexes cubiques $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$. Les motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) sont localisés au milieu des arêtes. Les orientations désordonnées possibles des dimères de nickel sont représentées. Les ligands inner et CN des motifs à clusters, les ligands NH_3 des atomes Ni1 ainsi que les molécules d'eau de cristallisation ne sont pas représentées par souci de clarté.

Outre les interactions ioniques entre les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ et les différents cations Ni^{2+} et les liaisons hydrogène entre les molécules d'ammoniaque et les ligands CN pontants (C2N2---HN4 = 2,7676(1) Å), la cohésion structurale est également assurée par des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de cristallisation et i) les groupements CN libres (O1-N1 = 2,6778(1) Å et O1-N1 = 2,6664(1) Å dans **11** et **12**, respectivement), ii) les molécules d'ammoniaque de Ni2 (O1-N4 = 3,1613(1) Å (x2) dans **11** et O1-N4 = 3,2193(3) Å (x2) dans **12**) et iii) les groupements CN pontant (O1-N2 = 3,5540(1) Å et O1-N2 = 3,5357(1) Å pour **11** et **12**, respectivement) (Figure IV.21).

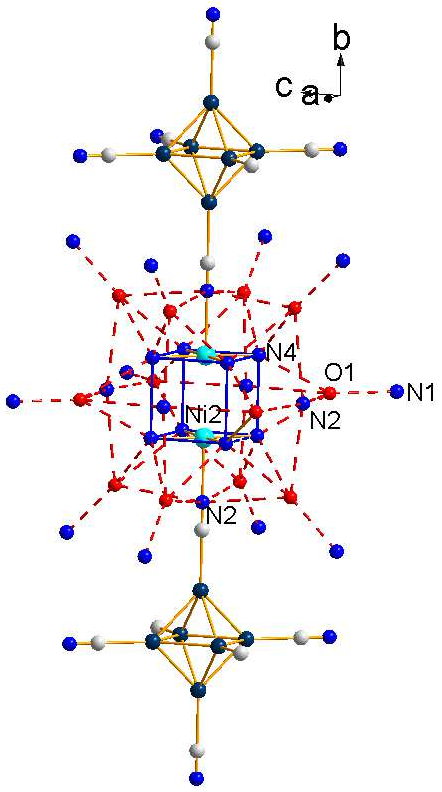


Figure IV.21. Vue partielle du réseau de liaisons hydrogène dans la structure de **11**. Les lignes en pointillés rouges correspondent aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de cristallisation et les atomes d'azote des molécules d'ammoniaque ou des groupements CN. Les lignes bleues correspondent aux cubes de molécules d'ammoniaque contenant les dimères Ni2. Les ligands inner ont été omis par souci de clarté.

Cela conduit à un réseau de liaisons hydrogène fortes qui est principalement responsable de la stabilité des dimères $[Ni_2(NH_3)_6]^{2+}$ et par conséquent, de la stabilité de la structure. La structure cristalline de **11** et **12**, est fortement liée à celle des composés $Cs_{0,4}K_{0,6}(Et_4N)_{11}[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3.16H_2O$ (Q = S, Se) [38]. En effet, ces derniers cristallisent dans le groupe d'espace *Pm*-3*m* (n° 221) avec comme paramètres de maille *a* = 17,1969(4) Å, *V* = 5085,7(2) Å^3 et *a* = 17,235(5) Å, *V* = 5120(3) Å^3 pour les composés au S et Se, respectivement. Leur structure cristalline est basée sur un réseau primitif de contre-cations alcalins (Cs, K) et les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) occupent le milieu des arêtes de la maille. Il est important de remarquer que les structures de **11** et **12** sont basées sur deux réseaux primitifs interpénétrés similaires à ceux rencontrés dans $Cs_{0,4}K_{0,6}(Et_4N)_{11}[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3.16H_2O$ (Q = S, Se) [38] où les contre-cations alcalins ont été remplacés par les dimères $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$. Un tel arrangement a déjà été observé dans un

composé similaire au rhénium à savoir $[\{Ni(NH_3)_2(en)_2][Ni(NH_3)_4\}]$-$[Re_6Q_8(CN)_6]Cl.nH_2O$ (Q = Se et n = 2 ; Q = Te et n = 1) [62]. **11** et **12** ont une topologie similaire à celle rencontrée dans le Bleu de Prusse [1] et dans les composés analogues au Bleu de Prusse basés sur des motifs à clusters de rhénium [61b]. La structure de **11** et **12** rappelle celle du Bleu de Prusse mais dans laquelle l'anion central et le métal de transition situé au centre des faces auraient été intervertis.

4- Propriétés magnétiques

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été réalisées sur un magnétomètre à SQUID entre 2 K et 270 K et sous un champ magnétique constant de 2 kOe en-dessous de 20 K et de 10 kOE au-dessus. 23,2 mg du composé **11** et 9,2 mg du composé **12** ont été déposés dans une bande de Teflon®. Les échantillons ont été gelés à 110 K avant d'être placés sous vide afin d'éviter la volatilisation des molécules d'eau de cristallisation pour maintenir la structure cristalline des composés intacte. Cela implique qu'une faible partie de la masse des composés utilisée pour les calculs provient des molécules d'eau de cristallisation. Des corrections diamagnétiques ont été réalisées sur les valeurs de susceptibilité magnétique molaire obtenues d'après les valeurs du diamagnétisme intrinsèque de chaque atome [63].

A 270 K, les courbes $\chi_M T$ en fonction de T (χ_M est la susceptibilité magnétique molaire et T est la température en Kelvin) présentent des valeurs maximales de 5,5 cm^3 K mol^{-1} et 5,7 cm^3 K mol^{-1} pour **11** et **12** respectivement (Figure IV.22). Les valeurs de $\chi_M T$ restent relativement constantes lors du refroidissment et elles diminuent fortement en-dessous de 11 K, atteignant des valeurs de 3,6 cm^3 K mol^{-1} et 4,1 cm^3 K mol^{-1} à 2 K pour **11** et **12** respectivement (Figure IV. 22). Une telle diminution des valeurs de $\chi_M T$ quand la température tend vers 0 pourrait être la signature d'interactions antiferromagnetiques et/ou des effets du zero-field splitting des ions Ni^{2+} qui est différent pour chaque type d'arrangement. Il est à noter que la légère augmentation observée pour **11** vers 10 K peut être expliquée par une orientation partielle des cristallites dans l'échantillon (Figure IV.22) et/ou par un faible couplage ferromagnétique. Tenant compte des résultats des calculs théroriques que nous évoquerons par la suite ainsi que le fait que l'arrangement des dimères dans **11** et **12** est identique, il n'y a aucune raison pour que le couplage magnétique entre les dimères au sein des composés **11** et **12** soit différent. Par conséquent, nous expliquons la légèrement augmentation obervée dans **11** à une orientation partielle des cristallistes.

Nous avons démontré précedemment que les structures cristallines de **11** et **12** peuvent être décrites comme l'association de dimères de nickel basés sur les complexes cubiques $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ (un par unité formulaire) et de complexes octaédriques de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (quatre par unité fomulaire). En considérant ce modèle structural dans lequel tous les ions Ni^{2+} sont magnétiques comme le démontrent les calculs théoriques que nous présenterons par la suite, les valeurs de $\chi_M T$ attendues pour les deux composés sont 6 cm^3 K mol^{-1} ($\chi_M T$ = 1 cm^3 K mol^{-1} par Ni^{2+} dans la structure) si aucune interaction magnétique n'est présente entre les ions Ni^{2+} des dimères $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$. Dans le cas d'un couplage antiferromagnétique entre les Ni^{2+} des dimères, les valeurs de $\chi_M T$ attendues sont proches de 4 cm^3 K mol^{-1}. Par conséquent la diminution des valeurs de $\chi_M T$ à basse température peut être expliquée par un couplage antiferromagnétiques entre les ions Ni^{2+} des dimères, les quatre Ni^{2+} des complexes octaédriques de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ étant paramagnétiques. Les valeurs expérimentales obtenues à l'état paramagnétique sont légèrement inférieures à 6 cm^3 K mol^{-1} ce qui est en partie dû aux molécules cristallisées de solvant piégées dans l'échantillon.

Selon Kahn [64], la dépendance en température de $\chi_M T$ dans le cas du magnétisme moléculaire apparaissant dans un dimère de Ni^{2+} (S = 1) peut être reproduite avec une susceptibilité magnétique moléculaire χ_M calculée à partir de l'équation IV.1. Dans notre cas, quatre centres magnétiques indépendants, correspondants aux complexes octaédriques $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, ont également été pris en considération dans l'affinement ainsi qu'un paramètre α représentant la contribution non-magnétique (1 - α) du solvant gelé dans les échantillons.

Equation IV.1 : $\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{\frac{1}{e^{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{1}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}}$,

avec *N* le nombre d'Avogadro, *g* le facteur de Zeeman, *β* le magnéton de Bohr, *k* la constante de Boltzmann, *T* la température en Kelvin et *J* le paramètre d'interaction isotropique.

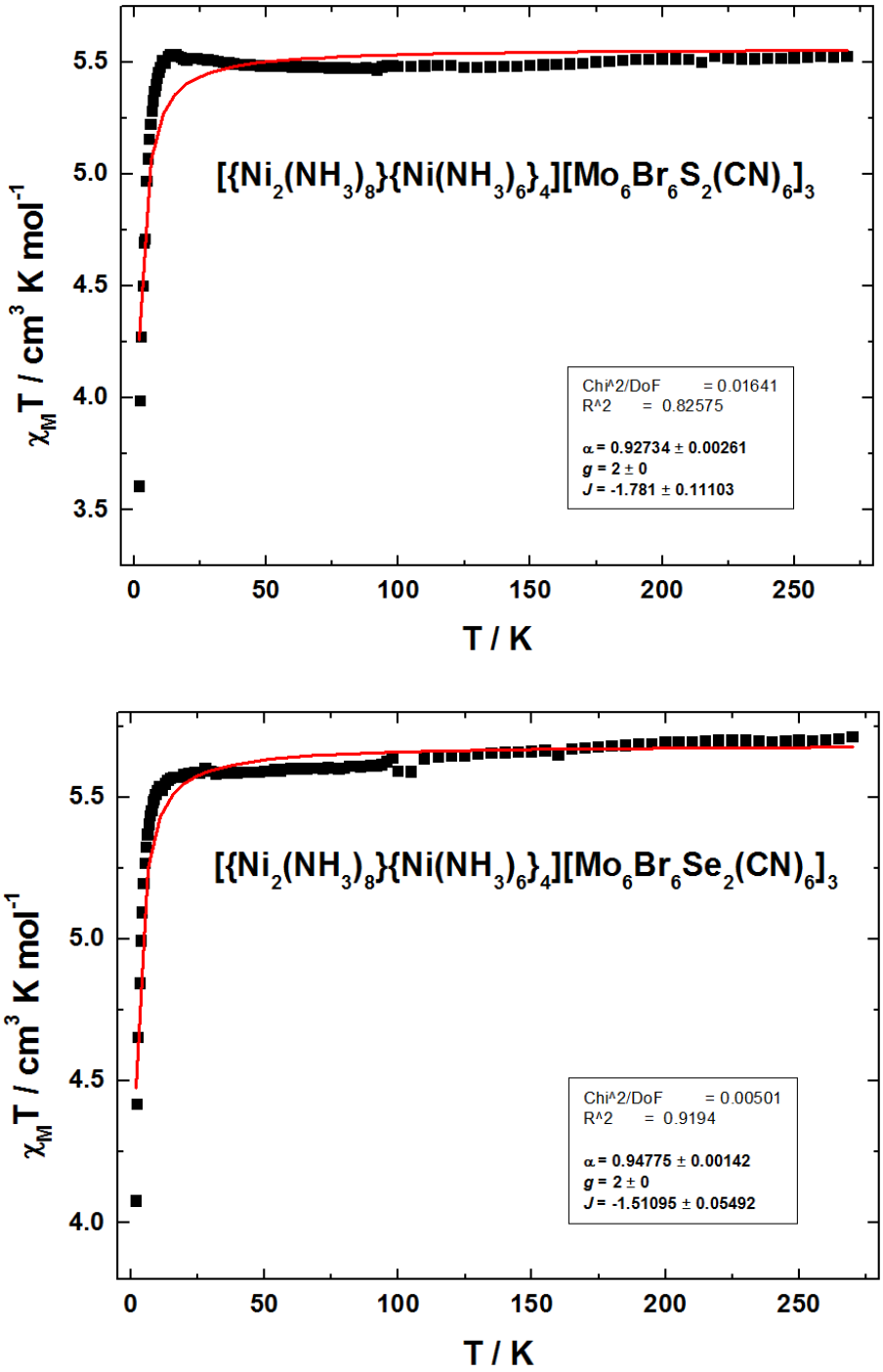


Figure IV.22. Variation de $\chi_M T$ en fonction de T pour **11** (haut) et **12** (bas) avec leur courbe affinée respective en rouge.

Les meilleurs affinements, obtenurs en fixant le facteur de Zeeman g = 2 suggèrent de faibles interactions antiferromagnétiques J = -1,82(2) cm^{-1} et -1,5(1) cm^{-1} dans les dimères de nickel $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ pour **11** et **12** respectivement (Figure IV.22).

5- Calculs théoriques (collaboration avec K. Costuas de l'Université de Rennes 1)

Afin de connaître la géométrie exacte des monomères $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ au sein des dimères $[\{Ni_2(NH_3)_8\}]^{4+}$ ainsi que leur stabilité mais également afin de déterminer quel type de couplage magnétique a lieu entre les dimères, des calculs magnétiques ont été réalisés sur le composé **11** à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal.

a. Description de la méthode utilisée

Les calculs de DFT (Density Functional Theory) ont été réalisés en utilisant le programme Amsterdam Density Functional (ADF 2016) développé par Baerends *et al*. [65-67]. Les corrections de gradients non locales d'échange et de corrélations de type revPBE [68] ont été ajoutées à la description de l'approximation de la densité locale [69]. Les effets relativistes ont été traités par le premier ordre de la théorie des perturbations à l'aide d'un Hamiltonien de type ZORA [70, 71]. Nous avons utilisé l'ensemble de la base de données de tous les électrons ADF QZ4p de type Slater, c'est-à-dire une quadruple base de type ξ-STO complétée par quatre fonctions de polarisation. Afin de mieux estimer l'influence de la fonctionnelle sur l'ordre d'énergie entre les états de spin, nous avons également utilisé une fonctionnelle hybride de type B3LYP [69, 72-74], et une fonctionnelle méta-hybride de type M06-2X [75,76]. Dans tous les cas, une base de l'ensemble des électrons a été utilisée. Les atomes d'hydrogène ont été ajoutés aux dimères extraits de la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal. Leurs coordonnées ont été optimisées en fixant les coordonnées atomiques des autres atomes. Cet arrangement a été complété, dans un premier temps, par l'ajout des groupements CN en position terminale de chaque $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$. Dans un second temps, le reste des motifs à cluster de molybdène, en position *trans*, a été ajouté pour compléter la structure. Dans tous les cas de figures, les différents états de spin ont été calculés. Les énergies de quelques fonctions d'onde de spin ont été obtenues en utilisant l'approche « broken-symmetry » (BS) développée par L. Noodleman [77]. En effet, le couplage magnétique entre les spins localisés est généralement décrit en utilisant un Hamiltonien phénoménologique de Heisenberg :

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij}\, \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Dans les systèmes avec deux centres magnétiques I et J, l'extraction du paramètre magnétique est bien connue. L'intégrale d'échange J est calculée à partir des énergies de l'état de spin quintuplet et le système singulet "broken-symmetry » (Q) et le singulet « broken-symmetry » [78].

b. Résultats

Le cation $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ du complexe cubique $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ extrait des données de diffraction des rayons X sur monocristal présente un arrangement quasi plan carré. L'état de spin de l'entité isolée est assimilé à une coquille fermée dans un état de spin singulet (l'état triplet est supérieur en énergie de 0,288 eV) comme cela a été établi dans les manuels pour un centre métallique à 16 électrons. Le calcul de l'énergie totale pour le dimère $[\{Ni(NH_3)_4\}_2]^{4+}$ révèle que l'énergie de répulsion entre les monomères $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ est supérieure à 12 eV, cet arrangement n'est donc pas réaliste car trop instable. L'addition du groupement CN en position terminale du monomère $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ pour former le fragment $[-CN-Ni(NH_3)_4]$ en configuration pyramide à base carré, modifie drastiquement cette caractéristique. Il est uniquement stable dans une configuration d'état de spin triplet. La convergence de l'énergie du champ auto-cohérent était inaccessible pour la configuration d'état de spin singulet en raison de la quasi-dégénérescence des deux orbitales moléculaires les plus élevées. Plusieurs procédures de minimisation ont été essayées de manière à introduire des paramètres de changement de niveau des énergies croissantes. L'association de deux monomères conduit au dimère $[\{Ni(CN)(NH_3)_4\}_2]^{2+}$ qui a été considéré dans son plus haut état de spin, c'est-à-dire l'état de spin quintuplet. Dans cette configuration, la densité de spin est principalement localisée sur les atomes de nickel (de 1,40 à 1,58 électrons en fonction de la fonctionnelle utilisée) mais aussi délocalisée sur les groupements CN (de 0,23 à 0,37 électrons) et dans une moindre mesure, sur les ligands NH_3 (de 0,05 à 0,06 électrons par N). Afin d'évaluer le couplage magnétique entre chaque monomère dans cet arrangement, les configurations des états de spin par « broken symmetry » ont été calculées. Pour les trois fonctionnelles utilisées, cet état est plus stable révélant un couplage antiferromagnétique entre les monomères dans une gamme comprise entre -6 et -12 cm^{-1}. Il est à noter que ces valeurs sont très probablement surestimées car pour des raisons de temps de calcul trop longs, les motifs à clusters n'ont pas été pris en compte dans les

calculs ce qui aurait eu pour conséquence de diminuer la densité électronique autour des atomes de nickel et donc diminuer les valeurs du couplage antiferromagnatique. En tenant compte des résultats des calculs théoriques, le remplissage des états ferromagnétiques des dimères devrait déjà se produire à basse température. Fait intéressant, seule la contribution paramagnétique du complexe $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est mesurée. Pour comprendre cet écart apparent, il faut considérer que les dimères de nickel sont organisés dans un arrangement cubique et peuvent être alignés de manière aléatoire suivant les axes *a*, *b* ou *c*. En effet, dû à l'encombrement stérique par les ligands NH_3, une fois qu'un atome de nickel (Ni2) occupe sa position, l'autre atome de nickel devra obligatoirement se placer sur la position correspondant à la face opposée du cube formée par les huit molécules d'ammoniaque (Figure IV.23). Par conséquent, les moments magnétiques des dimères s'annulent mutuellement et donne une réponse globale diamagnétique.

Les calculs théoriques ont également permis d'optimiser les positions des atomes d'hydrogène des ligands NH_3 démontrant ainsi que les dimères sont stabilisés par des liaisons hydrogène entre les groupements CN non-pontant (C1N1) et les atomes d'hydrogènes des ligands NH_3 (d C1N1---HN4 = 2.7676(1) Å dans **11**) (Figure IV.23).

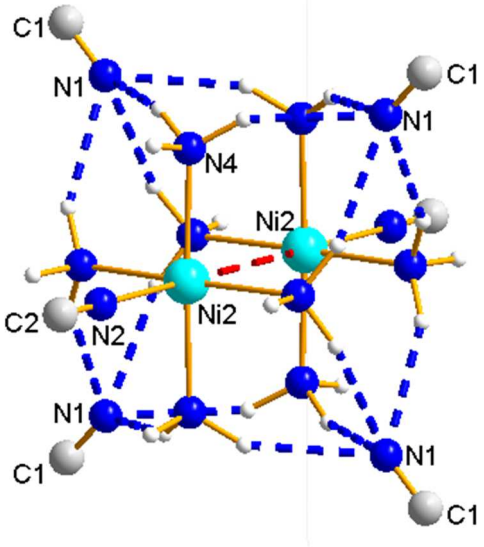


Figure IV.23. Représentation du dimère $[\{Ni_2(NH_3)_8\}]^{4+}$ dans la structure de **11** après optimisation des postions des atomes d'hydrogène par calculs théoriques. Cela met en évidence que la stabilité des dimères est principalement due aux liaisons hydrogène entre les groupements CN libres (non-pontant) et les atomes d'hydrogène des ligands NH_3.

Deux nouveaux composés, à savoir $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$-$[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (Q = S, Se), ont été synthétisés. Ils sont basés sur l'association de complexes octaédriques de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, de dimères de nickel $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$ stabilisés par liaisons hydrogène et de motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ localisés au centre des faces et au milieu des arêtes de la maille. Leur structure peut être décrite comme la combinaison de deux réseaux primitifs $[Ni_2(NH_3)_8][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]_3$ interpénétrés. Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont permis de mettre en évidence d'un point de vue qualitatif que les composés présentent bien six Ni^{2+} paramagnétiques de 11 à 270 K et qu'en-dessous de 11 K un couplage antiferromagnétique apparaît entre les atomes Ni2 des dimères $[Ni_2(NH_3)_8]^{4+}$. Les valeurs expérimentales de J obtenues après affinement des courbes de $\chi_M T$ en fonction de T sont de -1,82(2) cm^{-1} et -1,5(1) cm^{-1} pour **11** et **12** respectivement. Les calculs théoriques confirment la présence d'interactions antiferromagnétiques au sein des dimères de nickel à basse température avec des valeurs de J comprises entre -6 et -12 cm^{-1} mais très probablement surestimées. Il y a donc un bon accord entre les données expérimentales et les calculs théoriques.

Dans ce chapitre nous avons rapportés six nouveaux composés basés sur des motifs à clusters hexacyanés $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$, $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se ; n = 3, 4) et des métaux de transition. La réaction entre les motifs à clusters et des ions Mn^{2+} ou Fe^{2+} conduit à des composés présentant des structures cristallines 2D similaires. Une comparaison des distances interatomiques au sein des différents composés, des mesures magnétiques et de luminescence ainsi que des calculs théoriques ont permis de démontrer que les composés $Cs_x[Mn^{II}_xMn^{III}_{1-x}][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S, Se) sont basés sur les motifs $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-}$ (VEC = 23) et que les atomes de manganèse présentent une valence mixte $Mn^{II/III}$ au sein des composés. La réaction entre les motifs à clusters et des ions Cd^{2+} conduit à une structure 3D compacte due à la configuration *cis* des molécules d'eau autour du Cd. Enfin, la réaction entre les motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) et des ions Ni^{2+} en milieu ammoniacal conduit à des composés présentant une structure cubique composée de deux réseaux primitifs interpénétrés et dans lesquels des dimères de nickel sont stabilisés par liaisons hydrogène. Des mesures magnétiques et des calculs théoriques ont permis de démontrer que l'ensemble des

Ni^{2+} présentaient un comportement paramagnétique entre 270 et 11 K et qu'en dessous de 11 K un couplage antiferromagnétique avait lieu entre les ions Ni^{2+} au sein des dimères.

REFERENCES

[1] H.J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorganic Chemistry.* **1977**, 16, 2704-2710.

[2] N.G. Naumov, A.V. Virovets, M.N. Sokolov, S.B. Artemkina, V.E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37.

[3] L.G. Beauvais, M.P. Shores, J.R. Long, *Chem. Mater.* 1998, 10, 3783-3786.

[4] M.P. Shores, L.G. Beauvais, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc*., **1999**, 121, 775-779.

[5] L.G. Beauvais, M.P. Shores, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122*, 2763-2772.

[6] M.V. Benett, M.P. Shores, L.G. Beauvais, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8022-8032.

[7] Y. Kim, S.-M. Park, W. Nam, S.-J. Kim, *Chem. Commun.*, **2001**, 1470-1471.

[8] Y.V. Mironov, O. Oeckler, A. Simon, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 11, 2751-2753.

[9] S.B. Artemkina, N.G. Naumov, A.V. Virovets, S.A. Gromilov, D. Fenske, V.E. Fedorov, *Inorg. Chem. Commun*., **2001**, 4, 423-426.

[10] Y.V. Mironov, V.E. Fedorov, I. Ijjaali, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6320-6323.

[11] Y. Kim, S.-M. Park, S.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 592-595.

[12] Y.V. Mironov, O.A. Efremova, D.Y. Naumov, W.S. Sheldrick, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 14, 2591-2595.

[13] K.A. Brylev, N.G. Naumov, G. Peris, R. Llusar and V.E. Fedorov, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3383-3387.

[14] K.A. Brylev, Y.V. Mironov, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4833-4838.

[15] K.A. Brylev, P. Sekar, N.G. Naumov, V.E. Fedorov, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2004**, 357, 728-732.

[16] N.G. Naumov, M.S. Tarasenko, A.V. Virovets, Y.Kim, S.-J. Kim, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 298–303.

[17] M.S. Tarasenko, N.G. Naumov, D.Yu. Naumov, S.-J. Kim, V.E. Fedorov, *Polyhedron*, **2008**, 27, 2357-2364.

[18] G.A. Melson, N.P. Crawford, B.J. Geddes, *Inorg. Chem*., **1970**, 9, 1123-1126.

[19] R.W. Brookes, R. L. Martin, *Aust. J. Chem*., **1974**, 27, 1569-1571.

[20] G. De Munno, W. Ventura, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Inorg. Chem*., **1998**, 37, 1458-1464.

[21] W.-W. Sun, A.-L. Cheng, Q.-X. Jia, E.-Q. Gao, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5471-5473.

[22] W.-W. Sun, Q. Yue, A.-L. Cheng, E.-Q. Gao, *CrystEngComm.*, **2008**, 10, 1384–1394.

[23] M.J. Prushan, D.M. Tomezsko, S. Lofland, M. Zeller, A.D. Hunter, *Inorganica Chimica Acta*, **2007**, 360, 2245–2254.

[24] W. Liu, X.X. Yang, H.H. Chen, Y.X. Huang, W. Schnelle, J. T. Zhao, *Solid State Sciences*, **2004**, 6, 1375–1380.

[25] P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1831–1835.

[26] A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, I.O. Ryush, M. Hasegawa, M.A. Kiskin, N.N. Efimov, K.A. Lyssenko, I.L. Eremenko, W. Linert, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2017**, 704–712.

[27] G.D. Stucky, *Acta Crystallographica B*, **1968**, 24, 330-337.

[28] J.A. Bertrand, T.D. Black, P.G. Eller, F.T. Helm, R. Mahmood, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2965-2970.

[29] H. Muhonen, *Inorg. Chem*., **1986**, 25, 4692-4698.

[30] M. Ardon, A. Bino, K. Michelsen, E. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc*., **1987**, 109, 5856-5858.

[31] P. Garge, R. Chikate, S. Padhye, J.-M. Savariault, P. de Loth, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem*., **1990**, 29, 3315-3320.

[32] P.A. Goodson, J. Glerup, D.J. Hodgson, K. Michelsen and U. Rychlewskal, *Inorg. Chem*., **1994**, 33, 359-366.

[33] N. Arulsamy, J. Glerup, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem*., **1994**, 33, 2066-2068.

[34] J. Tang, J.S. Costa, A. Golobic, B. Kozlevcar, A. Robertazzi, A.V. Vargiu, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem*., **2009**, 48, 5473-5479.

[35] A. Okazawa, T. Ishida, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 480, 198–202.

[36] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.

[37] M. Amela-Cortes, S. Cordier, N.G. Naumov, C. Meriadec, F. Artzner, Y. Molard, *J. Mater Chem. C.*, **2014**, 2, 9813-98232.

[38] S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul, C. Perrin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 219-226.

[39] M.V. Benett, M.P. Shores, L.G. Beauvais, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc*., **2001**, 123, 8022-8032

[40] D.G. Nocera, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*., **1984**, 106, 824

[41] A.W. Maverick, J.S. Nadjdzionek, D. MacKenzie, D.G Nocera, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc*., **1983**, 105, 1878

[42] M.N. Sokolov, M.A. Mihailov, E.V. Peresypkina, K.A. Brylev, N. Kitamura, V.P. Fedin, *Dalton Trans*., **2011**, 40, 6375

[43] K. Kirakci, P. Kubat, M. Dusek, K. Fejfarova, V. Sicha, J. Mosinger, K. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2012**, 19, 3107.

[44] S.S. Yaravoi, Y.V. Mironov, D.Y. Naumov, Y.V. Gatilov, S.G. Koslova, S.-J. Kim, V.E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2005**, 3945, 3949.

[45] Y.V. Mironov, K.A. Brylev, M.A. Shestopalov, S.S. Yarovoi, V.E. Fedorov, H. Spies, H.-J. Pietzsch, H. Stephan, G. Geipel, G. Bernhard, W. Kraus, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 1129-1134.

[46] A.W. Maverick, H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 1298.

[47] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Z. Kristallogr.* **2005,** 220, 567-570.

[48] J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996,** 77, 3865-3868.

[49] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2009,** 102, 073005.

[50] (a) D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C* **1977,** 10, 3107-3114 ; (b) S.G. Louie, S. Froyen, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1982,** 26, 1738-1742.

[51] B. Fontaine, *Thèse 2006REN1S135 - Rennes 1* ; 2006.

[52] Z. Lin, Z. Li, H. Zhang, *Crystal Growth & Design*, **2007**, 7, 589-591.

[53] D. Levin, S.L. Soled, J. Y. Ying, *Inorg. Chem*., **1996**, 35, 4191-4197.

[54] J. Pardo, M. Martinez-Ripoll, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst*., **1974**, B30, 37-40.

[55] A. Tenten, H. Jacobs, *Journal of Alloys and Compounds*, **1991**, 177, 193-217.

[56] M. Krott, X. Liu, B.P.T. Fokwa, M. Speldrich, H. Lueken, R. Dronskowski, *Inorg. Chem*., **2007**, 46, 2204-2207.

[57] L.S. Palatnik, V.M. Kosevich, L.V. Tyrina, *Fiz. Met.*, **1961**, 11, 229-235.

[58] S.R. Batten, R. Robson, *Angew.Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460-1494.

[59] E.V. Alexandrov, A.V. Virovets, V.A. Blatov, E.V. Peresypkina, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 12286-12319.

[60] L.G. Beauvais, M.P. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3783-3786.

[61] (a) S. Jin, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3448-3457 ; (b) A.V. Virovets, Y.M. Gayfulin, E.V. Peresypkina, Y.V. Mironov, N. G. Naumov, *Crystengcomm*, **2015**, 17, 1477-1482 ; (c) A.Y. Ledneva, A.V. Virovets, N. G. Naumov, *J. Struct. Chem.*, **2013**, 54, 815-819.

[62] K.A. Brylev, G. Pilet, N.G. Naumov, A. Perrin, V.E. Fedorov, *Eur.J. Inorg. Chem.*, **2005**, 461-466.

[63] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys*., **1910**, 19, 5-70

[64] O. Kahn, Molecular Magnetism, *VCH Publishers*, New York, **1993**.

[65] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22, 931.

[66] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde, E.J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, 99, 391.

[67] Amsterdam Density Functional (ADF) program, release 2016. SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com/

[68] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 890.

[69] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.

[70] E. van Lenthe, A.E. Ehlers, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 8943

[71] E. van Lenthe, E.J. Baerends, *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24, 1142.

[72] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652

[73] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785-789

[74] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.

[75] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101

[76] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theo. Chem. Acc.*, **2008**, 120, 215-241.

[77] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737-5743.

[78] H. Arora, J. Cano, F. lloret, R. Mukherjee, *Dalton trans.*, **2016**, *45*, 14174

[79] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers, New York, **1993**.

ANNEXES CHAPITRE IV

Tableau IV.a. Récapitulatif des données des affinements structuraux des composés **5** et **6**.

	[*trans*-$Mn(H_2O)_2$] $[Mo_6Br_8(CN)_6]$ (**5**)	[*trans*-$Fe(H_2O)_2$] $[Mo_6Br_8(CN)_6]$ (**6**)
Formule empirique	$C_6H_4MnMo_6Br_8N_6O_2$	$C_6H_4FeMo_6Br_8N_6O_2$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1461,94	1462,32
Taille du cristal (mm^3)	0,09 x 0,09 x 0,04	0,11 x 0,08 x 0,03
Couleur du cristal	orange	orange
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	*Imma* (n°74)	*Imma* (n°74)
a ; *b* ; *c* (Å)	19,5758(4) ; 10,4102(4) ; 13,7808(5)	19,473(4) ; 10,317(2) ; 13,749(3)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Volume ($Å^3$)	2808,4(2)	2762(1)
Z	4	4
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	3,448	3,508
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	14,42	14,73
F(000)	2604	5552
λ (Å)	0,71073	0,71073
T (K)	150	150
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,96 à 27,49	de 2,47 à 27,55
Nb de reflections collectées	13490	5410
Nb de reflections indépendantes	1749	1761
Nb de reflections observées [$I > 2\sigma(I)$]	1709	1412
Données / contraintes / parameters affinés	1749 / 0 / 80	1761 / 0 / 70
Goodness-of-fit sur les F^2	1,367	1,116
R_1 ; ωR_2	0,055 ; 0,127	0,179 ; 0,453
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,056 ; 0,128	0,153 ; 0,431
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	2,309 ; -2,091	7,22 ; -6,09

Tableau IV.b. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour les composés **5** et **6**.

Atom	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
5						
Mo1	8*i*	0,20052(6)	1/4	0,63444(9)	1,00	0,0104(3)
Mo2	16*j*	0,30751(5)	0,37651(9)	0,70034(6)	1,00	0,0148(2)
Br1	8*i*	0,31393(8)	1/4	0,53823(11)	1,00	0,0246(5)
Br2	16*j*	0,20186(7)	0,49917(11)	0,63655(9)	1,00	0,0261(3)
Br3	8*i*	0,08827(8)	1/4	0,7337(1)	1,00	0,0233(5)
Mn	4*e*	1/2	3/4	0,6355(3)	1,00	0,0184(9)
C1	8*i*	0,1404(9)	1/4	0,501(1)	1,00	0,020(4)
N1	8*i*	0,105(1)	1/4	0,433(1)	1,00	0,040(6)
C2	16*j*	0,3787(7)	0,526(1)	0,648(1)	1,00	0,044(4)
N2	16*j*	0,420(6)	0,599(1)	0,630(1)	1,00	0,044(4)
O1	4*e*	1/2	1/4	0,4707(15)	1,00	0,058(9)
O2	4*e*	1/2	1/4	0,799(2)	1,00	0,059(9)
6						
Mo1	8*i*	0,2000(2)	1/4	0,6350(3)	1,00	0,010(1)
Mo2	16*j*	0,3079(2)	0,3780(3)	0,7005(2)	1,00	0,0154(9)
Br1	8*i*	0,3140(3)	1/4	0,5382(4)	1,00	0,022(2)
Br2	16*j*	0,2016(2)	0,5000(4)	0,6365(3)	1,00	0,022(1)
Br3	8*i*	0,0877(3)	1/4	0,7332(4)	1,00	0,022(2)
Fe	4*e*	1/2	3/4	6376(10)	1,00	0,021(3)
C1	8*i*	0,139(2)	1/4	0,503(4)	1,00	0,010(9)
N1	8*i*	0,106(4)	1/4	0,432(5)	1,00	0,04(2)
C2	16*j*	0,380(2)	0,521(4)	0,648(3)	1,00	0,025(9)
N2	16*j*	0,421(2)	0,607(4)	0,631(3)	1,00	0,030(8)
O1	4*e*	1/2	3/4	0,476(6)	1,00	0,04(3)
O2	4*e*	1/2	3/4	0,790(6)	1,00	0,08(5)

Tableau IV.c. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans les structures des composés **5** et **6**.

5					
Mo1-Mo2	2,635(1)	Mo2-Br1	2,596(2)	Mo1-C1-N1	176,1(2)
Mo1-Mo2$^{\#1}$	2,635(1)	Mo2-Br2	2,585(2)	Mo2-C2-N2	172,8(1)
Mo1-Mo2$^{\#2,3}$	2,635(1) (×2)	Mo2-Br2$^{\#2}$	2,592(1)	Mn1-N2-C2	165,2(1)
Mo2-Mo2$^{\#1}$	2,634(1)	Mo2-Br3$^{\#2}$	2,593(2)		
Mo2-Mo2$^{\#2}$	2,635(1)	Mo2-C2	2,21(1)		
Mo1-Br1	2,586(2)				
Mo1-Br2	2,594(1)	Mn-N2	2,22(1)		
Mo1-Br2$^{\#1}$	2,594(1)	Mn-N2$^{\# 4,5,6}$	2,22(1) (×3)		
Mo1-Br3	2,588(2)	Mn-O1	2,27(2)		
Mo1-C1	2,20(2)	Mn-O2	2,25(3)		
6					
Mo1-Mo2	2,640(5)	Mo2-Br1	2,596(6)	Mo1-C1-N1	180(5)
Mo1-Mo2$^{\#1}$	2,640(5)	Mo2-Br2	2,578(5)	Mo2-C2-N2	171(4)
Mo1-Mo2$^{\# 2,3}$	2,624(5) (×2)	Mo2-Br2$^{\#2}$	2,577(5)	Fe-N2-C2	166(4)
Mo2-Mo2$^{\#1}$	2,641(4)	Mo2-Br3$^{\#2}$	2,590(6)		
Mo2-Mo2$^{\#2}$	2,634(5)	Mo2-C2	2,16(4)		
Mo1-Br1	2,588(7)				
Mo1-Br2	2,580(4)	Fe-N2	2,13(4)		
Mo1-Br2$^{\#1}$	2,580(4)	Fe-N2$^{\# 4,5,6}$	2,13(4) (×3)		
Mo1-Br3	2,570(7)	Fe-O1	2,22(8)		
Mo1-C1	2,17(2)	Fe-O2	2,10(8)		

Opérations de symétrie pour générer les atomes équivalents :

#1 : x,-y+1/2,z ; #2 : -x+1/2,y,-z+3/2 ; #3 : -x+1/2,-y+1/2,-z+3/2 ; #4 : -x+1,-y+3/2,z
#5 : -x+1, y, z ; #6 : x, 3/2-y, z

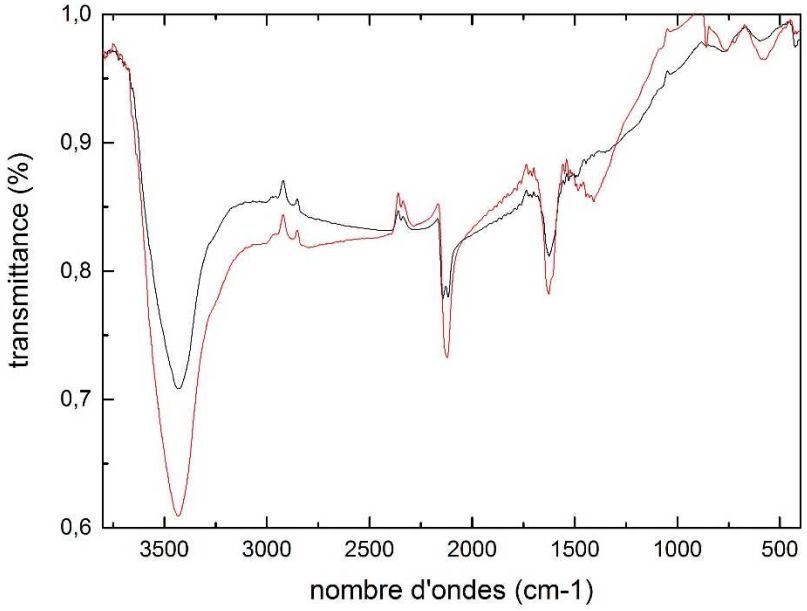


Figure IV.a. Spectres I.R. des composés **7** (noir) et **8** (rouge).

Tableau IV.d. Récapitulatif des données des affinements structuraux des composés **7** et **8**.

	[*cis*-$Cd(H_2O)_2$] [$Mo_6Br_6S_2(CN)_6$] (**7**)	[*cis*-$Cd(H_2O)_2$] [$Mo_6Br_6Se_2(CN)_6$] (**8**)
Formule empirique	$C_6H_{10}CdMo_6Br_6S_2N_6O_4$	$C_6H_{10}CdMo_6Br_6Se_2N_6O_4$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1461,82	1555,62
Taille du cristal (mm^3)	0,05 x 0,04 x 0,02	0,12 x 0,11 x 0,08
Couleur du cristal	orange	orange
Système cristallin	Trigonal	Trigonal
Groupe d'espace	$P3_121$ (n°152)	$P3_121$ (n°152)
a ; *b* ; *c* (Å)	13,2013(6) ; 13,2013(6) ; 14,1296(6)	13,2807(5) ; 13,2807(5) ; 14,1753(6)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Volume ($Å^3$)	2132,5(2)	2165,2(2)
Z	3	3
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	3,391	3,556
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	11,896	14,093
F(000)	1956	2064
λ (Å)	0,71073	0,71073
T (K)	150	150
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,29 à 27,47	de 2,28 à 27,52

Nb de reflections collectées	8908	8186
Nb de reflections indépendantes	3250	3283
Nb de reflections observées [I > 2σ(I)]	2238	2963
Données / contraintes / parameters affinés	3250 / 1 / 131	3283 / 2 / 130
Goodness-of-fit sur les F^2	1,072	1,062
R_1 ; ωR_2	0,058 ; 0,127	0,051 ; 0,117
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,088 ; 0,135	0,057 ; 0,121
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	1,560 ; -1,676	1,773 ; -1,236

Tableau IV.e. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour les composés **7** et **8**.

Atom	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
7						
Mo1	3*b*	0,4946(2)	0,4946(2)	1/2	1,0	0,0335(7)
Mo2	6*c*	0,3763(2)	0,3321(2)	0,6265(1)	1,0	0,0290(5)
Mo3	3*b*	0,2135(2)	0,2135(2)	1/2	1,0	0,0291(6)
Mo4	6*c*	0,2754(1)	0,4319(2)	0,5358(1)	1,0	0,0244(5)
Br1	6*c*	0,4362(2)	0,5471(2)	0,6594(2)	0,75	0,0404(9)
S1	6*c*	0,4362(2)	0,5471(2)	0,6594(2)	0,25	0,0404(9)
Br2	6*c*	0,1602(2)	0,2703(2)	0,6605(2)	0,75	0,0368(8)
S2	6*c*	0,1602(2)	0,2703(2)	0,6605(2)	0,25	0,0368(8)
Br3	6*c*	0,1158(2)	0,3124(3)	0,4103(2)	0,75	0,0382(9)
S3	6*c*	0,1158(2)	0,3124(3)	0,4103(2)	0,25	0,0382(9)
Br4	6*c*	0,3945(3)	0,5926(2)	0,4109(2)	0,75	0,0438(9)
S4	6*c*	0,3945(3)	0,5926(2)	0,4109(2)	0,25	0,0438(9)
C1	3*b*	0,658(8)	0,658(8)	1/2	1,0	0,18(1)
N1	3*b*	0,748(6)	0,748(6)	1/2	1,0	0,18(1)

C2	6*c*	-0,086(2)	0,595(3)	0,442(1)	1,0	0,060(9)
N2	6*c*	-0,091(2)	0,587(3)	0,523(2)	1,0	0,081(9)
C3	3*b*	0,065(5)	0,065(5)	1/2	1,0	0,18(1)
N3	3*b*	-0,022(5)	-0,022(5)	1/2	1,0	0,18(1)
C4	6*c*	0,180(2)	0,520(2)	0,582(1)	1,0	0,045(8)
N4	6*c*	0,126(2)	0,564(3)	0,606(1)	1,0	0,045(7)
Cd1	3*a*	0	0,6152(1)	2/3	1,0	0,0300(6)
O1	6*c*	0,123(2)	0,807(2)	0,613(2)	1,0	0,11(1)
O2	6*c*	0,310(1)	0,850(2)	0,503(1)	1,0	0,074(8)
8						
Mo1	3*b*	0,4938(2)	0,4938(2)	1/2	1,0	0,0341(5)
Mo2	6*c*	0,3758(1)	0,3316(2)	0,62665(9)	1,0	0,0282(4)
Mo3	3*b*	0,2134(2)	0,2134(2)	1/2	1,0	0,0283(5)
Mo4	6*c*	0,2751(1)	0,4313(1)	0,53613(9)	1,0	0,0249(4)
Br1	6*c*	0,4357(2)	0,5461(2)	0,6600(1)	0,75	0,0433(6)
Se1	6*c*	0,4357(2)	0,5461(2)	0,6600(1)	0,25	0,0433(6)
Br2	6*c*	0,1606(2)	0,2701(2)	0,6607(1)	0,75	0,0387(6)
Se2	6*c*	0,1606(2)	0,2701(2)	0,6607(1)	0,25	0,0387(6)
Br3	6*c*	0,1166(2)	0,3126(2)	0,4103(1)	0,75	0,0447(7)
Se3	6*c*	0,1166(2)	0,3126(2)	0,4103(1)	0,25	0,0447(7)
Br4	6*c*	0,3932(2)	0,5907(2)	0,4111(2)	0,75	0,0508(8)
Se4	6*c*	0,3932(2)	0,5907(2)	0,4111(2)	0,25	0,0508(8)
C1	3*b*	0,659(2)	0,659(2)	1/2	1,0	0,18(1)
N1	3*b*	0,745(3)	0,745(3)	1/2	1,0	0,18(1)
C2	6*c*	-0,088(2)	0,599(3)	0,445(1)	1,0	0,058(8)
N2	6*c*	-0,094(2)	0,584(2)	0,524(1)	1,0	0,070(8)
C3	3*b*	0,051(2)	0,051(2)	1/2	1,0	0,18(1)
N3	3*b*	-0,036(2)	-0,036(2)	1/2	1,0	0,18(1)
C4	6*c*	0,183(2)	0,521(2)	0,581(1)	1,0	0,048(8)
N4	6*c*	0,127(2)	0,563(2)	0,608(1)	1,0	0,052(7)
Cd1	3*a*	0	0,6132(1)	2/3	1,0	0,0318(5)
O1	6*c*	0,124(2)	0,805(2)	0,615(2)	1,0	0,10(1)
O2	6*c*	0,311(1)	0,840(1)	0,5025(8)	1,0	0,045(5)

Tableau IV.f. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans les structures des composés **7** et **8**.

7					
Mo1-Mo2	2,625(1)	Mo3-L2	2,594(3)	Mo1-C1-N1	180(9)
Mo1-Mo2$^{\#2}$	2,625(1)	Mo3-L2$^{\#2}$	2,594(3)	Mo2$^{\#4}$-C2-N2	170(3)
Mo1-Mo4	2,631(3)	Mo3-L3	2,581(4)	Mo3-C3-N3	180(7)
Mo1-Mo4$^{\#2}$	2,631(3)	Mo3-L3$^{\#2}$	2,581(4)	Mo4-C4-N4	178(2)
Mo2-Mo3	2,626(3)	Mo3-C3	1,96(3)	Cd1-N2-C2	150(2)
Mo2-Mo4	2,628(3)	Mo4-L1	2,577(3)	Cd1-N4-C4	169(2)
Mo2-Mo4$^{\#2}$	2,628(3)				
Mo3-Mo4	2,622(3)	Mo4-L2	2,594(3)		
Mo3-Mo4$^{\#2}$	2,622(3)	Mo4-L3	2,598(4)		
Mo1-L1	2,585(3)	Mo4-L4	2,598(3)		
Mo1-L1$^{\#2}$	2,585(3)	Mo4-C4	2,20(3)		
Mo1-L4	2,591(4)	Cd1-O1	2,35(2)		
Mo1-L4$^{\#2}$	2,591(4)	Cd1-O1$^{\#1}$	2,35(2)		
Mo1-C1	2,16(10)	Cd1-N2	2,30(2)		
Mo2-L1	2,580(3)	Cd1-N2$^{\#1}$	2,30(2)		
Mo2-L2	2,590(4)	Cd1-N4	2,26(2)		
Mo2-L3$^{\#2}$	2,593(3)	Cd1-N4$^{\#1}$	2,26(2)		
Mo2-L4$^{\#2}$	2,600(4)				
Mo2-C2$^{\#3}$	2,16(2)				
8					
Mo1-Mo2	2,635(2)	Mo3-L2	2,603(2)	Mo1-C1-N1	180(3)
Mo1-Mo2$^{\#2}$	2,635(2)	Mo3-L2$^{\#2}$	2,603(2)	Mo2$^{\#4}$-C2-N2	168(2)
Mo1-Mo4	2,642(3)	Mo3-L3	2,588(3)	Mo3-C3-N3	180(2)
Mo1-Mo4$^{\#2}$	2,642(2)	Mo3-L3$^{\#2}$	2,588(3)	Mo4-C4-N4	176(2)
Mo2-Mo3	2,638(2)	Mo3-C3	2,16(3)	Cd1-N2-C2	150(2)
Mo2-Mo4	2,638(3)	Mo4-L1	2,590(3)	Cd1-N4-C4	170(2)
Mo2-Mo4$^{\#2}$	2,643(2)	Mo4-L2	2,600(3)		
Mo3-Mo4	2,634(2)	Mo4-L3	2,603(3)		
Mo3-Mo4$^{\#2}$	2,634(3)	Mo4-L4	2,601(3)		
Mo1-L1	2,600(3)	Mo4-C4	2,19(3)		
Mo1-L1$^{\#2}$	2,600(3)	Cd1-O1	2,35(2)		
Mo1-L4	2,598(3)	Cd1-O1$^{\#1}$	2,35(3)		
Mo1-L4$^{\#2}$	2,598(3)	Cd1-N2	2,31(2)		
Mo1-C1	2,19(3)	Cd1-N2$^{\#1}$	2,31(2)		
Mo2-L1	2,589(3)	Cd1-N4	2,26(3)		
Mo2-L2	2,595(3)	Cd1-N4$^{\#1}$	2,26(3)		
Mo2-L3$^{\#2}$	2,596(3)				
Mo2-L4$^{\#2}$	2,601(3)				
Mo2-C2$^{\#3}$	2,21(2)				

Opérations de symétrie pour générer les atomes équivalents :

#1: -x, -x+y, -z+4/3 ; #2 : y, x, -z+1 ; #3 : -y+1, x-y+1, z+1/3 ; #4 : -x+y, -x+1, z-1/3.

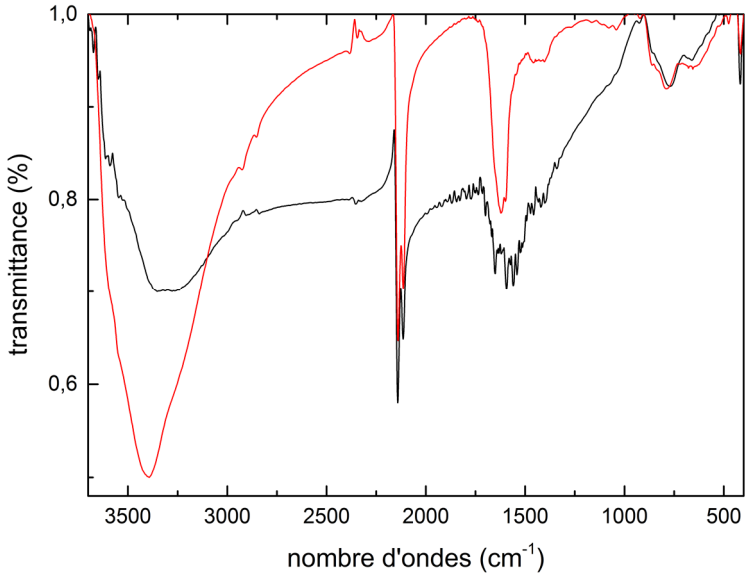


Figure IV.b. Spectres I.R. des composés **9** (noir) et **10** (rouge).

Tableau IV.g. Récapitulatif des données des affinements structuraux des composés **9** et **10**.

	$Cs_{0,68}$[trans-($Mn^{+II}_{0,68}Mn^{+III}_{0,32}$)($H_2O$)$_2$][$Mo_6Br_6S_2(CN)_6$] (**9**)	$Cs_{0,82}$[trans-($Mn^{+II}_{0,82}Mn^{+III}_{0,18}$)($H_2O$)$_2$][$Mo_6Br_6S_2(CN)_6$] (**10**)
Formule empirique	$Cs_{0,68}Mn^{+II}_{0,68}Mn^{+III}_{0,32}$ $C_6H_4Mo_6Br_6S_2N_6O_2$	$Cs_{0,82}Mn^{+II}_{0,82}Mn^{+III}_{0,18}$ $C_6H_4Mo_6Br_6Se_2N_6O_2$
Masse molaire (g.mol^{-1})	1456,022	1568,76
Taille du cristal (mm^3)	0,20 x 0,14 x 0,08	0,20 x 0,15 x 0,05
Couleur du cristal	rouge	rouge
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	*Imma* (n°74)	*Imma* (n°74)
a ; b ; c (Å)	19,5490(8) ; 10,3084(4) ; 13,7398(5)	19,616(1) ; 10,2909(7) ; 13,8615(8)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Volume (Å^3)	2768,8(2)	2798,2(3)
Z	4	4
Densité calculée (g.cm^{-3})	3,483	3,714
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	12,770	15,272
F(000)	2600	2776
λ (Å)	0,71073	0,71073
T (K)	150	298
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 3,46 à 40,35	de 2,46 à 27,51

Nb de reflections collectées	15682	4299
Nb de reflections indépendantes	4642	1742
Nb de reflections observées [I > 2σ(I)]	3353	1274
Données / contraintes / parameters affinés	4642 / 0 / 88	1742 / 0 / 85
Goodness-of-fit sur les F^2	1,052	1,015
R_1 ; ωR_2	0,038 ; 0,104	0,030 ; 0,065
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,064 ; 0,112	0,050 ; 0,070
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	3,638 ; -2,197	1,694 ; -1,386

Tableau IV.h. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour les composés **9** et **10**.

Atom	Site	x	y	z	Occ.	U(eq)
9						
Mo1	8*i*	0,30244(2)	3/4	0,63651(3)	1,0	0,0102(1)
Mo2	16*j*	0,30696(2)	0,62257(2)	0,80194(2)	1,0	0,0114(1)
Br1	8*i*	0,41123(3)	3/4	0,74095(5)	0,5	0,0159(2)
S1	8*i*	0,41123(3)	3/4	0,74095(5)	0,5	0,0159(2)
Br2	16*j*	0,30045(2)	0,49724(3)	0,63801(3)	0,83	0,0158(1)
S2	16*j*	0,30045(2)	0,49724(3)	0,63801(3)	0,17	0,0158(1)
Br3	8*i*	0,19028(3)	3/4	0,53507(4)	0,83	0,0148(1)
S3	8*i*	0,19028(3)	3/4	0,53507(4)	0,17	0,0148(1)
Mn	4*e*	1/2	1/4	0,87747(7)	1,0	0,0124(2)
C1	8*i*	0,3686(3)	3/4	0,5076(4)	1,0	0,019(1)
N1	8*i*	0,4073(3)	3/4	0,4427(4)	1,0	0,032(1)
C2	16*j*	0,3788(2)	0,4749(4)	0,8554(3)	1,0	0,025(1)
N2	16*j*	0,4206(2)	0,3999(4)	0,8754(3)	1,0	0,032(1)
O1	4*e*	1/2	1/4	0,7151(5)	1,0	0,052(3)
O2	4*e*	1/2	0,287(1)	1,0384(6)	1,0	0,041(4)
Cs1	8*h*	1/2	1,0152(1)	0,4275(1)	0,337	0,0429(4)
10						
Mo1	8*i*	0,30167(3)	3/4	0,63643(5)	1,0	0,0170(2)

Mo2	16*j*	0,30704(2)	0,62183(5)	0,80109(3)	1,0	0,0180(2)
Br1	16*j*	0,41143(3)	3/4	0,73925(6)	0,75	0,0289(3)
Se1	16*j*	0,41143(3)	3/4	0,73925(6)	0,25	0,0289(3)
Br2	8*i*	0,29971(3)	0,49657(6)	0,63816(5)	0,75	0,0288(2)
Se2	8*i*	0,29971(3)	0,49657(6)	0,63816(5)	0,25	0,0288(2)
Br3	8*i*	0,18944(4)	3/4	0,53715(6)	0,75	0,0278(3)
Se3	8*i*	0,18944(4)	3/4	0,53715(6)	0,25	0,0278(3)
Mn	4*e*	1/2	1/4	0,87469(12)	1,0	0,0183(5)
C1	16*j*	0,3676(4)	3/4	0,5089(6)	1,0	0,033(3)
N1	16*j*	0,4070(4)	3/4	0,4459(6)	1,0	0,054(3)
C2	8*i*	0,3785(3)	0,4738(6)	0,8543(5)	1,0	0,036(2)
N2	8*i*	0,4208(2)	0,3998(5)	0,8740(4)	1,0	0,043(2)
O1	4*e*	1/2	1/4	0,7114(6)	1,0	0,062(4)
O2	4*e*	1/2	1/4	1,0349(6)	1,0	0,094(6)
Cs1	8*h*	1/2	1,0104(2)	0,43955(19)	0,408	0,0879(8)

Tableau IV.i. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans les structures des composés **9** et **10**.

9					
Mo1-Mo2	2,6267(5)	Mo2-L1	2,5657(6)	Mo1-C1-N1	175,8(5)
Mo1-Mo2$^{\#1}$	2,6267(5)	Mo2-L2$^{\#2}$	2,5998(5)	Mo2-C2-N2	173,1(4)
Mo1-Mo2$^{\#2,3}$	2,6485(5) (×2)	Mo2-L2	2,5997(5)	Mn1-N2-C2	166,9(4)
Mo2-Mo2$^{\#1}$	2,6272(3)	Mo2-L3$^{\#2}$	2,5968(6)		
Mo2-Mo2$^{\#2}$	2,6451(5)	Mo2-C2	2,198(4)		
Mo1-L1	2,5656(7)	Mn1-N2	2,191(4)		
Mo1-L2	2,6059(3)	Mn1-N2$^{\#4,5,6}$	2,191(4) (×3)		
Mo1-L2$^{\#1}$	2,6059(3)	Mn1-O1	2,231(7)		
Mo1-L3	2,5981(7)	Mn1-O2	2,244(8)		
Mo1-C1	2,193(6)	Mn1-O2$^{\#6}$	2,244(8)		
10					
Mo1-Mo2	2,6382(8)	Mo2-L1	2,5822(7)	Mo1-C1-N1	174,7(7)
Mo1-Mo2$^{\#1}$	2,6382(8)	Mo2-L2$^{\#2}$	2,5992(8)	Mo2-C2-N2	172,4(5)
Mo1-Mo2$^{\#2,3}$	2,6528(7) (×2)	Mo2-L2	2,6044(8)	Mn1-N2-C2	166,4(6)
Mo2-Mo2$^{\#1}$	2,6380(7)	Mo2-L3$^{\#2}$	2,6023(9)		
Mo2-Mo2$^{\#2}$	2,6484(6)	Mo2-C2	2,198(6)		
Mo1-L1	2,5821(9)	Mn1-N2	2,189(5)		
Mo1-L2	2,6084(6)	Mn1-N2$^{\#4,5,6}$	2,189(5) (×3)		
Mo1-L2$^{\#1}$	2,6084(6)	Mn1-O1	2,263(8)		
Mo1-L3	2,596(1)	Mn1-O2	2,221(8)		
Mo1-C1	2,190(8)				

Opérations de symétrie pour générer les atomes équivalents :

#1: x, -y+3/2, z ; #2 : -x+1/2, y, -z+3/2 ; #3 : -x+1/2, -y+3/2, -z+3/2 ; #4 : x, -y+1/2, z;
#5 : -x+1, y, z ; #6 : -x+1, -y+1/2, z.

Tableau IV.j. Récapitulatif des données des affinements structuraux des composés **11** et **12**.

	$[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$ $[Mo_6Br_6S_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (**11**)	$[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$ $[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (**12**)
Formule empirique	$Ni_6Mo_{18}Br_{18}S_6C_{18}N_{50}O_{12}H_{120}$	$Ni_6Mo_{18}Br_{18}Se_6C_{18}N_{50}O_{12}H_{120}$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	4939,56	5220,96
Taille du cristal (mm^3)	0,21 x 0,20 x 0,04	0,40 x 0,25 x 0,24
Couleur du cristal	rouge	rouge
Système cristallin	cubique	cubique
Groupe d'espace	*Im*-3*m* (n°221)	*Im*-3*m* (n°221)
a ; *b* ; *c* (Å)	18,147(1)	18,188(1)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Volume ($Å^3$)	5976(1)	6016(2)
Z	2	2
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	2,678	2,815
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	8,909	10,560
F(000)	4408	4624
λ (Å)	0,71073	0,71073
T (K)	298	298
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,25 à 24,257	de 2,743 à 30.631
Nb de reflections collectées	9270	11018
Nb de reflections indépendantes	512	906
Nb de reflections observées [I > 2σ(I)]	433	577
Données / contraintes / parameters affinés	512 / 1 / 47	906 / 1 / 47
Goodness-of-fit sur les F^2	1,151	1,065
R_1 ; ωR_2	0,0701 ; 0,1847	0,0542 ; 0,1348
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,0803 ; 0,2000	0,0991 ; 0,1594
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	2,501 ; -1,144	1,978 ; -0,928

Tableau IV.k. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour les composés **11** et **12**.

11						
Atome	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
Mo1	24*h*	0,4273(1)	0,4273(1)	0	1	0,047(1)
Mo2	12*e*	½	½	0,1022(2)	1	0,055(1)
Br1	48*j*	½	0,3566(1)	-0,0999(2)	0,75	0,077(1)
S1	48*j*	½	0,3566(1)	-0,0999(2)	0,25	0,077(1)
C1	24*h*	0,3422(7)	0,3422(7)	0	1	0,080(6)
N1	24*h*	0,2981(7)	0,2981(7)	0	1	0,121(9)
C2	12*e*	½	½	0,226(3)	1	0,12(1)
N2	12*e*	½	½	0,283(2)	1	0,6(2)
N3	48*k*	0,292(1)	0,1735(7)	0,1735(7)	1	0,143(7)
N4	16*f*	0,4177(8)	0,4177(8)	0,4177(8)	1	0,28(3)
O1	24*h*	0,194(1)	0,194(1)	0	1	0,30(2)
Ni1	8*c*	¼	¼	¼	1	0,081(1)
Ni2	12*e*	½	½	0,413(1)	0,33	0,146(7)
12						
Atome	Site	*x*	*y*	*z*	Occ.	U(eq)
Mo1	24*h*	0,4273(1)	0,4273(1)	0	1	0,047(1)
Mo2	12*e*	½	½	0,1023(2)	1	0,054(1)
Br1	48*j*	½	0,3560(1)	-0,0991(2)	0,75	0,077(1)
Se1	48*j*	½	0,3560(1)	-0,0991(2)	0,25	0,077(1)
C1	24*h*	0,340(1)	0,340(1)	0	1	0,11(1)
N1	24*h*	0,298(1)	0,298(1)	0	1	0,15(2)
C2	12*e*	½	½	0,231(4)	1	0,12(2)
N2	12*e*	½	½	0,278(5)	1	0,27(4)
N3	48*k*	0,294(2)	0,176(1)	0,176(1)	1	0,15(1)
N4	16*f*	0,4180(8)	0,4180(8)	0,4180(8)	1	0,32(6)
O1	24*h*	0,197(2)	0,197(2)	0	1	0,6(1)
Ni1	8*c*	¼	¼	¼	1	0,098(3)
Ni2	12*e*	½	½	0,413(2)	0,33	0,17(1)

Tableau IV.l. Distances inter-atomiques (en Å) et angles de liaisons (°) dans les structures des composés **11** et **12**.

11			
Mo1-Mo1$^{\#1}$	2,637(3)	C2-N2	1,09(2)
Mo1-Mo2$^{\#2}$	2,629(3)	Ni1-N3	2,08(3)
Mo1-Br1/S1$^{\#3,4,5}$	2,577(2)	Ni-Ni	3,1696(2)
Mo2-Br1/S1$^{\#1,4,6}$	2,615(3)	N1-C1-Mo1	180(3)
Mo1-C1	2,22(3)	N2-C2-Mo2	180(3)
Mo2-C2	2,19(6)	C2-N2-Ni2	180,00(1)
C1-N1	1,11(4)		
12			
Mo1-Mo1$^{\#1}$	2,643(2)	C2-N2	1,16(2)
Mo1-Mo2$^{\#2}$	2,632(2)	Ni1-N3	2,12(2)
Mo1-Br1/Se1$^{\#3,4,5}$	2,587(1)	Ni-Ni	3,1485(1)
Mo2-Br1/Se1$^{\#1,4,6}$	2,608(2)	N1-C1-Mo1	180(1)
Mo1-C1	2,19(2)	N2-C2-Mo2	180,0(1)
Mo2-C2	2,14(4)	C2-N2-Ni2	180,0(1)
C1-N1	1,15(2)		

Opérations de symétrie pour générer les atomes équivalents :

#1 : x, y, -z+1 #2 : -x+1, y, -z+1 #3 : z, -y, x #4 : z, y, -x+1 #5 : -x+1, -y, z
#6 : -z+1, y, -x+1

CHAPITRE V

MATERIAUX A CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE MOLYBDENE : MISE EN EVIDENCE DE PROPRIETES DE PHOTOLUMINESCENCE ET DE CONDUCTION PROTONIQUE

Les conducteurs protoniques sont des matériaux clés pour le développement de systèmes utiles dans la conversion et le stockage énergétique, l'affichage électro chromique ou pour les super condensateurs [1]. De nombreux composés à l'état solide sont conducteurs protoniques et il existe plusieurs façons de les classer en considérant, soit leur composition chimique, soit leur mécanisme de conduction ou encore leur mise en forme [2]. Par exemple, les hydrates peuvent être classés en deux catégories : les hydrates de particules et les hydrates de structure [3]. Dans les premiers, la conduction protonique s'effectue à la surface des particules tandis que dans les hydrates de structure, la conduction protonique apparait dans ou à travers les particules. Récemment, Zhang *et al*. ont classé, à partir des caractéristiques structurales, des matériaux cristallins poreux présentant de la conduction protonique, en quatre familles : Les MOFs (du terme anglais Metal Organic Frameworks), les polymères de coordination, les polyoxométalates et les COFs (pour Covalent Organic Frameworks) [4]. L'avantage des MOFs et des polymères de coordination comparés aux autres composés solides inorganiques ou hybrides est qu'il est possible d'associer, au sein d'un même matériau, plusieurs propriétés en incorporant des briques moléculaires complémentaires par chimie douce en solution [5-7]. En effet, le MIL-101 est un matériau multifonctionnel qui combine différentes propriétés telles que le stockage de gaz [8] ou la catalyse [9]. L'intégration de motifs à clusters octaédriques de molybdène au sein du MIL-101 permet d'améliorer sa capacité de stockage de dihydrogène [10], de lui conférer des propriétés de nanosupport photoactif très utile pour des applications biologiques et médicales [11] tandis que l'intégration d'acide phosphorique lui confère des propriétés de conductivité protonique [12]. Les propriétés intrinsèques des briques moléculaires, leur architecture cristalline ainsi que les fonctionnalités des entités intégrées, sont la clé de voûte des propriétés macroscopiques du matériau final.

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les composés à clusters basés sur les motifs $[Mo_6S^i_8S^a_6]$ sont connectés entre eux par des ponts de type S^{i-a}/S^{a-i} et forment des structures polymériques. Des composés présentant ce type de structures peuvent jouer le rôle d'hôtes pour des contre-cations qui peuvent être intercalés et désintercalés de façon réversible. En effet, les phases de Chevrel de type $A_x[Mo_6S^i_2S^{i-a}_{6/2}S^{a-i}_{6/2}]$ (A = Mg^{2+}, Ca^{2+} et Al^{3+}) ont largement été étudiées en tant que matériaux de cathodes et plus particulièrement en tant que cathode pour la recharge rapide de batteries au magnésium [13-15]. Au-delà des propriétés d'intercalation, la délocalisation des électrons autour du cluster conduit à des propriétés de transport et à des comportements supraconducteurs dans certains cas [16]. A l'état solide, il s'avère que les composés moléculaires sont obtenus en remplaçant les ligands chalcogènes par des halogènes formant ainsi des sels inorganiques de type $A_x[Mo_6X^i_8X^a_6]$ dans lesquels les motifs

$[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ interagissent avec des contre-cations par interactions coulombiennes [17]. La série de composés $Cs_2Mo_6X_8X_6$ (X = Cl, Br, I) est bien connue pour ses propriétés de phosphorescence dans le proche infra-rouge sous excitation dans le visible [18]. La fonctionnalisation des motifs $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ peut être réalisée en solution en échangent des ligands apicaux par des ligands inorganiques ou organiques. Cela facilite l'intégration des motifs $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ aussi bien au sein de matériaux organiques qu'inorganiques [19-21].

Dans ce chapitre, nous allons démontrer que l'hydrolyse contrôlée des composés $Cs_4[Mo_6Br^i_6S^i_2Br^a_6]$ et $Cs_2[Mo_6X^i_8X^a_6]$ (X = Cl et Br) mène respectivement à la formation du nouveau composé $(H)_4[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]$-$12H_2O$ et aux composés $(H)_2[Mo_6X^i_8(OH)^a_6]$-$12H_2O$ (X = Cl, Br) initialement formulés par Brosset comme étant $[Mo_6X^i_8(OH)^a_4(H_2O)^a_2]$-$12H_2O$ [22-24]. Nous allons également démontrer, par une approche théorique et expérimentale, que ces trois composés présentent des propriétés de conduction protonique selon un mécanisme de type Grotthuss que nous décrirons précisément par la suite. Enfin, les propriétés de phosphorescence des trois composés seront présentées.

I. SYNTHESE ET DESCRIPTION STRUCTURALE DES MATERIAUX

1- Synthèse et caractérisations des composés $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (13) et $(H)_2[Mo_6X_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (X = Br (14), Cl (15))

*a. $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (**13**)*

100 mg du composé $Cs_4[Mo_6Br_{12}S_2]$ sont introduits dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée. Quelques gouttes d'une solution de NaOH à 1M sont ajoutées à la solution de cluster afin d'atteindre un pH environ égal à 12. La solution est ensuite chauffée à 75°C et agitée magnétiquement jusqu'à dissolution complète du composé à clusters. L'agitation est ensuite stoppée, la solution est filtrée pour éliminer les impuretés qui ne sont pas solubles et est alors laissée à température ambiante jusqu'à cristallisation complète du composé **13** (environ 24h). Le surnageant est retiré et les cristaux sont ensuite lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer le CsBr formé. 30 mg du composé **13** sont ainsi récupérés ce qui signifie que le rendement de la synthèse est de 41%. L'analyse EDS de la phase $(H_4)[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Mo / Br / S = 41 / 44 / 15. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 42,9 / 42,9 / 14,2. Cette analyse indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues notamment le rapport Br / S qui est proche de trois.

*b. $(H_2)[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**)*

100 mg du composé $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ sont introduits dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée. Quelques gouttes d'une solution d'ammoniaque à 25% sont ajoutées à la solution de cluster afin d'atteindre un pH environ égal à 12. La solution est ensuite chauffée à 75°C et agitée magnétiquement jusqu'à dissolution complète du composé à clusters. L'agitation est ensuite stoppée et la solution est laissée à chauffer jusqu'à cristallisation complète du composé **14** (environ 2h). Le surnageant est retiré et les cristaux sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer le CsBr formé. L'analyse EDS sur la phase $(H_2)[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Mo / Br = 42 / 58. Les

pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 40 / 60. Cette analyse indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues.

c. *$(H_2)[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**15**)*

100 mg du composé $Cs_2[Mo_6Cl_{14}]$ sont introduits dans un bécher contenant 8 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'ammoniaque à 25% (pH ≈ 12). L'hydrolyse a lieu immédiatement et le composé **15** précipite instantanément. Le surnageant est retiré et la poudre microcristalline est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer le CsCl formé. L'analyse EDS sur la phase $(H_2)[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ révèle la composition chimique en pourcentage atomique suivante : Mo / Cl = 41 / 59. Les pourcentages atomiques calculés pour cette phase sont : 40 / 60. Cette analyse indique que les stœchiométries calculées sont en bon accord avec les stœchiométries attendues.

Des analyses spectroscopiques infra-rouge ont été réalisées sur les trois composés et les spectres sont présentés sur la Figure V.11a. Les différentes bandes de vibration seront discutées par la suite.

2- Description structurale des composés

a. *Détermination et affinement structural du composé **13***

Les conditions d'enregistrement des taches de diffraction et les résultats de l'affinement structural sont présentés dans le tableau V.a (annexe). Les positions atomiques, les occupations statistiques de chaque position cristallographique ainsi que les facteurs de déplacements atomique isotropes équivalents sont rassemblés dans le tableau V.b (annexe). Les distances inter-atomiques pertinentes sont présentées dans le tableau V.1.

Un premier test préliminaire (E-Statistics et Space Group de la plateforme WinGX [25]) indique d'une part que le composé cristallise dans un groupe d'espace centrosymétrique avec 92% de probabilité et d'autre part, que son groupe de Laue est -3*m*1.

Les méthodes directes ont permis de trouver une solution dans le groupe d'espace *R*-3*m* en accord avec les extinctions systématiques, et de localiser l'ensemble des atomes présents dans la maille. Les molécules d'eau de cristallisation (O2) occupent pleinement une position générale de Wyckoff 36*i*. Les atomes Mo1 et O1 appartenant aux motifs à clusters occupent pleinement des positions particulières de Wyckoff 18*h*. Les positions inner du cluster présentent un désordre statistique Br / S (75 / 25) et correspondent à des positions particulières de Wyckoff 18*h* (Br1 / S1 = L1) et 6*c* (Br2 / S2 = L2). Les facteurs de déplacements atomiques de tous les atomes de cette structure ont été affinés selon un modèle anisotrope. La qualité des données de diffraction des rayons X sur monocristal n'a pas permis de localiser les atomes d'hydrogène.

La formulation chimique déduite de l'affinement structural est la suivante : $(H_4)[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ et est en bon accord avec l'analyse EDS.

b. Description de la structure

Le composé **13** cristallise dans le groupe d'espace *R*-3*m* (n° 166) avec les paramètres de maille affinés $a = b = 15{,}220(2)$ Å, $c = 11{,}130(1)$ Å et $V = 2233{,}0(5)$ Å^3 avec Z = 3. La structure du composé est basée sur le motif anionique à cluster octaédrique de formule $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ représentée sur la Figure V.1. **14** and **15** sont isostructuraux à **13** mais les positions correspondant à L1 et L2 dans **13** sont totalement occupées par du brome et du chlore dans **14** et **15**, respectivement. Les paramètres de maille de **14** et **15** sont $a = b = 15.2455(8)$ Å, $c = 11.1440(8)$ Å, $V = 2243.1(3)$ Å^3 et $a = b = 15.15$ Å, $c = 11.02$ Å, $V = 2190.47$ Å^3, respectivement [22, 26]. Les paramètres de maille des composés **13** et **14** sont comparables, ce qui démontre le faible effet des atomes de soufre sur ces paramètres. A contrario, la structure du composé **15** est plus compacte. Les longueurs de liaisons interatomiques sont listées dans le Tableau V.1. Nous pouvons remarquer que les distances Mo-Mo sont similaires dans les trois composés. Les distances Mo-L sont similaires dans **13** et **14** illustrant le faible impact de la distribution statistique des deux atomes de soufres sur les longueurs de liaisons alors qu'elles sont significativement plus courtes dans **15**. Il existe une relation entre la distance Mo-O1 et la nature du ligand en position inner à savoir que plus la liaison Mo-L est ionique plus la distance Mo-O est longue. Quant aux distances entre les atomes d'oxygène, les distances O1-O1 sont plus courtes dans **13** que dans **14** et **15** tandis que les distances O1-O2 et O2-O2 sont plus courtes dans **15**. Ce dernier possède des paramètres de mailles plus petits que les deux autres

composés car les distances O1-O2 et O2-O2 y sont plus courtes, il présente donc un réseau de molécules d'eau plus compact.

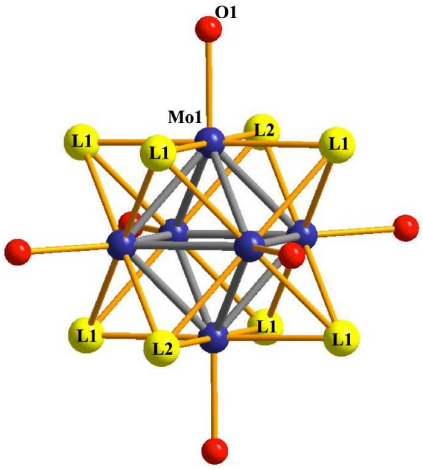


Figure V.1. Représentation du motif $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{2-}$ dans la structure du composé **13**. Les positions inner (L1 et L2) représentées en jaune sont aléatoirement occupées par deux atomes de soufre et six atomes de brome. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes de molybdène en bleu.

Tableau V.1. Longueurs de liaisons interatomiques (Å) des composés **13**, **14** [26] et **15** [22].

$(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-12H_2O (13)			
Mo1-Mo1$^{\#3,4}$	2,6251(2)	Mo1-O1	2,151(7)
Mo1-Mo1$^{\#1,2}$	2,6212(3)	O1-O1	2,5118(2)
Mo1-L1	2,5957(2)	O1-O2	2,7337(2)
Mo1-L1$^{\#3,4}$	2,6115(2)	O2-O2	2,7809(2)
Mo1-L2	2,6123(2)	O2-O2	2,7744(3)
Mo1-L2$^{\#1,2}$	2,6123(2)	O2-O2	2,8044(3)
$(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-12H_2O (14)			
Mo1-Mo1	2,6329(5)	Mo1-O1	2,102(3)
Mo1-Mo1	2,6259(5)	O1-O1	2,6135(1)
Mo1-Br1	2,6133(8)	O1-O2	2,7800(1)
Mo1-Br1$^{\#3,4}$	2,6181(5)	O2-O2	2,7506(1)
Mo1-Br2	2,5999(6)	O2-O2	2,7664(2)
Mo1-Br2$^{\#3,4}$	2,6000(6)	O2-O2	2,8235(1)
$(H)_2[Mo_6Cl_6S_2(OH)_6]$-12H_2O (15)			
Mo1-Mo1	2,636	Mo1-O1	2,289
Mo1-Mo1	2,624	O1-O1	2,594
Mo1-Cl1	2,501	O1-O2	2,667
Mo1-Cl1$^{\#3,4}$	2,564	O2-O2	2,651
Mo1-Cl2	2,615	O2-O2	2,759
Mo1-Cl2$^{\#1,2}$	2,615	O2-O2	2,778

Opérations de symétries utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 : 1-x+y, 1-x, z ; #2 : 1-y, x-y, z ; #3 1/3+x-y, 2/3-y, 2/3-z ; #4 : 1/3-x, 2/3-x+y, 2/3-z

La structure du composé **13** peut être décrite comme un empilement de type A-B-C-A des couches de motifs à clusters $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ représenté sur la Figure V.2. Le même arrangement est observé pour **14** et **15** avec l'empilement des motifs $[Mo_6X^i_8(OH)^a_6]^{2-}$ (X = Br, Cl). Dans les trois composés, la cohésion structurale est assurée par un réseau de liaisons hydrogène fortes représenté sur les Figures V.2 et V.3. On remarque qu'il existe trois types de liaisons hydrogène. Tout d'abord, chaque motif $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ interagit avec six autres motifs *via* des liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles (O1). Elles sont représentées par des lignes bleues en pointillés sur les figures. Trois motifs appartiennent à la couche située au-dessus du motif considéré et les trois autres motifs appartiennent à la couche située en-dessous (Figure V.3b). Pour les trois composés, les distances O1-O1 sont les distances oxygène-oxygène les plus courtes dans la structure. Elles sont égales à 2,5118(2), 2,6135(1) et 2,594 Å dans **13**, **14** et **15**, respectivement. Il est intéressant de noter que les distances O1-O1 sont significativement plus courtes dans **13** que dans **14** et **15** alors que le composé **15** présente la structure la plus compacte. Ce point sera discuté plus tard dans le texte. Ensuite, chaque atome d'oxygène O1 est également impliqué dans deux liaisons hydrogène avec des molécules d'eau de cristallisation (O1-O2 = 2,7337(2), 2,7800(1) et 2,667 Å dans **13**, **14** et **15**, respectivement). Elles sont représentées par des lignes rouges en pointillés sur les figures. Enfin, chaque atome d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation (O2) interagit avec trois autres O2 (lignes en pointillés vert dans la figure V.2). Quel que soit le composé, la plus longue distance oxygène-oxygène dans la structure est toujours O2-O2 (voir Tableau V.1). La Figure V.2b montre que les atomes consécutifs d'oxygène en position apicale (O1) d'un motif à cluster donné, dans un plan donné sont connectés par deux molécules d'eau. Par conséquent, dans le plan (*ab*) chaque motif à cluster est entouré par deux anneaux de neuf atomes d'oxygène.

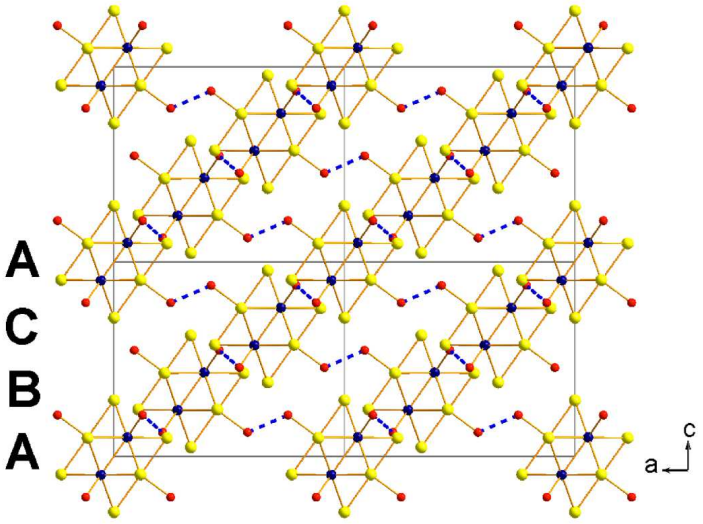


Figure V.2. Projection suivant l'axe b de la maille du composé **13** mettant en évidence l'empilement de type A-B-C-A des motifs $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$. Les atomes de molybdène sont représentés en bleu, les ligands Br/S en jaune et les atomes d'oxygène en rouge. Les lignes en pointillés bleu représentent les liaisons hydrogène entre les ligands apicaux oxygène (O1-O1) des motifs adjacents. Les molécules d'eau ne sont pas représentées par souci de clarté.

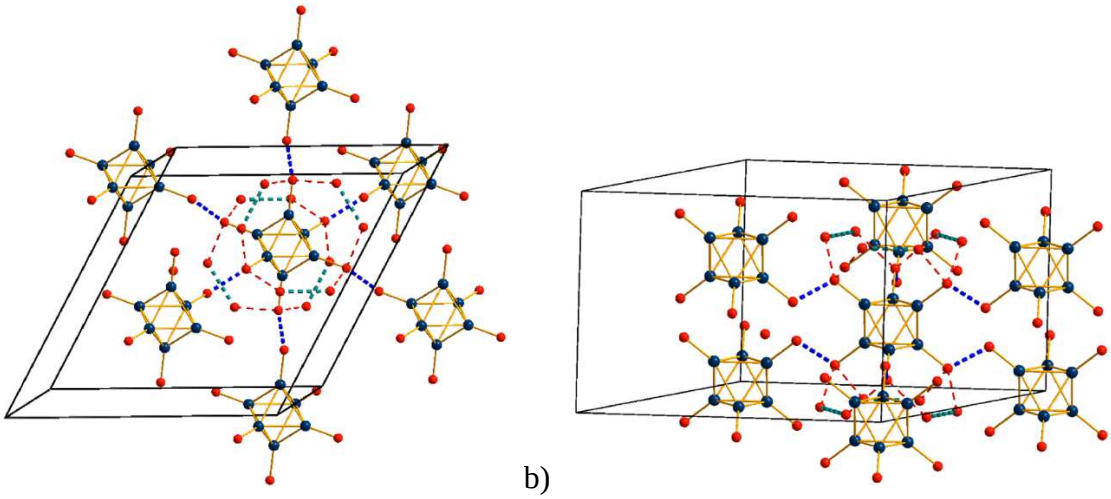


Figure V.3. Vue suivant l'axe *c* en a) et suivant l'axe *b* en b) de la connexion entre un motif $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ et six autres motifs. Les lignes bleues, rouges et vertes représentent respectivement les liaisons hydrogène entre O1-O1, O1-O2 et O2-O2. Les atomes de molybdène et d'oxygène sont respectivement représentés en bleu et rouge. Les ligands inner ne sont pas représentés par souci de clarté. La figure b) met en évidence les trois motifs appartenant à la couche située au-dessus du motif considéré et les trois motifs appartenant à la couche située en-dessous.

c. Localisation des protons dans la structure des composés

Chaque atome d'oxygène O2 porte deux protons et chaque atome d'oxygène O1 porte un proton. Afin de contrebalancer la charge des motifs $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ ou $[Mo_6X^i_8(OH)^a_6]^{2-}$ (X = Br, Cl), il est nécessaire de considérer respectivement la présence de quatre ou deux protons additionnels. Pour l'instant, la position des protons au sein de la structure reste une question ouverte. Depuis les travaux de Brosset [22-24], les composés **14** et **15** sont formulés comme étant $[Mo_6X_8(OH)_4(H_2O)_2]$-$12H_2O$. Dans ce modèle, les protons appartiennent au motif neutre $Mo_6X_8(OH)_4(H_2O)_2$ ce qui signifie une distribution aléatoire des protons sur les quatre groupes hydroxyles et sur les deux molécules d'eau en position apicale. Suivant ce modèle, le composé **13** devrait être formulé $[Mo_6Br_6S_2(OH)_2(H_2O)_4]$-$12H_2O$. Récemment, M. Feliz et al. [26] ont reporté l'existence de motifs $[Mo_6Br^i_8(OH)^a_6]^{2-}$ en solution conduisant à la formation de **14**. Cependant la formulation $(H_3O)_2[Mo_6Br^i_8(OH)^a_6]$-$10H_2O$, dans laquelle les positions apicales sont uniquement occupées par des groupes hydroxyles alors que les ions H_3O^+ sont présents dans la structure, a été proposée. Dans ce cas, la formulation du composé **13** devrait être $(H_3O)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$8H_2O$. Nous avons vu plus haut qu'il n'y a que deux positions cristallographiques pour les atomes d'oxygène : O1 pour les ligands apicaux et O2 pour les molécules d'eau de cristallisation. Dans les trois composés, la distance O1-O1 est une caractéristique importante des structures. En effet, comparées aux distances moyennes oxygène-oxygène dans les molécules d'eau rapportées dans la littérature (entre 2,74 et 2,80 Å) [27, 28], les distances O1-O1 dans les trois composés sont beaucoup plus courtes. De plus, elles sont encore plus courtes dans **13** que dans **14** et **15** ce qui laisse supposer que la taille de la maille ne contrôle pas à elle seule, cette grandeur. A contrario, les distances O1-O2 et O2-O2 sont les plus courtes dans **15**. Par conséquent, cela suggère l'existence d'un mode de liaison particulier entre les motifs à clusters adjacents qui est influencé par l'excès de protons au sein de la structure. Afin de fournir une image claire de la localisation des protons dans ces composés, des simulations *ab initio* de dynamiques et métadynamiques moléculaires ont été réalisées.

II. Calculs de dynamique moléculaire (collaboration avec J. Cuny de l'Université de Toulouse III)

1- Méthodes expérimentales

Les simulations de dynamiques moléculaires *ab initio* (DMAI) ont été réalisées selon le formalisme Car-Parrinello implémenté dans le code CPMD v. 3.17 [29, 30]. Le même code a été utilisé pour les optimisations de géométries. L'interaction d'échange-corrélation a été caractérisée par une fonctionnelle HCTH/120 [31] qui est connue pour fournir une bonne description des systèmes basés sur des liaisons hydrogène [32-34]. Par exemple, elle produit une eau liquide moins structurée que les fonctionnelles PBE [35] et BLYP [36, 37]. Les fonctions et densités d'onde électroniques ont été développées avec une base d'onde plane, définie par une coupure d'énergie de 80 et 320 Ry, respectivement. Les interactions valence-cœur ont été décrites par l'utilisation de pseudo-potentiels conservateurs de la norme Troullier-Martin [38].Tous les pseudo-potentiels ont été prélevés dans la bibliothèque étendue fourni avec le code CPMD. L'intégration de la zone de Brillouin a été effectuée au point gamma seulement.

Les structures des composés **13**, **14** et **15** étant très similaires, nous avons focalisé nos études de dynamiques moléculaires uniquement sur le composé $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$ (**14**). Des conclusions similaires pour **13** et **15** sont bien évidemment attendues. Les simulations sont composées d'une maille unique de $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6].12H_2O$ (**14**), avec des paramètres de maille égaux à ceux fournis dans le Tableau V.a (annexe). Ainsi, Chaque maille simulée est composée de trois motifs à clusters et de 36 molécules d'eau. Dans les deux composés, la position des atomes d'hydrogène n'a pu être extraite des affinements structuraux, les modèles doivent donc être construits par intuition chimique. Les positions de l'atome d'hydrogène initial ont donc dues être placées à la main en s'assurant tout d'abord qu'aucun atome d'hydrogène non lié n'est présent, que les liaisons hydrogène forment un réseau aussi continu que possible et enfin qu'aucun ion H_3O^+ n'est initialement présent dans la structure. Les solutions respectant ces trois conditions sont nombreuses mais seulement deux solutions ont été générées pour le composé **14** et seulement l'une d'entre elle sera présentée dans ces travaux.

L'optimisation de la géométrie a été effectuée en utilisant 10^{-8} et 10^{-5} u.a. comme critères de convergence pour le plus grand élément du gradient de la fonction d'onde et des ions, respectivement. En outre, toutes les positions atomiques ont été autorisées à se détendre tandis que les paramètres de maille ont été maintenus fixés. Les géométries optimisées précitées ont

également été utilisées dans les simulations de dynamiques moléculaires comme configurations initiales pour des exercices d'équilibrage de 20 ps réalisés dans l'ensemble canonique. La température a été contrôlée à l'aide d'un thermostat Langevin à nez coloré spécialement conçu pour des simulations de CPMD et réglé pour échantillonner de manière optimale toutes les fréquences du système jusqu'à 1000 cm^{-1} [39]. Les tirages de production ont été réalisés pendant 80 ps dans l'ensemble micro-canonique. Toutes les simulations de dynamiques moléculaires ont été effectuées à l'aide d'une masse d'électrons fictifs de 310 u.a. et une fréquence de 3 u.a. Ces paramètres évitent toute dérive dans l'énergie cinétique fictive des électrons et permettent d'obtenir une bonne conservation de l'énergie sur l'échelle de temps de nos essais. Les simulations de métadynamiques ont été réalisées uniquement sur le composé **14** en utilisant le code CPMD v. 3.17 combiné au progiciel PLUMED v. 1.2 [40]. Tous les paramètres de la dynamique moléculaire sont identiques à ceux des simulations de dynamiques moléculaires non polarisées. La formulation bien tempérée de métadynamique a été utilisée [41] avec une hauteur de colline initiale de 1 $kcal.mol^{-1}$ et une foulure de dépôt de 18,75 fs. Les variables collectives ont été échantillonnées à une température fictive de 15500 K. Le mécanisme de transfert de protons se produisant dans $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6].12H_2O$ (**14**) a été décrit par une variable collective unique qui est la distance entre un atome d'oxygène d'un groupement hydroxyle et son atome d'hydrogène qui lui est lié de manière covalente. La largeur gaussienne utilisée pour cette variable collective était de 0,08 Å.

2- Résultats

Il peut exister quatre types différents de motifs à clusters en fonction de l'état de protonation du ligand, c'est-à-dire l'aqua ou l'hydroxyle. Ces motifs sont représentés sur la Figure V.4 et peuvent être décrits comme H_2O - H_2O (a), H_2O - HO (où OH est le donneur) (b), HOH - OH (où H_2O est le donneur) (c) et OH - OH (d). Dans le modèle structural initial de $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**), le réseau de liaisons hydrogène a été construit de sorte qu'il contienne ces quatre modes de liaison. Après les optimisations de géométries, deux caractéristiques importantes sont observées. Premièrement, le motif H_2O-H_2O mène aux plus longues distances O1-O1 et, deuxièmement, certains motifs H_2O-OH présentent un comportement remarquable car une des distances OH du ligand H_2O s'allonge de façon significative. Dans plusieurs cas de figures, le motif subit une déprotonation partielle qui conduit à la formation d'une espèce H_3O^+ adjacente au ligand H_2O initial. Cela démontre la

forte tendance des ligands aqua-donneur à déprotoner, ce qui provoque une mauvaise stabilité des motifs H_2O-HO et H_2O-H_2O. Par conséquent, un modèle structural final pour **14** a été construit pour contenir quatre motifs HOH-OH et OH-OH et seulement un motif H_2O-HO dans la maille. Les distances O1-O1 obtenues à partir des optimisations géométriques correspondantes sont rapportées dans le Tableau V.2. A partir de ces valeurs, Le mode de liaison HOH-OH conduit aux trois distances O1-O1 les plus courtes. Un motif OH-OH conduit également à une courte distance de 2,64 Å alors que les autres sont significativement plus longues. L'unique motif H_2O-HO conduit à la distance O1-O1 la plus longue. Par conséquent, le motif HOH-OH apparaît comme étant le seul mode de liaison capable d'expliquer les courtes distances expérimentales O1-O1 dans les composés.

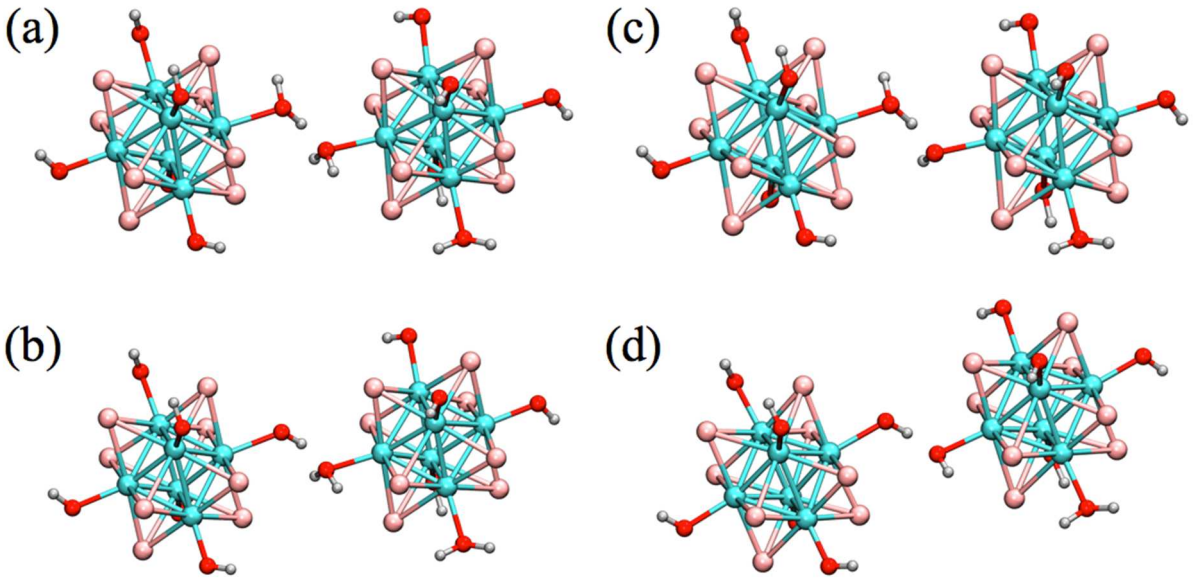


Figure V.4. Représentation des quatre différents types de contacts qui peuvent exister entre deux motifs à clusters adjacents.

	$(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-12H_2O (14)
H_2O-HO	2,85 2,94
HOH-OH	2,47 / 2,66 / 2,68 / 2,70 **2,52** / **2,51** / **2,55** / **2,52**
OH-OH	2,64 / 2,74 / 2,74 / 2,79 **2,78** / **2,80** / **2,78** / **2,94**

Tableau V.2. Les neuf distances O1-O1 en Å obtenues dans le modèle structural optimisé de $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-12H_2O (**14**). Les distances moyennées dans le temps correspondantes extraites de la simulation AIMD à 300 K sont représentées en gras pour chaque motif.

De plus, le proton central impliqué dans le motif HOH-OH (appelé H* par la suite), bien que près d'un des atomes d'oxygène, a été observé dans un cas entre les deux atomes d'oxygène (ces derniers étant appelés O1 et O2, voir la Figure V.5 pour l'étiquetage). Les quatre distances O1-H*/O2-H* sont égales à 1,17/1,31, 1,00/1,72, 0,99/1,68 et 0,99/1,70 Å. Ces distances remarquables suggèrent un comportement plus complexe du motif HOH-OH qu'une simple liaison hydrogène. Si l'on considère les simulations de dynamiques moléculaires effectuées à 300 K sur ces composés, d'autres caractéristiques importantes apparaissent. Les distances moyennes O1-O1 (moyennes au fil du temps pour chacun des neuf motifs) sont rapportées dans le Tableau V.2. Les valeurs confirment que seul le motif HOH-OH est capable de reproduire la courte distance expérimentale O1-O1 car les deux autres motifs conduisent à des distances trop longues de 0,2 Å. La distance O1-O1 dans le motif H_2O-HO reste la plus longue. Il est intéressant de noter que bien que les quatre distances optimisées pour HOH-OH soient quelques peu dispersées, la moyenne sur le temps mène à quatre valeurs qui sont comparables. Cela démontre que tous les motifs se comportent de façon similaire et ne sont pas affectés par l'asymétrie locale. Un regard plus attentif sur l'évolution dans le temps des distances O1-H* et H*-O2 montre que H* saute d'un atome d'oxygène à un autre (voir la Figure V.6a). Par conséquent, le mode de liaison entre les motifs à clusters adjacents n'est pas qu'une simple liaison hydrogène HOH-OH mais un motif OH-H*-OH qui présente un proton partagé également entre deux groupements hydroxyles. Ce motif est étroitement lié à un motif de type Zundel bien connu dans le domaine du transfert de protons dans l'eau liquide [42-47] mais également dans divers composés à l'état solide tels que les hydrates acides [48]. La charge positive locale créée par l'excès de protons induit une forte interaction électrostatique et une polarisation de densité améliorée. Cela conduit à des liaisons beaucoup plus fortes que de simples liaisons hydrogène rencontrées dans les molécules d'eau. Ceci explique la courte distance O1-O1 entre les atomes d'oxygène apicaux dans la structure extraite des données de diffraction par les rayons X sur monocristal. Il est important de souligner que la distance O1-O1 observée expérimentalement est une moyenne statistique sur l'ensemble des motifs et principalement les motifs HOH-OH et OH-OH. Par conséquent, plus il y a de protons dans la structure, plus le motif HOH-OH est présent et plus la distance O1-O1 moyenne est courte. Cela explique pourquoi la distance O1-O1 est plus courte dans **13** que dans **14** et **15**. Dans cette simulation, la distance moyenne O1-O1 obtenue à partir des motifs HOH-OH et OH-OH est égale à 2,67 Å, ce qui est proche de la valeur expérimentale de 2,61 Å.

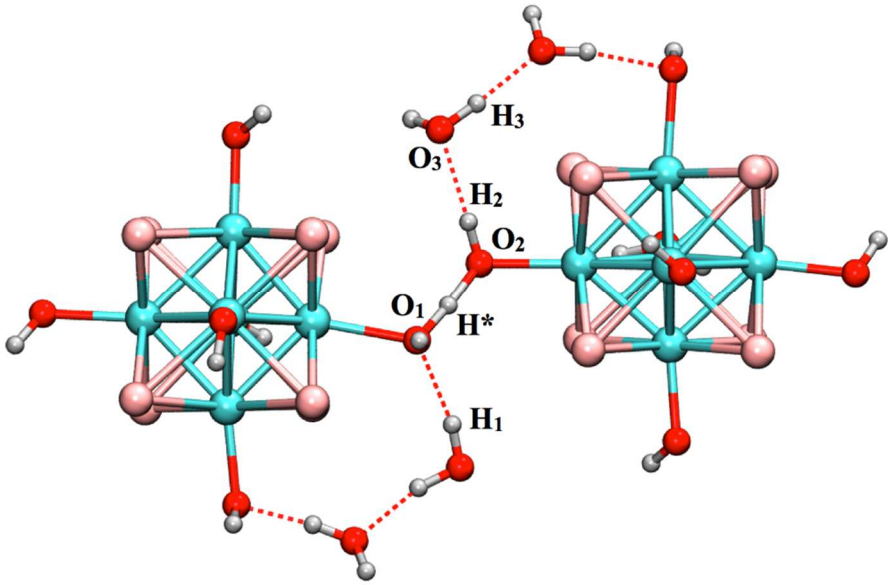


Figure V.5. Représentation du mode de liaison HOH--OH entre deux motifs à clusters adjacents avec le label des atomes mentionnés dans le texte.

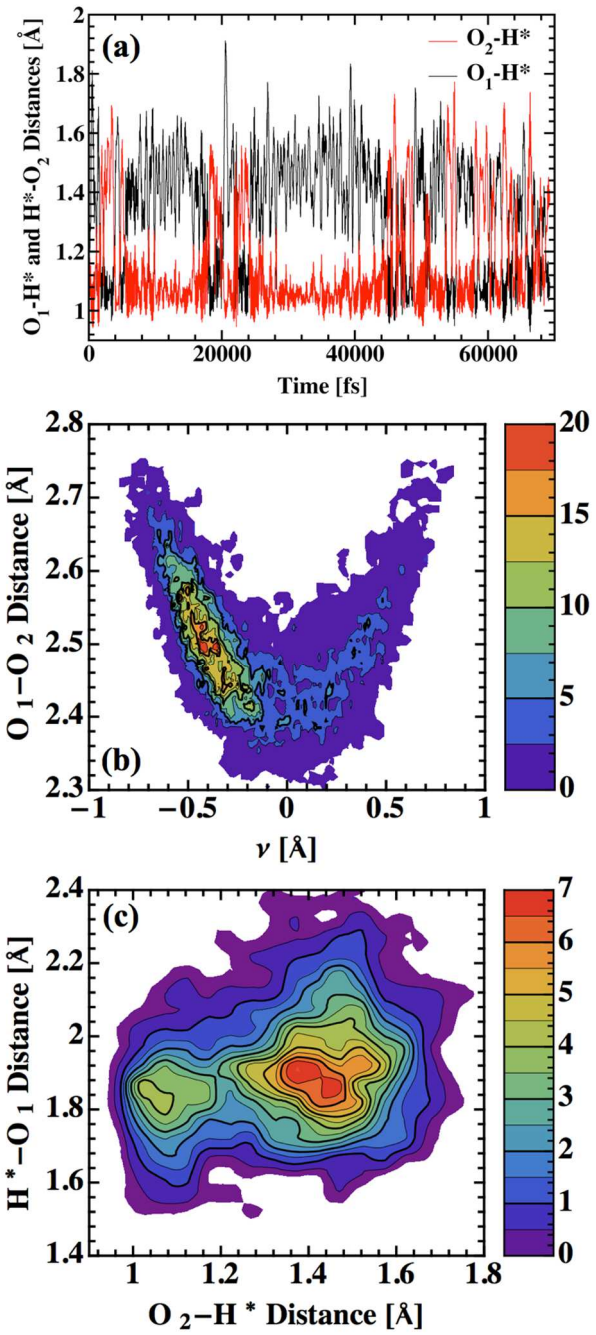


Figure V.6. (a) Evolution en fonction du temps des distances O1-H* et H*-O2 distances au cours d'une simulation de dynamique moléculaire à 300 K pour le composé $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**). (b) Corrélation entre la distance O1-O2 et la coordonnée symétrique de transfert de proton dans le compose **14** à 300 K. (c) Corrélation entre les distances O2-H* et H*-O1 dans le compose **14** à 300 K.

La dynamique du motif HO-H*-OH et ses effets sur le réseau de liaisons hydrogène environnant ont été étudiés en regardant deux différentes corrélations se produisant autour de H*. Tout

d'abord, la Figure V.6b affiche la corrélation qui existe entre la distance O1-O2 et la coordonnée symétrique de transfert de protons ν (ν = rO1-H* - rH*-O2) dans le composé **14**. Cette dernière variable a été utilisée dans un certain nombre d'études antérieures pour caractériser les processus de transfert de protons [45, 48, 49]. En effet, le transfert de protons entre O1 et O2 est rendu possible par la contraction de la distance oxygène-oxygène qui provient des fluctuations thermiques. Cette contraction réduit la barrière énergétique pour le transfert [1]. Deuxièmement, la Figure V.6c affiche la corrélation entre la distance O1-H* et la distance entre l'atome d'hydrogène H1 et l'atome d'oxygène O1 du donneur d'hydrogène adjacent (voir la Figure V.5 pour l'étiquetage). Bien que plutôt faible, il existe une légère corrélation qui suppose que la délocalisation du H* a un effet local sur le réseau de liaison hydrogène environnant. Ces aspects de dynamique locale sont d'une importance fondamentale pour les propriétés de conduction protonique. En effet, comme mentionné dans un article de Kreuer [1], le transfert de protons entre un donneur et un accepteur de protons est le facteur limitant dans la conductivité protonique. Dans les composés riches en eau comme **13**, **14** et **15**, la diffusion structurale (ou de type Grotthus) est le seul mécanisme de diffusion possible car la diffusion moléculaire est à peine possible. En conséquence, la capacité de H* à sauter de O1 à O2 suggère que la conductivité protonique puisse se produire dans ces composés.

Afin approfondir cette hypothèse, nous avons effectué une simulation de métadynamique sur le composé **14** à 300 K. La Figure V.7 présente divers instantanés pris le long de la trajectoire correspondante où la distance entre H2 et O2 a été utilisée comme variable collective (voir la Figure V.7 pour l'étiquetage). Pendant 1,97 ps, rien ne se produit exceptée une augmentation des fluctuations de la distance O2-H2. A 2,07 ps, la liaison casse et H2 est transféré à la molécule d'eau adjacente. D'une manière concertée, H* est transféré à O2. Pendant les 0,04 ps suivantes, deux autres transferts de protons se produisent. Au total, après plus de 0,14 ps, quatre transferts de protons concertés sont observés. Ceci est caractéristique d'un mécanisme de Grotthus où le défaut de charge protonique subit une diffusion structurale [1, 46]. Cette simulation de métadynamique unique ne peut pas fournir une vue convergente du mécanisme global de transfert de protons dans $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**) (et par la suite dans **13** et **15**) en raison de la limitation de la taille du système et de la longueur de la simulation. En effet, il y a deux étapes dans les mécanismes de type Grotthus [34]. La première consiste en une rafale de transferts de protons successifs rendus possibles par une orientation correcte des liaisons hydrogène. La seconde est une étape de repos durant laquelle les protons restent sur un site moléculaire donné. Durant ces périodes, le réseau de liaisons hydrogène doit se réarranger afin

de supporter d'autres transferts de protons. Cela implique que les molécules d'eau dans le composé doivent se réarranger en cassant puis en reformant des liaisons hydrogène mais également procéder à des rotations afin de fournir de nouvelles voies pour les transferts de protons concertés. De telles réorientations nécessitent davantage de temps que les transferts de protons eux-mêmes et représente une étape limitante pour la conductivité protonique. Cependant, les défauts en protons dans le réseau peuvent aider à accélérer ce processus car ils présentent des sites de repos naturels pour les excès de protons et ils facilitent la réorientation des molécules. Bien entendu, ces processus à grande échelle de temps ne peuvent être reproduits par les simulations de métadynamique actuelles. Néanmoins, elles fournissent une description précise à l'échelle atomique de la première étape du mécanisme de Grotthus. Afin de confirmer les hypothèses précédentes, des mesures de conductivité ont été réalisées sur les composés.

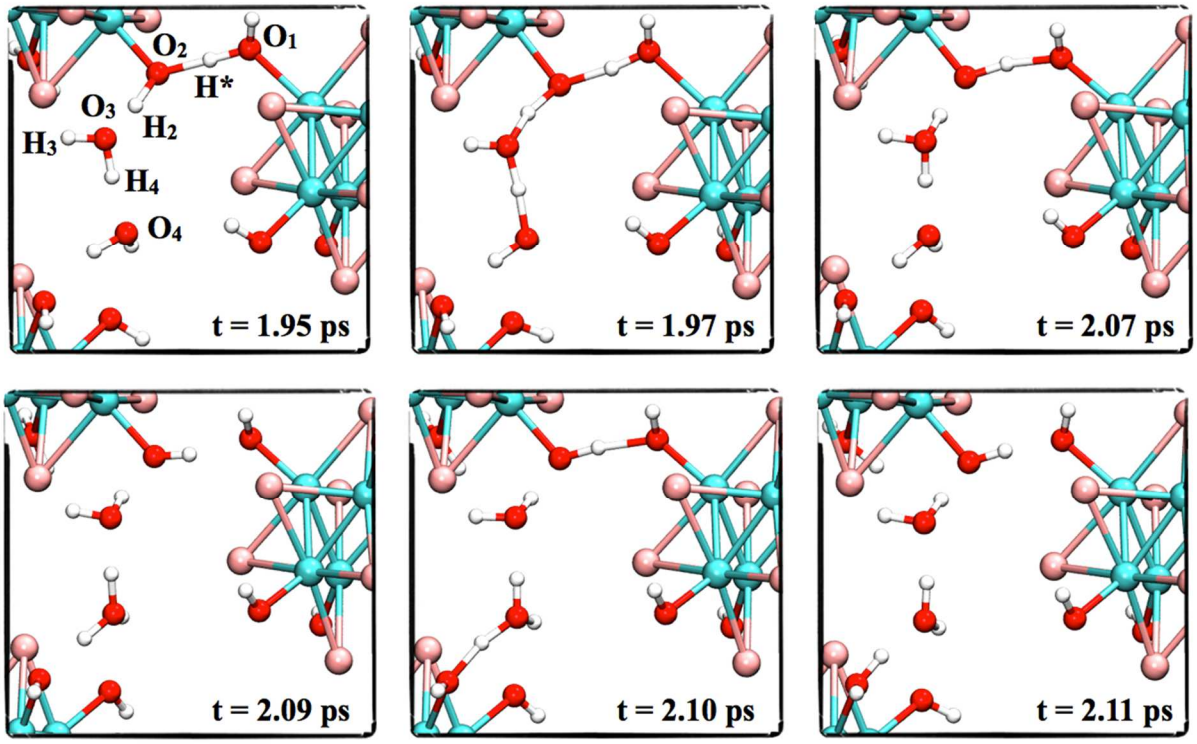


Figure V.7. Des instantanés du mécanisme de transfert de protons pris le long d'une simulation métadynamique du composé $(H)_2[Mo_6Br_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**) à 300 K.

III. Mesures de conductivité protonique (Collaboration avec l'équipe de O. Joubert de l'IMN)

1- Pureté des phases

Afin de s'assurer de la pureté des composés synthétisés dans le but de réaliser des mesures de conductivité protonique par spectroscopie d'impédance complexe, des affinements de type Le Bail et de type Rietveld ont été réalisés à partir des données de diffraction des rayons X sur les poudres microcristallines obtenues.

L'extraction de la position des pics de diffraction a été réalisée avec le programme WinPLOTR [50] de la plateforme FullProff [51]. L'indexation ainsi que l'affinement des paramètres de maille de chaque composé ont été faits à l'aide du programme DICVOL06 [52]. Les intensités intégrées ont été extraites avec l'algorythme de décomposition itérative de Le Bail via FullProf. Les données cristallograhiques de diffraction des rayons X sur monocristal ont été utilisées, pour chacun des composés, comme modèles initiaux pour les affinements de type Rietveld. Une fonction pseudo-Voigt a été sélectionnée pour décrire les profils de raies individuelles. Le fond continu a été représenté avec une interpolation linéaire entre les différents points des intensités affinées. Pour le composé **15**, les distances O1-O1 ont été fixées à 2.594 Å en accord avec les distances trouvées dans le cristal [22] et les facteurs de déplacement atomique isotropes des atomes O1 et O2 ont été affinés de façon identique. Les affinements portent sur les paramètres suivants : les coordonnées atomiques, les facteurs de déplacement atomique isotropes, le facteur d'échelle, le décalage par rapport au zéro, les paramètres de maille, la largeur à mi-hauteur des raies, l'asymétrie des raies aux bas angles ainsi que le facteur de forme.

Les figures V.8, V.9 et V.10 présentent le résultat des affinements de Rietveld pour les trois composés et montrent la bonne adéquation entre les diffractogrammes expérimentaux et calculés. Par conséquent, la pureté des composés a bien été démontrée et ils ont pu être utilisés pour la réalisation de mesures de conductivité protonique.

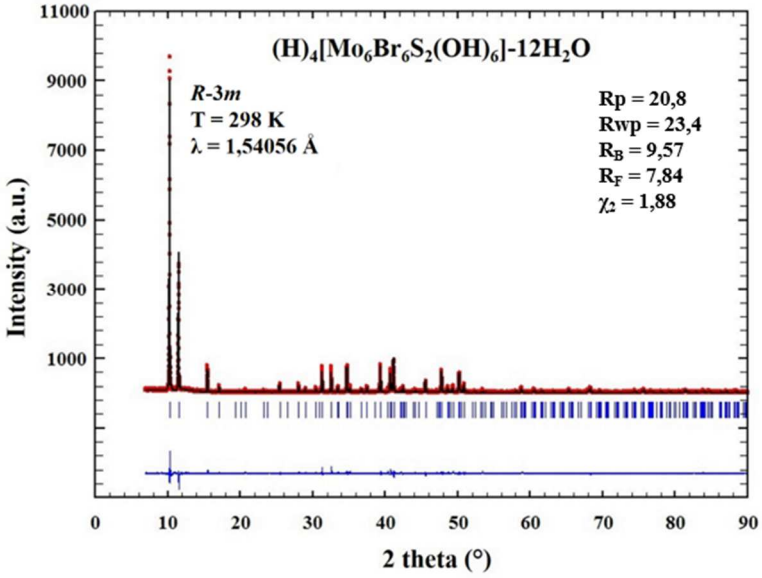


Figure V.8. Affinement de type Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre du composé **13**.

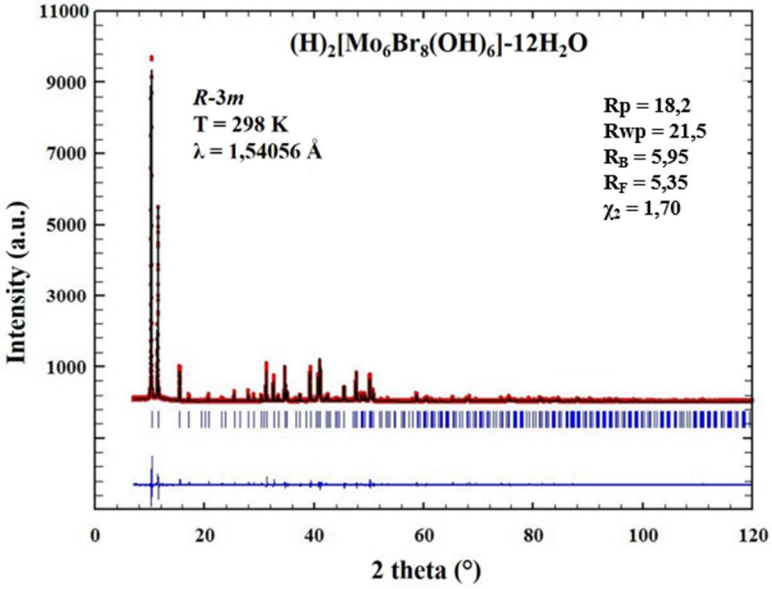


Figure V.9. Affinement de type Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre du composé **14**.

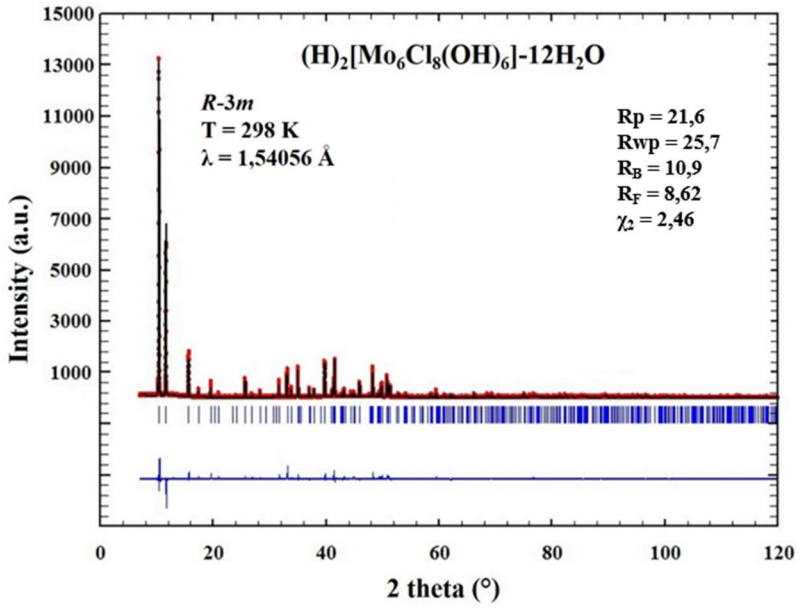


Figure V.10. Affinement de type Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre du composé **15**.

2- Méthodes expérimentales

Les échantillons utilisés pour les mesures d'impédance ont été obtenus en compactant de la poudre sous forme de pastilles (tableau V.c). De la pâte d'argent a été déposée sur les deux faces des pastilles en prenant soin de ne pas en mettre sur les tranches pour éviter tout faux contact. Les échantillons ont ensuite été testés par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les spectres ont été enregistrés à Udc = 0 V (tension en courant continu), avec une amplitude de signal de 100 mV et avec 76 points dispersés dans une gamme de fréquences de 4 MHz à 0,1 Hz, avec un analyseur de réponse de fréquence Solartron 1260. Des tests préliminaires ont permis de s’assurer que l'amplitude du signal de perturbation était suffisamment faible pour satisfaire aux exigences de linéarité de la fonction de transfert [53]. Les données d'impédance ont été analysées à l'aide du programme ZView2 [54].

3- Résultats

Les valeurs des résistances et des conductances à 25°C sous différentes atmosphères (atmosphère ambiante, humide avec 3% d'eau et sous air sec) des différents composés sont regroupés dans le Tableau V.d (annexe). Il est important de souligner que pour les trois composés la résistance R2 décroît lentement quand l'atmosphère est humide. Sous atmosphère ambiante le composé $(H)_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**) présente la valeur la plus faible pour R2. En effet, après l'équilibre et en tenant compte de l'épaisseur de la pastille e (1,13 cm), la conductivité correspondante, calculée à partir de $\sigma = e / (R2 \times S)$, est égale à $1{,}4.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$. Cette valeur est supérieure aux valeurs généralement rapportées pour des hydrates de particules inorganiques [3, 55, 56]. Pour les composés **13** et **15**, les valeurs de conductivités sont nettement inférieures. Elles sont respectivement égales à $2{,}5.10^{-6}$ et $2{,}3.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$. Cela peut être interprété en termes de distances oxygène-oxygène moyennes car **15** présente les distances O1-O2 et O2-O2 les plus courtes. Selon Kreuer, cela conduit à une diminution significative des barrières d'énergie pour le transfert des protons [1]. Pour les trois composés, la valeur de la capacitance C3 est comprise entre 5.10^{-9} et 1.10^{-7} $F.cm^{-2}$ suggérant que le second demi-cercle du diagramme d'impédance correspond à la résistance des joints de grains qui dépend des conditions de pression de la pastille mais également des contributions de l'électrode. Quand l'atmosphère est sèche, la résistance associée au premier demi-cercle du diagramme augmente drastiquement (Tableau V.d en annexe) et le second demi-cercle disparaît du diagramme d'impédance. Cela suggère une forte dégradation des échantillons sous air sec associée à la perte d'organisation au sein du réseau de liaisons hydrogène. L'influence de la température sous atmosphère humide a également été étudiée. Une augmentation de la température induit une diminution de R2 jusqu'à 35°C pour **15** et jusqu'à 46°C pour **13** et **15**. Au-delà de ces températures, la conductivité diminue. A partir de ces mesures, les énergies d'activation peuvent être approximativement évaluées à partir d'une loi d'Arhenius dans une gamme de 0,2-0,4 eV, c'est-à-dire comparables aux autres hydrates de particules conducteurs protoniques [56]. Dans la gamme de température correspondante, il n'y a pas d'influence significative de la température sur les valeurs de R3, suggérant que seule la valeur de la première résistance est associée à la conductivité protonique comme déjà décrit pour les hydrates de particules [3].

IV. Spectroscopie infrarouge et de luminescence

Afin d'appuyer l'hypothèse concernant la localisation des protons en excès, le spectre de puissance du composé **14** a été extrait de la simulation de métandynamique à 300 K et des mesures expérimentales de spectroscopie infrarouge ont été réalisées. Le spectre infrarouge expérimental est représenté sur la Figure V.12a accompagné du spectre de puissance théorique total sur la Figure V.12b. L'insert sur la Figure V.12b met en évidence le signal caractéristique de H*. Dans l'ensemble, le spectre est dominé par le signal des molécules d'eau : une large bande centrée à 3375 cm^{-1} et une bande plus étroite centrée à 1650 cm^{-1} correspondent respectivement à l'étirement de la liaison O-H et à la flexion de l'angle HOH. La région située en-dessous de 600 cm^{-1} comprend les vibrations des liaisons Mo-Mo, Mo-Br et Mo-O. La large bande entre 1200 et 600 cm^{-1} est plus difficile à analyser car elle correspond à la précession des molécules d'eau et à la flexion de l'angle Mo-O-OH. L'insert de la Figure V.12b montre que le proton H* vibre à des fréquences comprises entre 1200 et 1250 cm^{-1} ce qui correspond à la zone comprise entre les zones de flexion et de précession des molécules d'eau. La vibration de la liasion O-H* est également plus forte en énergie que la flexion de l'angle Mo-O-H. Expérimentalement, le spectre IR des composés **13**, **14** et **15** sont vraiment similaires et en bonne adéquation avec le spectre de puissance calculé pour **14**. Ils présentent respectivement une large bande centrée à 3270, 3263 et 3155 cm^{-1} correspondant à l'étirement de la liaison O-H, une bande plus étroite à 1630, 1635 et 1627 cm^{-1} correspondant à la flexion des molécules d'eau et une bande légèrement plus large centrée à 980, 1031 et 1055 cm^{-1} correspondant à la précession des molécules d'eau. La flexion de l'angle Mo-O-H est observée pour **13**, **14** et **15** à 775, 758 et 782 cm-1, respectivement. La bande étroite en-dessous de 500 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Mo-O. Finalement, la comparaison des spectres IR expérimentaux avec le spectre de puissance théorique permet d'attribuer la bande étroite centrée à 1269 cm^{-1} pour **13**, 1323 cm^{-1} pour **14** et 1400 cm^{-1} pour **15** à la vibration de la liaison O-H* qui tombe entre les fréquences de flexion et de précession des molécules d'eau.

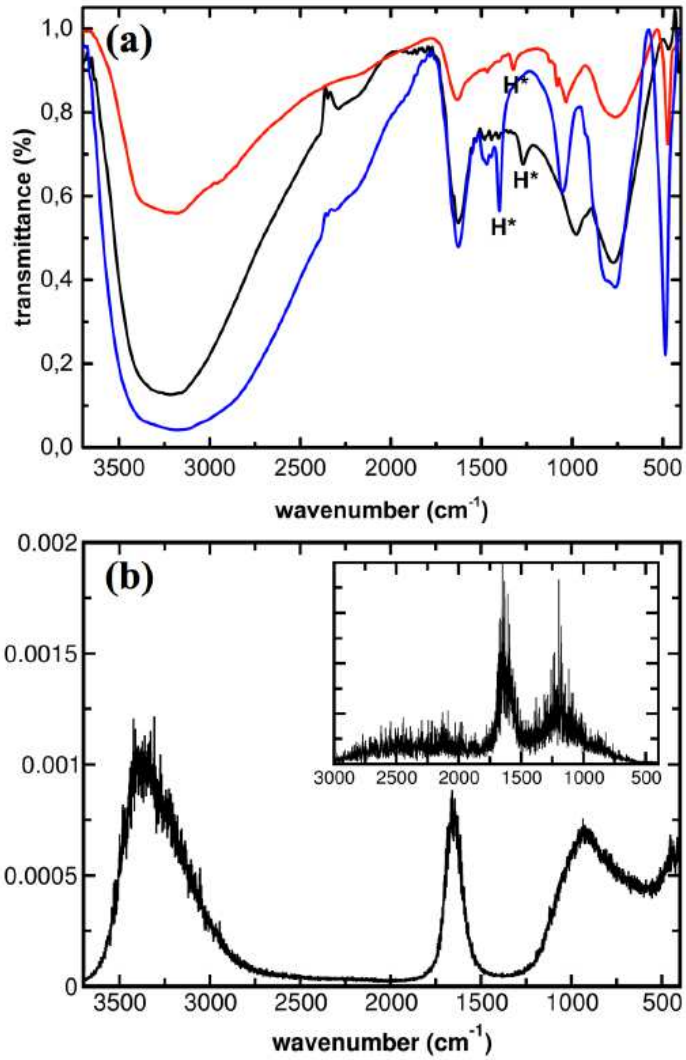


Figure V.11. (a) Spectres IR des composés **13** (noir), **14** (rouge) et **15** (bleu) mettant en évidence le signal de vibration de H*. (b) Spectre de puissance du composé **14** obtenu par transformée de Fourier des fonctions d'autocorrelations des vélocités atomiques extraites de la simulation de métadynamique à 300 K. L'insert met en évidence le signal des protons H*.

Pour finir, la Figure V.12 montre le spectre de luminescence des composés **13**, **14** et **15** enregistrés à -180°C. Tous les composés présentent des propriétés de luminescence et leur émission est comprise entre 500 et 900 nm. Le maximum d'émission est situé à 667, 674 et 681 nm pour **14**, **13** et **15**, respectivement. Cela démontre que le maximum d'émission est décalé vers le rouge avec l'électronégativité du ligand en position inner (χCl > χBr/S > χBr). Les propriétés de luminescence des motifs $[Mo_6X^i_8(OH)^a_6]^{2-}$ (X = Br, Cl) et $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ sont conservés au sein des matériaux faisant d'eau des matériaux conducteurs protoniques luminescents.

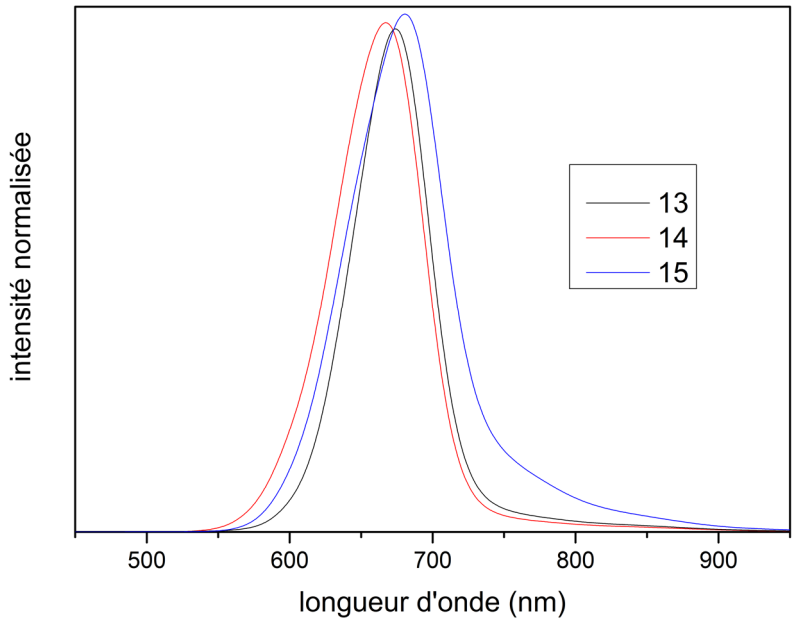


Figure V.12. Spectre de luminescence des composés **13**, **14** et **15** enregistrés à -180°C et mettant en évidence le décalage du maximum d'émission vers le rouge avec l'électronégativité du ligand inner.

Nous avons donc obtenu, par hydrolyse contrôlée, le nouveau composé $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ et les composés $(H)_2[Mo_6X_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (X = Br [26], Cl [22]). Nous avons mis en évidence, en combinant des simulations de dynamiques moléculaire *ab initio* et des mesures expérimentales de conductivité protonique, que les trois composés présentent des propriétés de conductivité protonique. Les deux approches sont en adéquation avec un mécanisme de transport de type Grotthus présentant une rafale de transferts de protons concertés facilités par un réseau de liaisons hydrogène bien organisées. L'existence de ponts HO-H*-OH entre les motifs à clusters adjacents explique l'existence de distances oxygène-oxygène courtes au sein des structures cristallines. Une signature infrarouge est proposée pour ces motifs. Ils existent, entre les groupes hydroxyles, des sites de repos naturels pour les protons en excès ce qui explique que le composé $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (13) possède des distances oxygène-oxygène plus courtes que celles des deux autres composés. Néanmoins, $(H)_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (**14**) présente la conductivité protonique la plus importante due à une moyenne de l'ensemble des distances oxygène-oxygène plus faible que les deux autres composés. Ces propriétés peuvent être comparées à d'autres composés conducteurs protoniques à base de molybdène tels que les acides de polyoxométallates. Dans cette famille,

$H_3PMo_{12}O_{40}.29H_2O$ est connu pour présenter de fortes conductivités protoniques basées sur un mécanisme de type Grotthus [1]. Les composés que nous avons étudiés nécessiteraient des optimisations pour obtenir ces performances. Cependant, les propriétés de luminescence des motifs isolés $[Mo_6Q^i_8(OH)^a_6]^{2-/4-}$ sont conservés dans les trois composés ce qui fait d'eux des conducteurs protoniques photoluminescents. Il est à noter que des matériaux combinant photoluminescence et conductivité protonique élargit la gamme d'applications possibles et ils devraient pouvoir être utilisés comme composants dans des dispositifs pour le craquage photocatalytique de l'eau par exemple.

REFERENCES

[1] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 610–641.

[2] J.W. Phair, S.P.S. Badwal, *Ionics*, **2006**, 12, 103–115.

[3] A. Clearfield, *Solid State Ionics*, **1991**, 46, 35–43.

[4] X. Meng, H.-N. Wang, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, *Chem. Soc.Rev.*, **2017**, 46, 464–480.

[5] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 770–818.

[6] M.L. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 310–322.

[7] B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Adv.Mater.*, **2016**, 28, 8819–8860.

[8] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung, G. Férey, *Langmuir*, **2008**, 24, 7245–7250.

[9] P. Serra-Crespo, E.V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2565–2572.

[10] D. Dybtsev, C. Serre, B. Schmitz, B. Panella, M. Hirscher, M. Latroche, P.L. Llewellyn, S. Cordier, Y. Molard, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Langmuir*, **2010**, 26, 11283–11290.

[11] A.M. Cheplakova, A.O. Solovieva, T.N. Pozmogova, Y.A. Vorotnikov, K.A. Brylev, N.A. Vorotnikova, E.V. Vorontsova, Y.V. Mironov, A.F. Poveshchenko, K.A. Kovalenko, M.A. Shestopalov, *J. Inorg. Biochem.*, **2017**, 166, 100–107.

[12] V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova, V.P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15640–15643.

[13] E. Levi, E. Lancry, A. Mitelman, D. Aurbach, G. Ceder, D. Morgan, O. Isnard, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 5492–5503.

[14] A. Mitelman, M.D. Levi, E. Lancry, E. Levi, D. Aurbach, *Chem. Commun.*, **2007**, 4212–4214.

[15] M. Smeu, M.S. Hossain, Z. Wang, V. Timoshevskii, K.H. Bevan, K. Zaghib, *J. Power Sources*, **2016**, 306, 431–436.

[16] O. Fischer, *Appl. Phys.*, **1978**, 16, 1–28.

[17] N. Saito, S. Cordier, P. Lemoine, T. Ohsawa, Y. Wada, F. Grasset, J.S. Cross, N. Ohashi, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 6234–6243.

[18] B. Dierre, K. Costuas, N. Dumait, S. Paofai, M. Amela-Cortes, Y. Molard, F. Grasset, Y. Cho, K. Takahashi, N. Ohashi, T. Uchikoshi, S. Cordier, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2017**, 18, 458–466.

[19] S. Cordier, Y. Molard, K.A. Brylev, Y.V. Mironov, F. Grasset, B. Fabre, N.G. Naumov, *J. Cluster Sci.*, **2015**, 26, 53–81.

[20] S. Cordier, F. Grasset, Y. Molard, M. Amela-Cortes, R. Boukherroub, S. Ravaine, M. Mortier, N. Ohashi, N. Saito, H. Haneda, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2015**, 25,189–204.

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

[22] C. Brosset, *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi, A*, **1945**, 20, 1–16.

[23] J.C. Sheldon, *Nature*, **1959**, 184, 1210–1213.

[24] J.C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1007–1014.

[25] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.

[26] M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepción, S. Cordier, Y. Molard, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1963–1971.

[27] A.K. Soper, M.A. Ricci, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 2881–2884.

[28] L.B. Skinner, C. Huang, D. Schlesinger, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, C.J. Benmore, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 074506.

[29] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 2471–2474.

[30] *CPMD, version 3.15.1; IBM Corp. 1990-2008, MPI fr Festkrperforschung Stuttgart, Germany, 1997-2001. http://www.cpmd.org*.

[31] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 6264–6271.

[32] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 014515–6.

[33] S. Izvekov and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 044505–1–9.

[34] O. Markovitch, H. Chen, S. Izvekov, F. Paesani, G.A. Voth, N. Agmon, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 9456–9466.

[35] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**, 3865–3868.

[36] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098–3100.

[37] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789.

[38] N. Troullier, J.L. Martins, *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 1993–2006.

[39] M. Ceriotti, G. Bussi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102, 020601.

[40] M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R.A. Broglia, M. Parrinello, *Comput. Phys. Commun.*, **2009**, 180, 1961–1972.

[41] A. Barducci, G. Bussi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100, 020603.

[42] O. Markovitch, H. Chen, S. Izvekov, F. Paesani, G.A. Voth, N. Agmon, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 9456–9466.

[43] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5749–5752.

[44] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 150–161.

[45] D. Marx, M.E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature*, **1999**, 397, 601–604.

[46] D. Marx, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 1848–1870.

[47] A. Hassanali, M.K. Prakash, H. Eshet, M. Parrinello, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2011**, 108, 20410–20415.

[48] A.A. Hassanali, J. Cuny, M. Ceriotti, C.J. Pickard, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8557–8569.

[49] J. Cuny, A.A. Hassanali, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118, 13903–13912.

[50] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), **2000**, p.118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.

[51] Juan Rodriguez-Carvajal, Thierry Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, Newletter N°20 (May-August) Summer **1998**.

[52] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst*., **2004**, 37, 724-731.

[53] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, 8144–8164.

[54] D. Johnson, *ZView: A software program for IES analysis, Version 2.8*, **2002**.

[55] W. England, M. Cross, A. Hamnett, P. Wiseman and J. Goodenough, *Solid State Ionics*, **1980**, 1, 231–249.

[56] M. Tsai, S. Feng, M. Greenblatt and R. C. Haushalter, *Solid State Ionics*, **1991**, 47, 305–315.

ANNEXES CHAPITRE V

Tableau V.a. Récapitulatif des données de l'affinement structural du composé **13**.

	$(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$ (**13**)
Formule empirique	$Mo_6Br_6S_2O_{18}H_{34}$
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	1441,45
Taille du cristal (mm^3)	0,06 x 0,04 x 0,04
Couleur du cristal	rouge
Système cristallin	trigonal
Groupe d'espace	*R*-3*m* (n°166)
a ; *b* ; *c* (Å)	15,220(2) ; 15,220(2) ; 11,130(1)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 120
Volume ($Å^3$)	2233,0(5)
Z	3
Densité calculée ($g.cm^{-3}$)	3,139
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	10,701
F(000)	1914
λ (Å)	0,71073
T (K)	150
Domaine angulaire 2Θ (°)	de 2,676 à 27,418
Nb de reflections collectées	3434
Nb de reflections indépendantes	640
Nb de reflections observées [I > 2σ(I)]	485
Données / contraintes / parameters affinés	640 / 0 / 32
Goodness-of-fit sur les F^2	1,088
R_1 ; ωR_2	0,0365 ; 0,0948
R_1 ; ωR_2 (toutes les données)	0,0551 ; 0,1003
Densité électronique résiduelle positive et négative (e. $Å^{-3}$)	1,112 ; -1,216

Tableau V.b. Paramètres atomiques, facteurs de déplacement atomique isotropes équivalents ($Å^2$) et occupation statistique de chaque site cristallographique pour le composé **13**.

13						
Mo1	18*h*	0.6093(1)	0.3907(1)	0.4297(1)	1	0.010(1)
Br1	18*h*	0.5523(1)	0.4477(1)	0.2395(1)	0.75	0.010(1)
S1	18*h*	0.5523(1)	0.4477(1)	0.2395(1)	0.25	0.010(1)
Br2	6*c*	0.6667	0.3333	0.6210(2)	0.75	0.009(1)
S2	6*c*	0.6667	0.3333	0.6210(2)	0.25	0.009(1)
O1	18*h*	0.5437(3)	0.4563(3)	0.5448(6)	1	0.016(2)
O2	36*i*	0.6931(4)	0.5705(4)	0.7127(5)	1	0.020(1)

Tableau V.c. Diamètre et épaisseur des pastilles des composés 13, 14 et 15 ayant servi pour les mesures de conductivité protonique.

Composé	**d (cm)**	**e (cm)**
13	10.075	0.916
14	10.066	1.045
15	10.077	1.130

Tableau V.d. Comparaison des valeurs de résistances et de capacitances déduites des diagrammes d'impédance.

Composés	**T (°C)**	**Conditions**	**R_2S (Ω cm^2)**	**C_2/S (F cm^{-2})**	**R_3S (Ω cm^2)**	**C_3/S (F cm^{-2})**
13	25	amb.	$1,6\ 10^5$	$8,0\ 10^{-11}$	$2,8\ 10^5$	$5,0\ 10^{-9}$
13	25	humide	$3,7\ 10^4$	$8,8\ 10^{-11}$	$2,7\ 10^5$	$1,2\ 10^{-8}$
15	25	amb.	$1,1\ 10^4$	$6,3\ 10^{-11}$	$2,2\ 10^5$	$3,0\ 10^{-8}$
15	25	humide	$0,8\ 10^3$	$1,2\ 10^{-10}$	$2,8\ 10^3$	$7,4\ 10^{-9}$
14	25	amb.	$5,2\ 10^4$	$7,0\ 10^{-11}$	$8,2\ 10^6$	$1,2\ 10^{-7}$
14	25	humide	$4,1\ 10^4$	$6,5\ 10^{-11}$	$2,4\ 10^5$	$9,5\ 10^{-8}$
13	25	sec	$1,2\ 10^6$	$9,3\ 10^{-11}$	-	-
15	25	sec	$1,6\ 10^6$	$1,2\ 10^{-10}$	-	-
14	25	sec	$2,4\ 10^7$	$1,1\ 10^{-10}$	-	-

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire a consisté à réaliser, dans un premier temps, la synthèse de nouveaux polymères de coordination basés sur des motifs anioniques à clusters octaédriques de molybdène présentant des charges variables et sur des cations de métaux de transition. Cette partie a conduit à la synthèse de douze nouveaux composés dont la structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X par le monocristal et décrite de façon exhaustive. Ainsi, dix polymères de coordination présentant différentes dimensionnalités et quatre complexes de coordination ont été isolés. Nous avons ainsi démontré la forte influence du nombre de sites de coordination du métal de transition préalablement bloqués (par des molécules d'eau ou des ligands chélatants) sur la topologie des composés finaux. La série de composés [*trans*-$(M)(H_2O)_2][Mo_6Br_8(CN)_6]$ (M = Mn, Fe), Cs_x[*trans*-$(Mn^{+II}_xMn^{+III}_{1-x})$-$(H_2O)_2][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S, Se) et $(H_3O)_2$[*cis*-$Cd(H_2O)_2][Mo_6Br_6Q_2(CN)_6]$ (Q = S, Se) basés sur les motifs à clusters $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ et $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{n-}$ (Q = S, Se, n = 3, 4) révèle l'existence de types structuraux stables basés sur des briques moléculaires de charges variées et donc avec des nombres d'électrons de valence par cluster différents. Ainsi, le motif $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$, avec 24 électrons de valence par cluster, est diamagnétique et luminescent tandis que le motif $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-}$, avec 23 électrons de valence par cluster, est paramagnétique et il n'est pas luminescent. Une telle modulation des propriétés optiques et magnétiques induites de façon réversible par réaction d'oxydo-réduction est particulièrement pertinente pour l'élaboration de matériaux hybrides fonctionnels. Il est important de noter que c'est la première fois que des propriétés de luminescence sont mises en évidence dans des polymères de coordination basés sur des hexacyanures de molybdène. Les deux composés $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}][Mo_6Br_6S_2(CN)_6]_3.12H_2O$ (Q = S, Se) à base de nickel présentent une structure cristalline très originale. En effet, dans ces deux composés, des dimères de nickel sont formés et stabilisés par liaisons hydrogène entre les molécules d'ammoniaque des dimères et les groupements CN des motifs à clusters. C'est le premier exemple de dimères stables sans le moindre contact entre les monomères. Des mesures d'aimantation magnétique en fonction de la température ainsi que des calculs théoriques ont permis de valider le modèle structural et

de mettre en évidence un faible couplage antiferromagnétique entre les atomes de nickel au sein des dimères à très faible température.

Le second axe de recherche de ces travaux a consisté à synthétiser, par hydrolyse contrôlée et auto-assemblage des motifs à clusters, des composés basés sur un réseau de molécules d'eau et de liaisons hydrogène fortes. Un nouveau composé, $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$-$12H_2O$, a été obtenu. L'analyse approfondie de sa structure cristalline et des distances interatomiques a permis de modifier la formulation de composés préexistants et de prédire des propriétés de conductivité protonique pour ces composés. Des simulations de dynamiques moléculaires ainsi que des mesures de conductivité protonique par spectroscopie d'impédance sont venues valider cette hypothèse. Les valeurs des conductivités mesurées atteignent $1{,}4.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ce qui est supérieur aux valeurs communément rencontrées pour les hydrates de particules. De plus les propriétés de luminescence des motifs à clusters sont conservées dans les trois composés ce qui fait d'eux des conducteurs protoniques photoluminescents. Il est à noter que des matériaux combinant photoluminescence et conductivité protonique élargit la gamme d'applications possibles et ils devraient pouvoir être utilisés comme composants dans des dispositifs pour le craquage photocatalytique de l'eau par exemple.

Enfin, par l'étude des composés conducteurs protoniques, nous sommes parvenus à déterminer les conditions de stabilité des motifs $[Mo_6Br^i_8(OH)^a_6]^{2-}$ et $[Mo_6Br^i_6S^i_2(OH)^a_6]^{4-}$ en solution. Les composés conducteurs protoniques étant solubles dans la soude et la potasse, il serait très intéressant de parvenir à recristalliser ces motifs avec le potassium ou le sodium. En effet, ces composés constitueraient les premiers hexahydroxydes de molybdène et pourraient servir de briques moléculaires pour l'obtention de polymères de coordination hybrides inorganiques-organiques par substitution des groupements hydroxyles par des groupements carboxylates ou N-donneur.

INSA de RENNES
Service des Formations

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:
Assemblages de briques moléculaires $Mo_6Q^i_8L^a_6$ (Q = halogène, chalcogène ; L = CN ou OH) à clusters octaédriques de molybdène : synthèse, cristallochimie et propriétés physiques de nouveaux solides inorganiques

Nom Prénom de l'auteur : DAIGRE GILLES

Membres du jury :
- Monsieur CADOT Emmanuel
- Madame FERLAY Sylvie
- Madame COSTUAS Karine
- Monsieur CORDIER Stéphane
- Madame AUDEBRAND Nathalie
- Monsieur CUNY Jérôme

Président du jury : Karine COSTUAS

Date de la soutenance : 21 Décembre 2017

Reproduction de la these soutenue

☒ Thèse pouvant être reproduite en l'état
☐ Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 21 Décembre 2017

Signature du président de jury

K. COSTUAS

Le Directeur,

M'hamed DRISSI

SG

Résumé

Les travaux rapportés dans cette thèse consistent à synthétiser et à caractériser de nouveaux composés à clusters d'éléments de transition par assemblages de briques moléculaires à clusters octaédriques de molybdène. Ils s'inscrivent dans le cadre des activités du Laboratoire International Associé (LIA) CLUSPOM et ont conduit à de nombreuses collaborations notamment avec le Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novossibirsk en Russie. Les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X par la poudre et le monocristal, par spectroscopie infrarouge et de luminescence et par magnétométrie à SQUID.

Le premier volet de cette recherche consiste à faire réagir des briques moléculaires hexacyanées $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ et $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) avec des métaux de transition pour obtenir des composés dont la structure dérive de celle du Bleu de Prusse. Cette stratégie a permis de synthétiser douze nouveaux composés dont neuf polymères de coordination à structure 1-, 2- et 3-D. Une série de composés basés sur les motifs $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ et $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se) a mis en évidence l'existence de types architecturaux stables et une modulation possible des propriétés optiques et magnétiques par contrôle de la charge du motif. Les complexes de coordination $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$-$[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6].12H_2O$ présentent une structure cristalline basée sur des dimères de nickel stabilisés par des liaisons hydrogène. Les mesures d'aimantation magnétique en fonction de la température montrent qu'entre 270 et 13 K, l'ensemble des ions Ni^{2+} présente un comportement paramagnétique. Entre 13 et 2 K, seule la contribution paramagnétique des complexes octaédriques de nickel $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ est mesurée. Il y a donc couplage magnétique, à faible température, entre les complexes de nickel des dimères. Des calculs théoriques sur ces phases ont mis en évidence que ce couplage est de type antiferromagnétique.

Le second volet de recherche consiste à synthétiser, par hydrolyse contrôlée et auto-assemblage des motifs à clusters, des composés basés sur un réseau de liaisons hydrogène fortes et présentant des propriétés de luminescence et de conductivité protonique. Le composé $(H)_2[Mo_6Cl_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (X = Cl, Br) présente une conductivité de $1{,}4.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$.

Abstract

Results reported in this PhD thesis consist in synthesizing and characterizing new transition element clusters based compounds by assembling molybdenum octahedral clusters building blocks. They are part of the activities of the CLUSPOM International Associated Laboratory and have led to numerous collaborations especially with the Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Novosibirsk in Russia. Compounds were characterized by X-ray powder and single crystal diffraction, infrared and luminescence spectroscopies and by SQUID magnetometry.

The first part of this research consists in reacting hexacyano molecular building blocks $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ and $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{4-}$ (Q = S, Se) with transition metals to obtain compounds of which the structure derives from that of the Prussian Blue. This strategy made it possible to synthesize twelve new compounds including nine coordination polymers with structure 1-, 2- and 3-D. A series of compounds based on $[Mo_6Br^i_8(CN)^a_6]^{2-}$ and $[Mo_6Br^i_6Q^i_2(CN)^a_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se) cluster units demonstrated the existence of stable architectural types and possible modulation of optical and magnetic properties by charge switching. The coordination complexes $[\{Ni(NH_3)_6\}_4\{Ni_2(NH_3)_8\}]$-$[Mo_6Br_6Q_2(CN)_6].12H_2O$ have a crystal structure which is based on nickel dimers stabilized by hydrogen bonds. Magnetic magnetization measurements as a function of temperature show that between 270 and 13 K, all Ni^{2+} cations exhibit a paramagnetic behavior. Between 13 and 2 K, only the paramagnetic contribution of nickel octahedral complexes $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ is measured. There is therefore magnetic coupling, at low temperature, between the nickel complexes of the dimers. Theoretical calculations on these phases have shown that this coupling is of the antiferromagnetic type.

The second part of the research consists in synthesizing, by controlled hydrolysis and self-assembly of cluster units, compounds based on a strong hydrogen bonding network and exhibiting luminescence and proton conductivity properties. The compounds $(H)_2[Mo_6X_8(OH)_6]$-$12H_2O$ (X = Cl, Br) and $(H)_4[Mo_6Br_6S_2(OH)_6]$ have conductivities of up to 1.4×10^{-4} $S.cm^{-1}$.

N° d'ordre : 17ISAR 36 / D17 - 36
Institut National des Sciences Appliquées de Rennes
20, Avenue des Buttes de Coësmes - CS 14315 - F-35043 Rennes Cedex
Tél : 02 23 23 82 00 – Fax : 02 23 23 83 96