HAL
open science

Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux de coordination ou supramoléculaires à clusters d'éléments de transition

Anne-Gaelle Chervet

To cite this version:

Anne-Gaelle Chervet. Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux de coordination ou supramoléculaires à clusters d'éléments de transition. Matériaux. Université de Rennes, 2021. Français. NNT : 2021REN1S010 . tel-03334376

HAL Id: tel-03334376

https://theses.hal.science/tel-03334376v1

Submitted on 3 Sep 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par
Anne-Gaëlle CHERVET

Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux de coordination ou supramoléculaires à clusters d'éléments de transition

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 27/01/2021
Unité de recherche : Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Sébastien Floquet	Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines
Guillaume Pilet	Maître de Conférences à l'Université de Claude-Bernard Lyon I

Composition du Jury :

Examinateurs :	Sébastien Floquet	Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines
	Jérôme Cuny	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III
	Guillaume Pilet	Maître de Conférences à l'Université de Claude-Bernard Lyon I
	Karine Costuas	Directrice de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1
Dir. de thèse :	Stéphane Cordier	Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1
Co-dir. de thèse :	Nathalie Audebrand	Professeure à l'Université de Rennes 1
Invité :	Aziz Ghoufi	Maître de Conférences à l'Université de Rennes 1

Sommaire

Introduction générale 1

CHAPITRE I - Clusters et assemblage de clusters 5

1- Clusters d'éléments de transition 7

1.1-Définitions. 7

1.2-Motifs à clusters octaédriques 9

1.3-Synthèse des composés à motifs $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]^{n-}$ 10

1.3-1. Exemples de la synthèse des binaires MX_2 (M = Mo, W ; X = Cl, Br et I) avec une structure en feuillets 11

1.3-2. Réactions d'excision et de métathèse 12

1.4-Structure électronique des motifs à cluster $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]^{n-}$ 14

1.5-Propriétés et applications des composés $A_x[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ 16

1.5-1. Propriétés photophysiques 16

1.5-2. Extinction de luminescence, génération d'oxygène singulet 19

1.5-3. Evolution de la solubilité et des propriétés optiques et électroniques des composés $A_2[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ en fonction de la nature des contre-cations et des ligands 20

1.5-4. Intégration des clusters dans des matériaux et exemples d'applications 22

2- Matériaux de coordination et supramoléculaires 26

2.1-Définitions 26

2.1-1. Matériaux supramoléculaires 26

2.1-2. Polymères de coordination 26

2.1-3. Metal Organic Frameworks (MOFs) 27

2.2-Synthèse des Metal Organic Frameworks 29

2.2-1. Choix des ligands 30

2.2-2. Protocoles de synthèse 32

2.2-3. Synthèses par voie mécanochimique 33

2.3-Propriétés et applications des Metal Organic Frameworks 35

2.3-1. Stockage de l'hydrogène 36

2.3-2. Captage et séparation de gaz 39

2.3-3. Catalyse sélective 40

3- Molécules et matériaux issus d'assemblage de clusters 41

3.1-Molécules de clusters coordinnés par des ligands organiques 42

3.2-Matériaux supramoléculaires de clusters 43

3.3-Polymères de coordination de clusters 44

Références 49

CHAPITRE II - Mise en œuvre des méthodes expérimentales et choix des techniques de caractérisation 55

A- Contexte de l'étude et stratégie de synthèse 57

1- Réaction d'auto-assemblage de motifs $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_6]^{2-}$ et de ligands F_A-G_R-$(F_C)_m$. 60

1.1-Choix des clusters 60

1.2-Choix des ligands 63

2- Simulations 67

B- Mise en œuvre des méthodes expérimentales et choix des techniques de caractérisation 68

1- Stœchiométrie ligand-cluster et dimensionnalité de réseau 69

2- Description des outils de caractérisation utilisés 71

3- Caractéristiques et précautions de manipulation du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ 73

3.1-Réactivité du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, sous différentes conditions 73

3.1-1. Le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ 74

3.1-2. Le composé désolvaté $((nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ 75

3.1-3. Le composé dihydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ 75

3.1-4. Le composé hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ 76

3.2-Protocoles expérimentaux pour la manipulation de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ 78

4- Choix de la synthèse par voie mécanochimique 80

4.1-Pertinence de la méthode 80

4.2-Principe de fonctionnement de la méthode 81

4.3-Caractéristiques des broyeurs 84

4.3-1. Broyeur planétaire 84

4.3-2. Broyeur à oscillation 85

Références 86

Chapitre III - Nouveaux matériaux polycristallins organiques / inorganiques à base de clusters octaédriques de molybdène 89

1- Résultats des synthèses issues de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique 91

1.1-Synthèses par voie solvothermale 91

1.1-1. Choix des paramètres de synthèse 91

1.1-2. Résultats des synthèses 93

1.2-Synthèses par voie mécanochimique 95

1.2-1. Essais préliminaires 97

1.2-2. Mise en évidence d'une nouvelle phase après réaction par mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ et l'acide téréphtalique 105

1.2-3. Broyage d'un produit de réaction mécanochimique non complète 108

1.2-4. Lavage du produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique 109

1.2-5. Influence des paramètres de mécanosynthèse 111
1.2-6. Répétabilité des synthèses 120
1.2-7. Conclusion 121
1.3- Caractérisations physico-chimiques 122
1.3-1. Analyses EDS 122
1.3-2. Spectres infrarouge 123
1.3-3. Déplacement de l'émission de photoluminescence 129
1.4- Détermination structurale 131
1.4-1. Modèle partiel de structure à partir des données de DRX de laboratoire ... 131
1.4-2. Modèle partiel de structure à partir des données du synchrotron 136
1.4-3. Analyses des distances interatomiques et placements possibles du ligand téréphtalate dans les modèles affinés 140
1.4-4. Conclusion 143
2- Résultats des synthèses issues de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique 145
2.1- Synthèses par voie solvothermale 145
2.1-1. Choix des paramètres de synthèse 145
2.1-2. Résultats des synthèses 146
2.2-Synthèses par voie mécanochimique 147
2.2-1. Tests préliminaires 148
2.2-2. Mise en évidence d'une nouvelle phase après réaction par mécanosynthèse entre $(nBu_4N)2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique 154
2.2-3. Influence des paramètres de mécanosynthèse 155
2.2-4. Synthèse mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide succinique, un ligand de structure analogue à l'acide fumarique 160
2.3-Caractérisations physicochimiques 163
2.3-1. Analyses EDS 163
2.3-2. Spectres infrarouge 164
2.3-3. Déplacement de l'émission de photoluminescence 168
2.4-Résolutions structurales 170
2.4-1. Modèle partiel de structure à partir des données de DRX de laboratoire ... 170
2.4-2. Modèle partiel de structure à partir des données du synchrotron 174
2.4-3. Analyses des distances interatomiques et positionnements possibles du ligand fumarate dans les modèles affinés 177
2.4-4. Conclusion 179

Références 180

Chapitre IV- Simulations 181

1- Calculs et simulations à partir des modèles de structure 183
2- Simulation en empilement et dynamique moléculaire 188

Références 190

Conclusion générale 191

Annexes 195

1- Techniques de synthèse 197
1.1-Synthèse des précurseurs de départ 197
1.1-1. Synthèse du composé $MoBr_2$ de départ à haute température 197
1.1-2. Synthèse du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ 198
1.1-3. Synthèse du composé $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ 199
1.1-4. Synthèse du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ 199
1.2-Mécanosynthèses par broyage 199
1.2-1. Broyeur à oscillation utilisé 200
1.2-2. Broyeur planétaire utilisé 202
1.2-3. Procédure des synthèses 203
1.2-4. Paramètres des synthèses 204
1.3-Synthèse par voie solvothermale 204
2- Techniques de caractérisation 207
2.1-Diffraction des rayons X par le monocristal 207
2.1-1. Acquisition des données 207
2.1-2. Résolution structurale 207
2.1-3. Affinement du modèle structural 208
2.2-Diffraction des rayons X par la poudre 209
2.2-1. Acquisition des données de diffraction des rayons X sur diffractomètre de laboratoire 209
2.2-2. Acquisition de données de diffraction des rayons X au synchrotron SOLEIL (ligne CRISTAL) 210
2.2-3. Indexation des raies de diffraction 211
2.2-4. Extraction des composantes individuelles par la méthode de Le Bail 215
2.2-5. Détermination du modèle structural 217
2.2-6. Affinement du modèle structural 218
2.3-Spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 219
2.4-Analyse dispersive en énergie, EDS 221
2.4-1. Principe de l'analyse 221
2.4-2. Equipements utilisés 221
2.5-Mesure de spectre de photoluminescence 222
3- Techniques de simulation 223
3.1-Champs de force 224
3.1-1. Les interactions intramoléculaires $V_{lié}$ 224
3.1-2. Les interactions intermoléculaires $V_{non\ lié}$ 226
3.2-Conditions aux limites périodiques 227
3.3-Ensemble statistique 228
3.3-1. Ensemble statistique choisi pour les simulations en empilement et en dynamique moléculaire 229
3.3-2. Ensemble statistique choisi pour l'insertion de molécules à partir des modèles de structure partiels affinés en quantique 229
3.4-Méthode d'empilement 229
3.5-Simulation en dynamique moléculaire 230
3.6-Simulation en Monte-Carlo dans le système Grand Canonique (GCMC) 231
4- Annexes au chapitre III : données structurales 233

Références 243

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années, les clusters d'éléments de transition suscitent un grand intérêt pour la réalisation de matériaux multifonctionnels. En effet, selon les natures chimiques des clusters, des ligands et des contre-cations auxquels ils sont associés, ils possèdent des propriétés magnétiques, chimiques et/ou optiques (absorption/émission) particulières, en raison de la présence de liaisons métal-métal dans le cluster. Leurs propriétés uniques permettent d'entrevoir de vastes champs d'applications potentielles (éclairage, affichage, marquage, photocatalyse de l'eau…). Les matériaux à base de clusters sont ainsi en mesure de fournir une réponse à des enjeux sociétaux tels que la lutte anti-contrefaçon, la nanomédecine ou encore les énergies renouvelables…. Des difficultés inhérentes à la manipulation des composés à clusters pour élaborer ce type de matériaux, qui constituent des verrous technologiques, doivent être contournées. Par exemple après synthèse par chimie du solide à hautes températures, les composés à clusters sont cassants et difficiles à mettre en forme. L'insertion dans des matrices polymériques (organiques ou inorganiques) permet de contourner cette difficulté. Plusieurs travaux rapportent l'insertion des clusters dans différents types de matrices (silice, cristaux liquides, PMMA, PLGA, téflon…) afin de former de nouveaux matériaux multifonctionnels. Des interactions entre le cluster et la matrice sont possibles et peuvent donner lieu à des effets de synergie exploitables en vue de nouvelles applications.

Ces dernières années, les clusters d'éléments de transitions ont notamment fait l'objet de recherches pour leur utilisation en tant que briques moléculaires afin de « construire » des réseaux de coordination ou des réseaux supramoléculaires. À l'image des « Metal Organics Frameworks » (MOFs) qui forment des réseaux microporeux à partir de polyèdres métalliques et de ligands organiques polytopiques, ces réseaux pourraient allier les propriétés des clusters à celles du réseau formé et induites par les ligands mis en jeu. Le molybdène est un élément abondant et les clusters de molybdène sont peu chers à synthétiser en comparaison à des complexes de métaux nobles souvent utilisés par exemple en photocatalyse. Les clusters octaédriques de molybdène, que nous avons étudiés dans ces travaux de thèse, possèdent des propriétés de luminescence et la capacité d'échanger de l'énergie ou des électrons avec d'autres espèces. La haute symétrie des motifs à clusters en fait des candidats adaptés à la réalisation de réseaux de coordination. Afin d'élaborer des matériaux de coordination à base de clusters d'éléments de transitions, deux stratégies d'autoassemblage peuvent être employées. Les deux s'appuient sur le remplacement des ligands terminaux du cluster, qui sont des atomes ou des

molécules qui stabilisent chimiquement le cluster, afin de connecter ceux-ci de manière covalente. La première stratégie consiste en la fonctionnalisation préalable des clusters avec des ligands peu labiles, puis en la formation du réseau de coordination par l'attache des ligands à travers une espèce intermédiaire. La seconde consiste à assembler directement les unités de constructions par le choix judicieux des ligands du motif à cluster à remplacer par des espèces multitopiques. En chimie des clusters, il est préférable de diminuer le nombre d'étapes afin d'obtenir ces réseaux. Cependant, à notre connaissance, aucun exemple de réseau étendu cristallographiquement bien identifié, obtenu selon la seconde stratégie, n'a été rapporté dans la littérature. Une des raisons est que cette stratégie nécessite des motifs à cluster réactifs, requérant des conditions de manipulation contraignantes. Des techniques de synthèses alternatives innovantes mettant en jeu des espèces moins réactives doivent donc être imaginées afin de s'affranchir de cette difficulté.

Notre travail de thèse avait pour objectif d'élaborer des matériaux de coordination de clusters d'éléments de transition s'appuyant sur le modèle des Metal Organic Frameworks. Des matériaux de coordination à clusters d'éléments de transition de type MOF pourraient en effet permettre d'augmenter les capacités d'adsorption et de catalyse déjà répertoriées sur les MOFs usuels. Des ligands organiques polytopiques tels que les acides dicarboxyliques ou les amines seront utilisés avec des motifs à clusters de molybdène. Jusqu'à présent, les premiers essais effectués dans l'équipe CSM avec le ligand ditopique 4,4'-bipiridine avaient permis de fonctionnaliser des clusters de rhénium et d'obtenir des réseaux étendus supramoléculaires caractérisés par le maintien des propriétés de luminescence du cluster et par une structure poreuse. Dans les synthèses effectuées au cours de ce travail de thèse, le motif à cluster et les ligands ont été choisis de manière pertinente pour atteindre l'objectif souhaité. Les motifs à clusters d'éléments de transition sont choisis de manière à pouvoir être connectés à partir des fonctions chimiques de ligands multitopiques. Les ligands sont choisis selon leurs fonctions chimiques capables de se lier au cluster et selon les groupements chimiques séparant ses fonctions. En effet, selon le ligand, une variation des propriétés mécanique, physique et chimique pourra être observée sur les matériaux de coordination résultant de la coordination avec les clusters.

Le premier chapitre de ce mémoire fera l'introduction sur les clusters d'éléments de transition, les matériaux supramoléculaires et de coordination, ainsi qu'un état de l'art sur les assemblages de clusters déjà rapportés dans la littérature. Le deuxième chapitre s'intéressera à la stratégie de synthèse imaginée afin de réaliser des matériaux de coordination de clusters de

molybdène, à l'image des MOFs. Dans le chapitre III, nous verrons les résultats obtenus sur des synthèses réalisées à partir du composé à cluster de molybdène choisi comme précurseur (i.e. $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$) et de deux ligands (i.e. acide fumarique et acide téréphtalique) qui ont permis d'obtenir les polymères de coordination, cristallisés sous forme de poudre, avec les résolutions structurales les plus abouties. Dans le chapitre IV, seront présentés les principes et les résultats de simulations réalisées dans l'objectif de modéliser la réactivité des clusters avec les acides ainsi que les structures cristallines des composés obtenus.

CHAPITRE I

Clusters et assemblage de clusters

1- Clusters d'éléments de transition

1.1- Définitions

En chimie, le terme cluster est souvent utilisé pour décrire des agrégats d'atomes, métalliques ou non. Ce travail de thèse concerne plus particulièrement les clusters de métaux de transition introduits dans la littérature en 1964 par Frank-Albert Cotton [F.A. Cotton, 1964]. Le terme cluster est défini ici comme « un groupe fini d'atomes métalliques qui sont maintenus principalement, ou au moins dans une large mesure, par des liaisons directes entre les atomes métalliques, même si certains atomes non métalliques peuvent également être intimement associés au cluster » [F. A. Cotton, 1964]. Ainsi, les distances entre les atomes métalliques dans le cluster sont très proches de celles du métal massif même si les environnements des atomes métalliques sont différents [V. K. Grigorovich, 1989 ; W. P. Anderson *et al.*, 1994]. Dans le cluster comme dans le métal massif, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble des atomes métalliques. La taille nanométrique de ces clusters a pour conséquence une discrétisation des niveaux d'énergie contrairement au métal massif. Les électrons se retrouvent alors confinés dans ces agrégats générant des propriétés optiques [B. Dierre *et al.*, 2017], électriques [B. Dierre et *al.*, 2017 ; B. M. Boardman *et al.* ; 2011] et magnétiques particulières [A. J. Cox et *al.*, 1994 ; X. Roy et *al.*, 2013].

Les clusters d'éléments de transition forment des polyèdres de symétries bien définies, variant en fonction de la nature et du nombre d'atomes métalliques dans le cluster (nucléarité). Ce nombre s'étend de deux à plusieurs atomes (généralement pas plus d'une dizaine en chimie du solide). La figure 1.1 présente des exemples de motifs à cluster d'éléments de transition selon différentes nucléarités. Le type de géométrie du cluster est induit par le nombre de ligands autour du métal, leur disposition autour du métal et par les recouvrements entre les orbitales atomiques qui en découlent. Les ligands dit '*inners'* se trouvent sur les faces ou les arêtes du cluster métallique, et les ligands dits '*apicaux'* se placent sur les sommets du polyèdre métallique (figure 1.1 et 1.2). Le formalisme de H. Schäfer et H. G. Von Schnering utilisé dans ce manuscrit permet d'en rendre compte dans la notation de la formule du composé, par le biais des symboles a et i correspondant respectivement à apical et inner [H. Schäfer *et al.*, 1964]. L'ensemble formé par le cluster et ses ligands est appelé « motif à cluster ». La symétrie réelle du cluster dévie très souvent de la géométrie idéale en raison d'effets stériques et électroniques des ligands auxquels il est lié. Dans les composés à clusters, les motifs –chargés ou neutres-

sont soit liés les uns aux autres par la mise en commun d'atomes métalliques ou de ligands, soit isolés. La notation de Schäfer rend compte des différents types de ponts entre les motifs par les notations a-a (apical-apical), i-i (inner-inner), i-a (inner-apical) ou a-i (apical-inner). Dans le cas de motifs isolés, la cohésion structurale est assurée par des interactions de type coulombien entre les motifs et les contre cations. Lorsque les motifs isolés sont neutres, la cohésion structurale est assurée par des liaisons de type van der Waals. Le tableau 1.1 présente la terminologie utilisée dans le cas d'exemples de clusters octaédriques à faces coiffées.

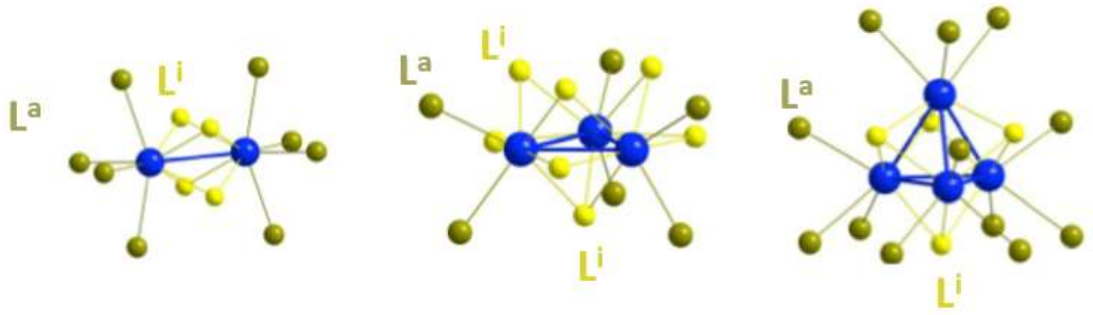


Figure 1.1 : Exemples de motifs à clusters de nucléarité 2, 3 et 4. Les atomes métalliques sont représentés en bleu.

Tableau 1.1 : Terminologie utilisée dans le cas de clusters octaédriques à faces coiffées.

M_6	**Cluster**
$\{M_6L^i_8\}^{m+}$	**Cœur du motif à cluster**
$[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$	**Motif à cluster**
$A_2[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$	**Composé à cluster : 2 cations A^+ et un motif $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{2-}$.**
$B[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$	**Composé à cluster : 1 cation B^{2+} et un motif $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{2-}$.**

La nature des ligands et la nature des contre cations utilisés sont très variées. Les ligands sont généralement des halogènes, des chalcogènes ou peuvent encore être des molécules inorganiques, organiques voire organométalliques neutres ou chargées. Les contres cations sont des alcalins, des alcalino-terreux, des cations métalliques ou des molécules organiques ou organométalliques chargées positivement.

L'environnement local du cluster (cations, matrice inorganique ou organique, surface) influence les propriétés physiques des composés à clusters puis des matériaux à clusters après intégration. Le VEC (Valence Electron Count) correspond au nombre d'électrons de valence participant aux liaisons métalliques. Il se calcule en considérant des liaisons métal-ligand à caractère ionique, avec un transfert électronique complet du cluster vers les ligands et des contre cations vers le cluster. Pour illustrer le calcul d'un VEC, prenons l'exemple d'un composé $A_2[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$, avec A un contre cation alcalin et X, un halogène :

- chaque atome de molybdène ([Kr] $4d^5\ 5s^1$) possède 6 électrons de valence, soit 36 électrons pour six atomes de molybdène ;

- les deux alcalins A^0 sont oxydés en A^+ en donnant un électron chacun au cluster ;

- les quatorze halogènes X^0 sont réduits en X^- en prenant chacun un électron au cluster.

Le VEC est donc : $2\times1 + 6\times6 - 14\times1 = 24e/Mo_6$.

Les clusters dits hétérométalliques [E. G. Tulsky *et al.*, 2001] contiennent des atomes métalliques de nature différente. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes consacrés aux clusters homométalliques octaédriques de types Mo_6.

1.2- Motifs à clusters octaédriques

Les motifs à clusters octaèdriques d'éléments de transition sont de deux types, $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$ et $[\{M_6L^i_{12}\}L^a_6]^{n-}$, en fontion de la configuration électronique du métal. La figure 1.2 représente ces deux types de motifs à cluster octaédriques.

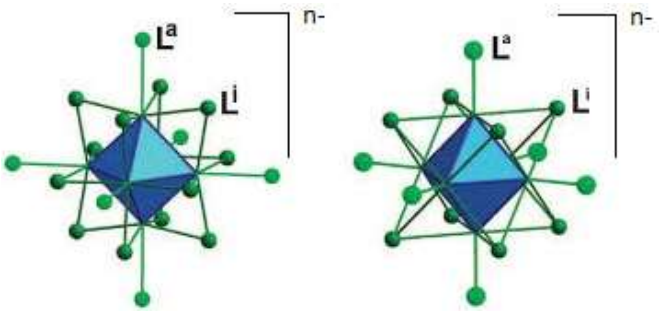


Figure 1.2 : Schéma représentant un motif à cluster octaèdrique $[\{M_6L^i_{12}\}L^a_6]^{n-}$ (à gauche) et $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$ (à droite). Le cluster métallique est représenté en bleu [B. Fontaine *et al.*, 2011].

Par exemple, les clusters halogénés de niobium ([Kr] $4d^5$ $5s^1$) et de tantale ([Xe] $4f^{14}$ $4d^3$ $5s^2$) sont caractérisés par des motifs halogénés notés $[\{M_6L^i_{12}\}L^a_6]^{n-}$ à arêtes pontées pour des VEC allant de 14 à 16. En revanche, les clusters de molybdène ([Xe] $4d^5$ $5s^1$) et de tungstène ([Xe] $4f^{14}$ $4d^3$ $5s^2$) sont caractérisés par des motifs halogénés à faces coiffées notés $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]^{n-}$ pour des VEC allant de 23 à 24.

Les composés à clusters sont synthétisés par des procédés multi-étapes associant chimie du solide et chimie en solution. Une fois préparés par chimie du solide, les composés sont dissouts. En solution, il s'avère que la réactivité des ligands inners et celle des ligands apicaux sont différentes. Pour les deux types de motifs octaédriques, grâce à des liaisons $M\text{-}X^i$ très covalentes, les ligands inners créent une coque rigide autour du cluster et sont très peu labiles en conditions peu oxydantes. Sheldon est le premier, en 1960, à mettre en évidence la stabilité de l'entité $\{Mo_6Cl^i_8\}^{4+}$ au travers d'une multitude de réactions chimiques [Sheldon., 1960]. La liaison métal-ligand apicale présente un caractère covalent moins important que la liaison métal-ligand inner. Par conséquent, les ligands L^a sont plus labiles que les ligands L^i et ainsi, ils sont plus faciles à échanger en solution par des ligands fonctionnels [Cotton et *al.*, 1964 ; Sheldon, 1960].

1.3- Synthèse des composés à motifs $[M_6X^i_8X^a_6]^{n-}$

Les clusters octaédriques peuvent être obtenus par différentes méthodes de la chimie en solution ou de la chimie du solide selon la nature du métal de transition mis en jeu (3d, 4d et 5d). Les clusters à base d'éléments 3d rapportés dans la littérature, sont pour la majorité constitués de chrome et de cobalt et sont synthétisés en solution à basse température avec des ligands neutres de type phosphine en ligand apical [B. Hessen *et al.*, 1993 ; B. M. Boardman *et al.*, 2011]. Les clusters octaédriques d'éléments 4d ou 5d situés sur la gauche de la série des éléments de transition dans le tableau périodique (Nb, Mo, Ta, W, Re) vont en général être synthétisés par chimie du solide à haute température [F. Gulo *et al.*, 2011 ; R. D. Hogue *et al.*, 1969 ; D. N.T. Hay et *al.*, 2002 ; T. Hummel et *al.*, 2016 ; G. Pilet et *al.*, 2005] tandis que les clusters situés vers le milieu (Ru, Rh) peuvent être obtenus par chimie en solution [P. J. Dyson et *al.*, 2004] avec des ligands neutres de type carbonyles. Les ligands impliqués dans la synthèse des motifs à clusters par chimie du solide sont souvent des halogènes et des chalcogènes.

1.3-1. Exemples de la synthèse des binaires MX_2 (M = Mo, W ; X = Cl, Br et I) avec une structure en feuillets

Le binaire $MoCl_2$ a été l'un des premiers composés à clusters à avoir été isolé et caractérisé [W. Blomstrand et *al.*, 1859]. Plus généralement, les binaires MX_2 (M_6X_{12} ; M = Mo, W ; X = Cl, Br et I), sont utilisés largement comme précurseurs dans la synthèse d'assemblages moléculaires fonctionnels par chimie en solution ou bien de ternaires inorganiques par chimie du solide.

Les binaires MX_2 sont basés sur les motifs $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ et sont isostructuraux. Chaque cluster est lié à 4 autres clusters par des ponts X^{a-a} formant ainsi des couches $[\{M_6X^i_8\}X^{a-a}_{4/2}X^a_2]$. Les 4 ligands X^{a-a} sont situés dans le même plan tandis que les ligands X^a sont en position *trans*. La figure 1.3 montre les connexions inter-motifs dans un feuillet de $[\{M_6X^i_8\}X^{a-a}_{4/2}X^a_2]$. La cohésion structurale entre les feuillets est assurée par des interactions de van der Waals entre les atomes d'halogène. Les plans de clusters empilés en quinconce forment ainsi une structure en feuillets (cf. figure A.2 en annexe 1.1-1. de ce manuscrit).

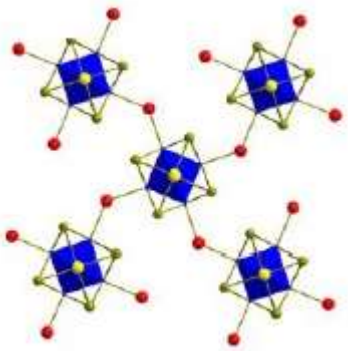


Figure 1.3 : Représentation des connexions inter-motifs dans un feuillet de motifs à cluster des binaires Mo_6X_{12}. Les clusters métalliques sont représentés en bleu, les ligands inner en vert et les ligands apicaux partagés, en rouge.

Si ces composés sont isostructuraux, les méthodes de préparation sont très variables d'un système à un autre comme décrit succinctement ici.

La synthèse de Mo_6Cl_{12} et W_6Cl_{12} peut être réalisée selon plusieurs voies :

- à haute température. Les intermédiaires $MoCl_3$ ou WCl_4 sont d'abord préparés par réduction de $MoCl_5$ ou WCl_6 par le molybdène ou le tungstène métallique respectivement. Les binaires sont ensuite obtenus par dismutation de $MoCl_3$ ou WCl_4 à 650°C et 600°C respectivement [R. E. McCarley *et al.*,1964 ; D. N. T. Hay *et al.*, 2004] ;

- à température modérée (≈ 350°C). Les composés $MoCl_5$ ou WCl_6 sont réduits par un métal tel que le bismuth, le gallium ou bien l'aluminium en ampoule de silice. Après solubilisation en milieu acide, les binaires $(H_3O)_2[\{M_6X^i_8\}X^a_6],xH_2O$ sont recristallisés puis décomposés sous vide dynamique à 350°C [V. Kolesnichenko *et al.*, 1998].

Le binaire $MoBr_2$ (Mo_6Br_{12}) est synthétisé à 700°C à partir de molybdène métallique et de vapeurs de brome selon un procédé multi-étapes. Le composé $MoBr_3$ synthétisé lors d'une première étape est ensuite décomposé dans une seconde étape en Mo_6Br_{12} et $MoBr_4$. La synthèse est détaillée dans la partie annexe de ce manuscrit.

Le binaire MoI_2 est préparé à partir de poudre de molybdène et d'iode à 700°C en ampoule de silice.

1.3-2. Réactions d'excision et de métathèse

Un composé qui présente une structure dans la laquelle les motifs sont liés les uns aux autres par des ponts halogènes pour former des chaines (1-D), des plans (2-D) ou des réseaux tridimensionnels de motifs est insoluble ou très peu soluble. Nous pouvons citer ici quelques exemples de composé de dimensionnalité 1-D, 2-D et 3-D :

- le ternaire $NaMo_6Cl_{13}$ (structure 1-D, $[\{Mo_6Cl^i_8\}Cl^{a-a}_{2/2}Cl^a_4]$ [S. Boeschen *et al.*, 1991] ;
- les binaires MX_2 (structure 2-D, M= Mo, W et X= Br, Cl ; $[\{Mo_6X^i_8\}X^{a-a}_{4/2}X^a_2]$ [Y.-Q. Zheng *et al.*, 1998] ;
- les phases de Chevrel (structure 3-D, $Pb[\{Mo_6Q^i_2Q^{i-a}_{6/2}\}Q^{a-i}_{6/2}]$; Q = S et Se) [J. Guillevic *et al.*, 1976].

La réaction dite 'd'excision' est utilisée pour obtenir des précurseurs dans lesquels les motifs sont isolés les uns des autres. Ainsi, les composés de type $A_2[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$ dans lesquels la cohésion structurale est assurée par des interactions coulombiennes entre cations et motifs présente généralement une bonne, voire une grande solubilité. La réaction dite 'd'excision' consiste à casser les ponts inter motifs des binaires en les faisant réagir avec un sel de type AQ (A = gros cation monovalent, Q = halogène, CN, NCS…). Cette réaction peut être réalisée par chimie du solide à haute température dans des ampoules scellées sous vide, ou en solution, en fonction du sel utilisé pour l'excision et du cluster. Le choix du sel mis en œuvre peut être effectué au travers du choix du ligand apical et du contre-cation. Le contre-cation choisi permet de moduler la réactivité et les propriétés du composé en modulant les distances inter-motifs dans les structures et donc la densité des motifs. À titre d'exemple, la réaction à 700°C entre

$MoBr_2$ et CsBr (préalablement mélangés et pastillés pour plus de contact), conduit au composé à cluster $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ dans lequel les motifs sont isolés les uns des autres.

La réaction dite 'de métathèse' consiste à échanger en solution :

i) soit les contre-cations inorganiques par des cations organiques. Par exemple, après solubilisation du ternaire $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ dans un mélange H_2O-éthanol, l'ajout de $(nBu_4N)Br$ conduit au composé $(nBu_4N)_2Mo_6Br^i_8Br^a_6$;

ii) soit les ligands apicaux halogènes par des ligands inorganiques ou organiques. Par exemple, la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ et un mélange éthanol/HCl (80/20) à 60°C pendant deux jours conduit à $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ [S. Akagi *et al.*, 2018] ;

iii) à la fois les contre-cations et les ligands apicaux. La réaction entre $MoBr_2$ et le fluorure de tétrabutylamonium $(nBu_4N)F,3H_2O$ dans le méthanol à 55°C conduit au composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ [G. Daigre, 2017].

La nature du contre cation A^+ influence la solubilité des phases $A_2[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$. Par exemple, $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ est soluble dans l'eau à pH < 2 ou dans des mélanges 50-50 H_2O/éthanol. $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ sont très solubles dans l'acétone et l'acétonitrile. Seuls $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ sont solubles dans le dichlorométhane et le THF.

La réaction de fonctionnalisation consiste à échanger les ligands halogènes apicaux du cluster par des ligands inorganiques ou bien organiques qui vont i) soit lui apporter une fonction chimique, ii) soit améliorer ses propriétés physiques ou bien accroitre sa réactivité vis-à-vis de molécules organiques tels que les acides carboxyliques comme nous le verrons dans la suite du manuscrit. La réaction de fonctionnalisation peut être une simple métathèse en solution mais elle implique le plus souvent de passer par des intermédiaires en utilisant des réactions multi étapes. Par exemple, de nombreux assemblages supramoléculaires $(nBu_4N)_2[\{Mo_6X^i_8\}L^a_6]$ (X = Br, I ; L = RCOO et R = CH_3, $C(CH_3)_3$, α-C_4H_3O, C_6H_5, α-$C_{10}H_7$, ou C_nF_{2n+1}) nécessitent de remplacer dans un premier temps les ligands apicaux X^a dans le motif $[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$ (X = Br, I) par des molécules de solvants ou bien par des groupements méthanoates [M. Prévôt *et al.*, 2015 ; K. Kirakci *et al.*, 2012 ; M. A. Mikhailov *et al.*, 2016].

Note. Il est important de souligner que les halogénures et tous les intermédiaires réactionnels sont très réactifs vis-à-vis de l'eau pour former des aqua-hydroxo complexes à cœur $\{M_6X^i_8\}$

[G. Daigre et *al.*, 2018]. Les clusters ont tendance à s'hydrolyser au-dessus d'un pH = 2 en milieu aqueux ou bien lorsque les solvants organiques ne sont pas suffisamment anhydres.
Il est donc impératif :

- de contrôler le pH pour les réactions en milieu aqueux ;
- de travailler sous atmosphère contrôlée pour les réactions ayant lieu en milieu organique ;
- de rechercher des synthèses innovantes permettant de s'affranchir des réactions d'hydrolyse.

1.4- Structure électronique des motifs à cluster $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]^{n-}$

Les composés qui ont fait l'objet de ce travail de thèse sont caractérisés par des motifs isolés. Les motifs interagissent peu les uns avec les autres et interagissent peu avec les contre-cations. Par conséquent, ils présentent un caractère moléculaire important. Les structures électroniques des composés obtenus dérivent donc très fortement de celles calculées par les méthodes de chimie théorique pour des motifs isolés en phase gaz à 0K.

En 1964, F.A. Cotton et T.E. Hass [F.A. Cotton *et al.*, 1964] ont réalisé les premiers calculs d'orbitales moléculaires sur les motifs à cluster octaédriques. Ils ont proposé des structures électroniques pour les cœurs de motif à cluster de types $\{M_6L^i_8\}^{4+}$ et $\{M_6L^i_{12}\}^{2+}$ (L= halogène ou chalcogène). Celles-ci ont été calculées en considérant des liaisons covalentes à travers les combinaisons des orbitales frontières de six fragments ML^i_4 plans carrés, avec partage des ligands L^i entre les fragments. En 1983, T. Hughbanks et R. Hoffman démontrent l'importance de la prise en considération des ligands apicaux L^a sur les résultats des calculs d'orbitales et des positions de leurs niveaux d'énergie [T. Hughbanks *et al.*, 1983]. En effet, s'il y a pourtant une déstabilisation des orbitales métal-métal liantes, le déplacement orbitalaire observé par ajout du ligand apical au modèle de $\{M_6L^i_8\}$ aboutit à une augmentation de l'écart HOMO-LUMO. Cela permet d'expliquer le fait que le motif isolé $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ est plus stable que le cœur $\{M_6L^i_8\}$ isolé. La déstabilisation des orbitales est due au caractère donneur π des ligands apicaux. Elle témoigne d'une forte interaction entre les métaux et les ligands apicaux. La figure 1.4 présente l'aspect des diagrammes orbitalaires des cœurs de motif à cluster $\{M_6L^i_8\}$ et des motifs à cluster $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$.

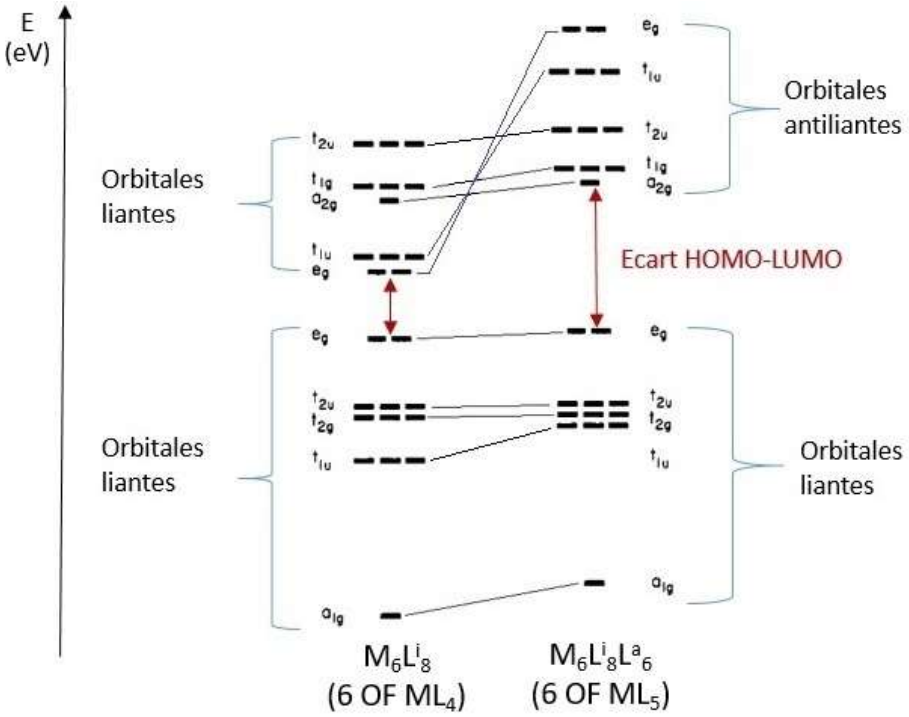


Figure 1.4 : Diagrammes d'orbitales moléculaires $M_6L^i_8$ et $M_6L^i_8L^a_6$ [T. Hughbanks *et al.*, 1983]

De façon schématique, le diagramme d'orbitale moléculaire du motif $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ isolé en prenant en compte l'ensemble des ligands inners et apicaux est calculé à partir de la combinaison des orbitales frontières de six fragments ML_5 ($ML^i_4L^a$) pyramidaux à base carrée avec le partage des ligands L^i à la base de la pyramide. Les diagrammes obtenus mettent en évidence douze orbitales liantes. La population électronique de tous les niveaux liants conduit à un VEC de 24. Cette valeur est ainsi la valeur maximale de VEC pour ces motifs. Ceci explique que les motifs $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ avec des VEC de 24 sont les plus stables. Ce résultat s'applique pour les motifs portant le même type d'halogène sur les positions inner et apical $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ ($L^i = L^a = X$ = Cl, Br et I) et pour les motifs portant des atomes d'halogène différents sur les positions inners et sur les positions apicales $[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ ($L^i = X$; $L^a = X'$ = F, Cl, Br, I). Pour un même cœur $\{M_6X^i_8\}$, l'écart HOMO-LUMO est réduit ou augmenté en fonction du caractère donneur de X', ce qui va avoir pour effet de modifier les propriétés du motif $[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ *(cf. partie 1.5 suivante)* [S. Akagi *et al.*, 2018 ; S. Akagi, 2019].

Des calculs récents ont été réalisés par une méthode basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) appliquée au solide dans les composés $Cs_2[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ (X= Cl, Br, I) [N. Saito *et al.*, 2017]. Dans ce type de calcul, les paramètres de maille et la disposition des cations et des motifs dans la maille sont pris en compte. Ils mettent en évidence que la nature de l'halogène X a une influence sur la structure des bandes de valence et sur le degré d'hybridation

des orbitales moléculaires Mo-X. Ainsi, selon la nature du ligand X, les liaisons sont plus ou moins covalentes ou ioniques et les électrons plus ou moins déplacés vers le cluster ou les ligands. Les résultats des calculs sur les composés de l'état solide et ceux réalisés pour les motifs isolés donnent des résultats très similaires reflétant ainsi la nature très moléculaire des motifs $[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ et des composés $A_2[\{M_6X^i_8\}X^a_6]$ associés.

1.5- Propriétés et applications des composés $A_x[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$

1.5-1. Propriétés photophysiques

Les composés à clusters contenant des motifs $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ (M= Mo(II), W(II), Re(III)) possèdent des propriétés optiques intéressantes. Ils absorbent dans une fenêtre très large de l'ultraviolet au visible. Cette fenêtre d'absorption qui détermine la couleur des composés dépend du VEC, de la nature du métal et de celles des ligands. À titre d'exemple, les composés avec un VEC de 23 ont une couleur marron/verte et les composés à VEC 24 possèdent des colorations allant du jaune clair au rouge foncé en fonction du ligand comme illustré sur la figure 1.5 dans le cas des halogénures de molybdène. La figure 1.6 montre la poudre du composé à cluster $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ à la lumière du jour et sous irradiation UV.

a)

b)

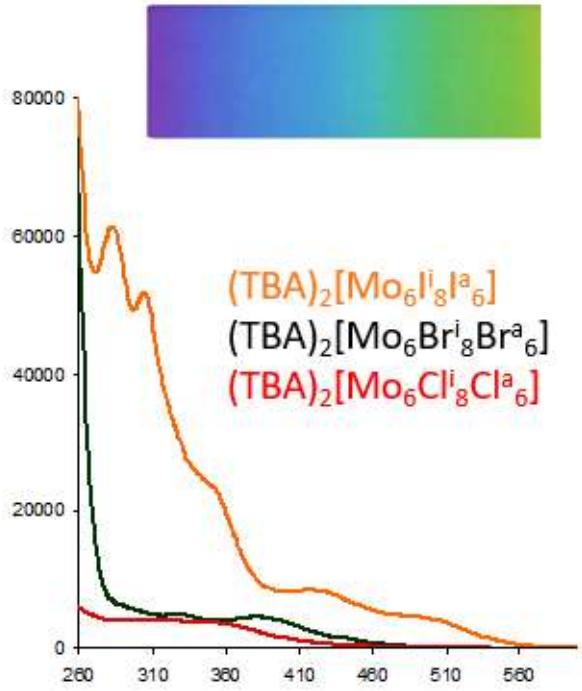


Figure 1.5 : a) Images de poudres de $Cs_2[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$ (X = Cl, Br et I) à la lumière du jour. b) Spectres d'absorption des composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6X^i_8\}X^a_6]$ en solution dans l'acétone (nBu_4N^+ = contre cation tétrabutylammonium)

Cette famille de composés présente des propriétés de photoluminescence dans le rouge et proche infrarouge (IR) (figure 1.5 et 1.6).

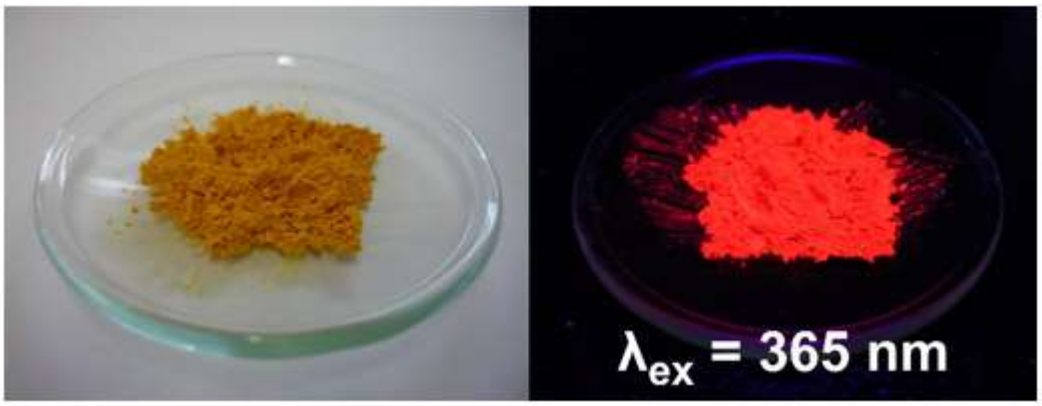


Figure 1.6 : Image de poudre de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ à la lumière du jour et sous irradiation UV.

La luminescence des composés à motifs $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ (M= Mo(II), W(II), Re(III)) est liée à un ou plusieurs états triplets émissifs et s'assimilerait donc à de la phosphorescence. Le spectre d'émission s'étend du rouge au proche IR pour des longueurs d'onde d'excitation allant de l'ultra-violet jusqu'au visible. Il a été montré que l'absorption d'énergie lumineuse des motifs $[\{M_6L^i_8\}L^a_6]$ est due au transfert de charge entre les ligands et le cluster métallique [T.G. Gray *et al.,* 2003]. De façon schématique, le principe de la photoluminescence, représenté en figure 1.7, repose sur l'excitation d'une molécule par des photons d'énergie E1. Une fois l'énergie des photons absorbée, les molécules se trouvent dans un état excité. Les molécules reviennent à l'état fondamental par émission de lumière et par un processus de désexcitation non radiatif. L'énergie des photons émis, E2, est plus basse que l'énergie d'excitation E1. L'énergie étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, la longueur d'onde d'excitation λ_1 est plus petite que la longueur d'onde d'émission λ_2.

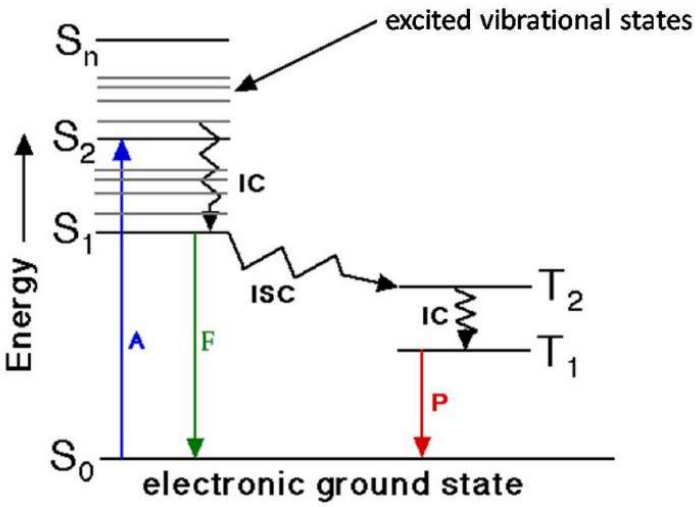


Figure 1.7 : Schéma du principe de photoluminescence

Les composés à clusters émettent dans une fenêtre continue du visible au proche IR pour des longueurs d'ondes d'excitation allant de l'UV au visible. Les spectres d'émission sont légèrement différents en fonction de la longueur d'onde d'excitation comme nous pouvons le voir sur les cartes d'excitation et d'émission de photoluminescence des composés $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ (cf. figure 1.10). Les travaux de K. Costuas *et al.* ont mis en évidence 4 états excités de géométries différentes des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ dans ces composés. Ces différents états triplets à l'origine de la luminescence correspondent à deux types de déformation du cluster : une élongation selon le pseudo axe 4 du cluster Mo_6 et une ouverture de liaison Mo-Mo [K. Costuas *et al.* 2017 ; N. Kitamura *et al.*, 2017 ; S. Akaji, 2019]. La figure 1.8 montre les deux types de déformations du cluster à l'origine de la luminescence.

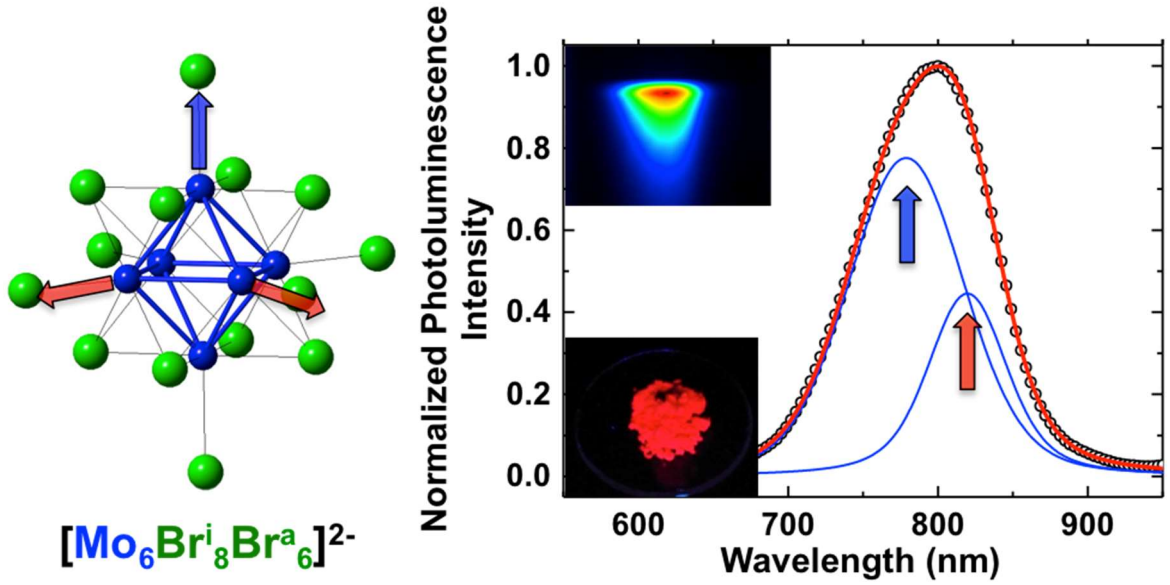


Figure 1.8 : Représentation des déformations du cluster : i) selon le pseudo axe 4 générant 3 états triplets à l'origine d'une bande de luminescence décalée dans le rouge et ii) ouverture d'une liaison générant un étant triplet à l'origine d'une bande de luminescence située dans le proche IR. [K. Costuas *et al.*, 2017]

1.5-2. Extinction de luminescence, génération d'oxygène singulet

Dans les années 90, les transferts d'énergie entre des motifs à cluster $[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ (M= Mo, W ; X et Y = halogène) ou $[\{Re_6Q^i_8\}X^a_6]^{4-}$ (Q= chalcogène ; X = halogène) et d'autres molécules ont été mis en évidence par le groupe de Nocéra [J. A. Jackson *et al.*, 1990 ; R. Arratia-Pérez *et al.,* 1999]. Ce groupe a démontré en particulier que l'intensité de luminescence des composés à clusters est atténuée en présence d'oxygène moléculaire. Le dioxygène passe alors

d'un niveau fondamental triplet (O_2 - $^3\Sigma_g$) à un niveau excité singulet ($^1O_2$ - $^1\Delta_g$). La figure 1.9 présente le transfert d'énergie réalisé entre le dioxygène et le motif à cluster.

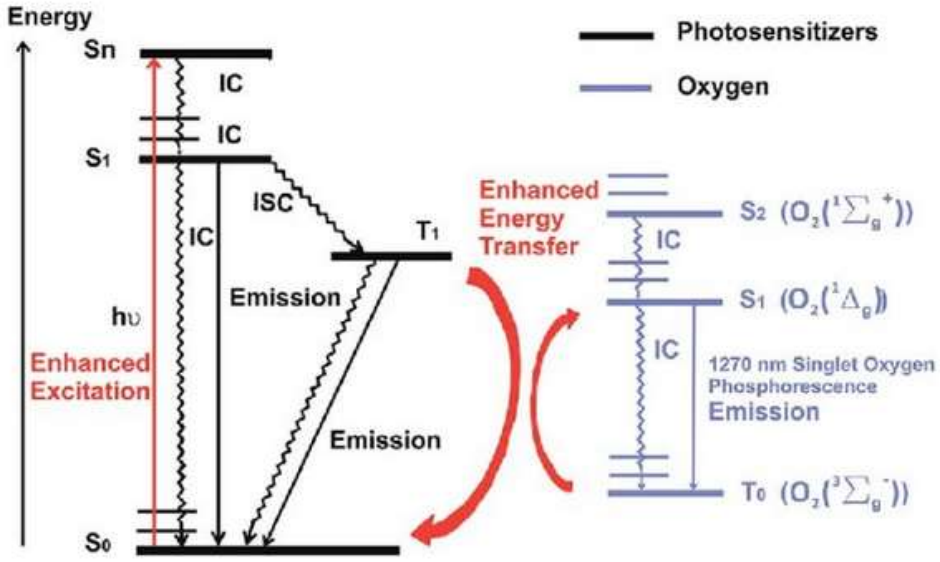


Figure 1.9 : Schéma du transfert d'énergie réalisé entre le dioxygène et le motif à cluster [B. Hu *et al.*, 2014]

Ce mécanisme d'échange d'énergie est lié au fait que l'état excité du motif est hautement énergétique. Aussi, de nombreuses réactions d'échange d'énergie ou d'électrons peuvent être menées à partir de ces motifs [A. W. Maverick *et al.* 1993 ; R. D. Mussell *et al.*, 1990]. D'autres exemples de transferts photoinduits d'électrons ou d'énergie du cluster vers des molécules telles que CO_2 ou H_2O ont été rapportés dans la littérature comme nous le décrirons ci-dessous. En effet, les motifs à clusters Mo_6 immobilisés sur des surfaces de graphène sont des catalyseurs efficaces pour la photoréduction du CO_2 [A. Barras *et al.*, 2013] ou la réaction de séparation de l'eau [M. Feliz et al., 2016].

1.5-3. Evolution de la solubilité et des propriétés optiques et électroniques des composés $A_2[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ en fonction de la nature des contrecations et des ligands.

D'après les nombreux travaux rapportés dans la littérature, il s'avère que pour un motif $[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ (X et X' = halogène), la nature de l'halogène influe directement sur les propriétés d'absorption, d'émission et d'oxydoréduction. K. Kirakci et *al.* puis S. Akagi et *al.* ont étudié les propriétés optiques et électrochimiques des composés à motifs $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_6]^{2-}$ pour toutes les combinaisons X/X' (X et X' = chlore, brome ou iode [S. Akagi *et al.*, 2018 ; K.

Kirakci *et al.*, 2013]. Ils ont établi des corrélations entre l'électronégativité des ligands, leurs positions autour du cluster (inner ou bien apicale) et le gap HOMO-LUMO, les constantes de photoluminescence (Φ_{em}, λ_{max} (absorption & émission)) et électrochimiques (potentiel d'oxydo-réduction) des motifs $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_6]^{2-}$. Ces effets sont plus prononcés sur X^i que sur X'^a pour une même variation d'électronégativité. Le tableau 1.2 présente l'influence de l'électronégativité des ligands sur les énergies de photoluminescence et d'oxydoréduction selon leur placement sur le motif à cluster.

Tableau 1.2: Tableau récapitulatif de l'influence de l'électronégativité de X et X' sur les énergies nécessaires à la photoluminescence et à l'oxydoréduction, réalisé à partir des résultats de Akagi et *al.* [S. Akagi *et al.*, 2018]

	Décroissance de l'électronégativité sur X^i, pour un Y^a fixé	Décroissance de l'électronégativité sur X'^a, pour un X^i fixé
λ_{abs}	↑	↓
λ_{em}	↑	↓
E_{ox}	↓	↓
E_{red}	**Insensible**	↑
Ecart HOMO-LUMO	↑	↑

Dans plusieurs études récentes, il a été mis en évidence que l'arrangement entre contre cations et motifs à cluster dans les composés à l'état solide a également une influence sur le phénomène de luminescence [K. Costuas *et al.*, 2015 ; S. Akagi *et al.*, 2018 ; Kitamura *et al.*, 2017]. À titre d'illustration, les cartes d'excitation et d'émission de photoluminescence de la figure 1.10 mettent en évidence l'influence de la nature des contre cations (Cs^+ ou bien nBu_4N^+, qui s'écrit aussi TBA^+) sur les propriétés optiques des composés $A_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$.

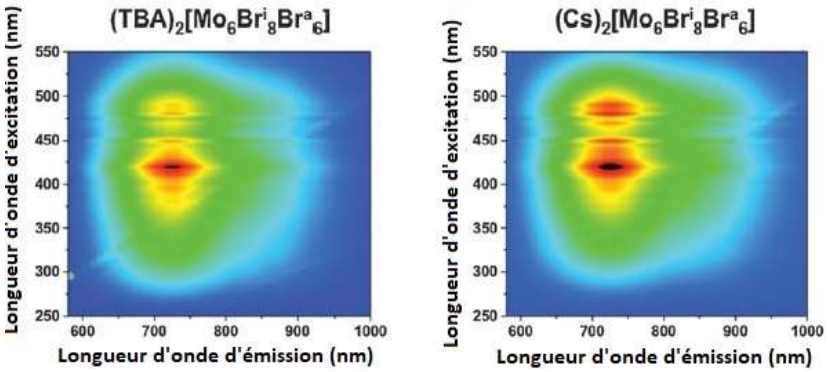


Figure 1.10 : Cartes d'excitation et d'émission de photoluminescence mesurées à 293K pour les composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ et $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ à l'état solide [K. Costuas et al., 2017]

Akagi *et al.* ont également montré que la solubilité des composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_6]$ est dépendante du ligand apical pour un ligand inner donné. Ils ont établi que la solubilité diminue quand l'électronégativité du ligand X' décroit (Cl > Br > I) pour un X donné [S. Akagi et al., 2018].

1.5-4. Intégration des clusters dans des matériaux et exemples d'applications

Comme nous l'avons vu, les composés à clusters présentent des propriétés optiques intéressantes. Ces propriétés devraient trouver des applications dans des domaines aussi variés que l'affichage, l'éclairage, la photocatalyse ou encore la théranostique. Les composés de type $A_2[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ nécessitent d'être intégrés dans des matrices organiques ou inorganiques ou bien encore d'être immobilisés sur des surfaces pour obtenir des matériaux tirant profit des propriétés intrinsèques du cluster. Avant l'étape d'intégration, la fonctionnalisation du motif est nécessaire pour optimiser ses propriétés physiques ou bien permettre une meilleure affinité avec la matrice.

Plusieurs stratégies de fonctionnalisation du motif ont été développées :

i) échange d'un ou de plusieurs ligands halogènes en position apicale par des ligands inorganiques ou organiques fonctionnels. Les cœurs $\{M_6X^i_8\}$ des motifs à cluster à métaux de transition sont des entités rigides et stables chimiquement. Les réactions de fonctionnalisation sont décrites en 1.3.3 ;

ii) échange des cations alcalins par des contre cations organiques fonctionnels (ex. : ammonium, imidazolium) ;

iii) complexation du cation A^+ par un macrocycle fonctionnel ;

iv) combinaison de i), ii) ou iii).

Nous décrirons ici quelques exemples de matériaux à clusters et de leurs applications.

a- Cristaux liquides à cluster d'éléments de transition

Les clustomésogènes sont une classe de cristaux liquides à clusters d'éléments de transition [Y. Molard, 2016]. Les premiers clustomésogènes ont été obtenus en faisant réagir des motifs fluorés $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec des acides carboxyliques fonctionnels HL_{LC} selon la stratégie i) [Y. Molard *et al.,* 2010]. Nous reviendrons sur cette réaction dans la suite du manuscrit. Ainsi le motif réagit avec la fonction acide pour former un groupement carboxylate qui se greffe *in situ* sur le cluster avec élimination de HF. Des réactions acido-basiques entre l'hydroxo-cluster $[\{Re_6Q^i_8\}(OH)^a_6]^{4-}$ et ces mêmes acides conduisent à des clustomésogènes à cluster de rhénium. Les ligands carboxylates L_{LC} portés par les motifs fonctionnalisés $[\{Mo_6Br^i_8\}(L_{LC})^a_6]^{2-}$ et $[\{Re_6Q^i_8\}(L_{LC})^a_6]^{4-}$ sont constitués d'une fonction carboxylate, d'une chaine alkyl et d'une fonction mésogénique terminale (ex. : cyanobiphényle). Le contrôle de la longueur de la chaine alkyle permet de moduler le comportement du cristal liquide [A. Gandubert *et al.*, 2018]. La figure 1.11 montre l'arrangement des motifs en fonction de la longueur de la chaine mésogénique. L'ensemble des stratégies i), ii), iii) et iv) a été employé pour l'élaboration de clustomésogènes [Y. Molard, 2016].

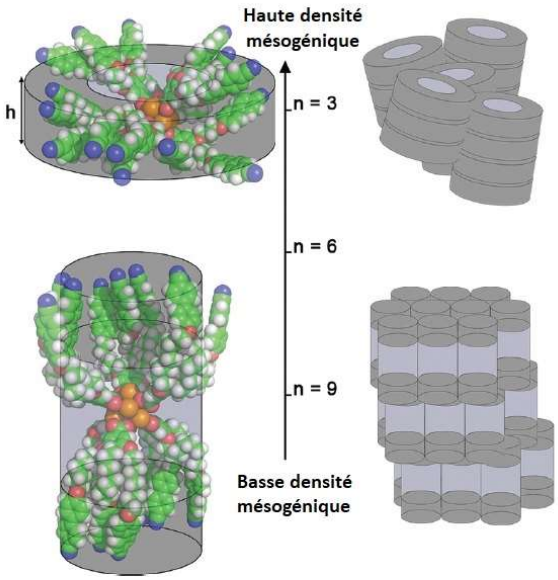


Figure 1.11 : Schéma représentant la structure des motifs et leur arrangement en fonction de la longueur de la chaine alkoxy des ligands mesogèniques apicaux Ln sur le motif $[Mo_6Br^i_8(L_{LC})^a_6]^{2-}$. N représente le nombre d'atomes de carbone sur la chaine alkoxy. [A. Gandubert *et al.*, 2018].

Les clustomésogènes ont fait l'objet de nombreuses publications et de dépôts de brevets. La prochaine étape sera le développement industriel pour la réalisation d'écrans, de nouveaux capteurs et de systèmes de conversion d'énergie.

b- Intégration des clusters dans des matrices polymères

La nature céramique des composés $A_2[\{M_6X^i_8\}X'^a_6]$ préparées à hautes températures est un facteur très limitant pour leur mise en forme. Des stratégies similaires à celles employées pour l'élaboration de clustomésogènes ont été utilisées pour intégrer les clusters dans des matrices de type polymères souples pouvant être mises en forme à façon. À titre d'exemples, citons le PMMA pour la réalisation de films luminescents [M. Amela-Cortes, 2016], le téflon pour la réalisation de film bactéricide [N.A. Vorotnikova *et al.*, 2019] ou encore le polyuréthane pour la réalisation de sondes à oxygène [M. Amela-Cortes *et al.*, 2015].

c- Quelques exemples d'applications potentielles

Comme présenté précédemment, les motifs à cluster octaédriques sont capables d'échanges électroniques très énergétiques avec d'autres espèces sous irradiation dans une large fenêtre UV-visible. Ceux-ci peuvent donc servir comme molécules actives pour des applications en photocatalyse. En effet, les clusters d'éléments de transition permettraient de surmonter une difficulté inhérente aux substances photo-catalytiques actuelles, c'est-à-dire leur faible absorption dans le visible. Par exemple, l'oxyde de titane TiO_2, largement utilisé dans la dégradation de polluants possède une énergie de bande interdite de 3,2 eV, et doit donc être irradié sous ultraviolet pour être efficace. Son efficacité est limitée à la lumière du jour car son énergie d'activation correspond à seulement 4% du spectre du soleil. Plusieurs composés à clusters ont été démontrés efficaces en vue d'application pour l'énergie, l'environnement et la santé :

- l'activité photo-catalytique du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}(N_3)^a_6]^{2-}$ en solution aqueuse à partir du composé $Na_2[\{Mo_6Br^i_8\}(N_3)^a_6]$ a été évaluée par dégradation Rhodamine B, un colorant. Celle-ci est réalisée efficacement à la lumière du jour [A. Barras *et al.*, 2012] ;

- les composés $Cs_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br_8\}Br_6]$ ont une énergie de bande interdite de 2,42 et 2,41 eV, ce qui correspond à une absorption dans le visible. Ils ont été testés pour la photo-réduction du CO_2 en milieu aqueux, avec de la triethyl-amine comme donneur sacrificiel en tant que source de protons H^+, et une sous projecteur LED blanc pour exciter le motif à

cluster. Le CO_2 a en effet réagi avec H^+ et six électrons fournis par le motif à cluster pour former du méthanol et de l'eau. Cette réaction a également été effectuée dans de l'acétonitrile, ce qui a mené au même résultat [P. Kumar *et al.*, 2014] ;

- les cœurs $\{Mo_6I_8\}^{2-}$ avec des ligands apicaux organiques très électronégatifs ont d'excellentes propriétés d'absorption et d'émission mais ils possèdent aussi une activité photocatalytique sous lumière du jour qui permet de produire du dihydrogène à partir d'H_2O, comme par exemple le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6I^i_8\}(O_2CCH_3)^a_6]$. Celui-ci voit, de plus, sa capacité photo-catalytique augmentée, pour cette réaction, lorsqu'il est immobilisé par coordination sur de l'oxyde de graphène, par effet de synergie. Pour cette réaction, l'eau est en phase vapeur pour préserver la durée de vie du composite photo catalytique [M. Puche *et al.*, 2020] ;

- la fenêtre d'émission des clusters du visible au proche IR correspond à une fenêtre intéressante pour les biotechnologies étant donné que c'est dans ce domaine spectral que le sang et les tissus absorbent le moins. Par ailleurs, l'oxygène singulet est connu pour détruire les cellules cancéreuses. La combinaison de ces propriétés fait des motifs à clusters des objets fonctionnels pertinents pour des applications dans le domaine de la santé après incorporation dans des nanoparticules. Des exemples récents rapportent des clusters incorporés dans des nanoparticules de PLGA (PLGA = poly(lactic-co-glycolic acid)) pour la théranostique permettant à la fois le marquage cellulaire et le traitement photodynamique de certains cancers [G. Dollo *et al.*, 2020 ; N. Brandhonneur *et al.*, 2018].

2- Matériaux de coordination et supramoléculaires

2.1- Définitions

2.1-1. Matériaux supramoléculaires

L'union internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) définit le champ de la chimie supramoléculaire comme étant « un domaine de la chimie associé à des espèces de plus grande complexité que les molécules, maintenues ensemble et organisées au moyen d'interactions intermoléculaires ». Les objets de la chimie supramoléculaire sont les supermolécules et autres entités poly-moléculaires qui résultent de l'association spontanée d'un grand nombre de composants dans une phase spécifique » [V. I. Minkin, 1999]. Ainsi, les matériaux supramoléculaires peuvent être considérés comme étant des matériaux avec une structure issue d'un assemblage moléculaire, étendu ou non, dont les unités moléculaires possèdent une nanostructure hautement régulière, et liées ensemble par des forces/interactions intermoléculaires non covalentes [J.M. Lehn, 1993 ; S. I. Stupp *et al.*, 1997]. Ces matériaux sont souvent obtenus par autoassemblage, et les unités discrètes les constituant peuvent être nommées « unités de construction » (*building units* en anglais) [H. Li *et al.*, 1999]. Celles-ci peuvent être organiques ou inorganiques. Ainsi les unités de formes hautement géométriques, dont les motifs à clusters d'éléments de transition, font partie des blocs utilisables pour former de tels matériaux. Les cristaux liquides, et donc les clustomésogènes, sont un exemple de matériau supramoléculaire, avec des liaisons faibles entre les molécules. [D. B. Amabilino *et al.*, 2017].

2.1-2. Polymères de coordination

D'après la nomenclature pour la chimie inorganique recommandée par l'IUPAC de 2005, un composé de coordination est défini comme étant « un composé qui contient une entité de coordination ». Une entité de coordination est un ion ou une molécule neutre qui est composé d'un atome central, généralement un métal, auquel est attaché un réseau environnant d'atomes ou de groupes d'atomes, chacun étant appelé ligand [N. G. Connelly *et al.*, 2005].

La liaison de coordination entre les métaux et les ligands formant le réseau est un type de liaison covalente particulier dans lequel il y a cession d'un doublet d'électrons par un atome

dans la liaison avec un autre atome. Les unités répétées contiennent alors très souvent des atomes métalliques.

Un polymère de coordination est basé sur des entités de coordination répétitives s'étendant selon 1, 2 ou 3 dimensions (IUPAC de 2013 [S. R. Batten *et al.,* 2013]). Les termes dimensionnels 1D, 2D ou 3D sont utilisés comme suit :

- 1D indique que les unités sont liées dans une direction au sein des macromolécules (chaines) ;
- 2D et 3D indiquent que les unités sont liées dans plusieurs directions l'espace, la coordination en trois dimensions amenant à une absence de distinction entre la molécule et le matériau.

Au cours de notre travail et contrairement à la plupart des ligands des motifs à clusters décrits dans la première partie de ce chapitre, nous avons utilisé des ligands polydentates capables de lier au moins deux clusters entre eux.

2.1-3. Metal Organic Frameworks (MOFs)

Un Metal Organic Framework (MOF) est défini d'après la nomenclature recommandée par l'IUPAC en 2013 comme « un réseau de coordination basé sur des ligands organiques et contenant des vides potentiels » [S. R. Batten *et al.*, 2013]. Le terme MOF, rendu populaire par Yaghi et *al.* en 1995 [O. M. Yaghi *et al.*. 1995 ; O.M. Yaghi *et al.*, 1995-2], a été largement utilisé depuis. La définition a été établie postérieurement à ses premières utilisations. Le terme « réseau de coordination » ci-dessus a été ajouté simultanément pour contribuer à sa définition. Ce choix est issu de discussions de la part de la communauté scientifique [S. R. Batten *et al.*, 2012]. Si du point de vue des propriétés la porosité des MOFs est beaucoup mise en avant [G. Férey, 2007 ; F. Moreau *et al.*, 2011 ; - E. J. Carrington *et al.*, 2014], il a été décidé de la qualifier comme « potentielle » dans la définition des MOFs. De même, la cristallinité n'a pas été un critère retenu pour qualifier un MOF. Ainsi, les MOFs peuvent être amorphes ou cristallins même si usuellement ils sont cristallins. De même, le ligand peut être de nature très variée. Il comporte souvent des atomes d'oxygène et d'azote terminaux et les ligands carboxylates sont les ligands les plus répandus.

Le terme Metal Organic Framework désigne, d'un point de vue structural, une architecture métallique/organique. Les atomes métalliques ou groupes d'atomes métalliques

(clusters, oxo-clusters) sont connectés *via* des ligands organiques. Il est d'usage d'admettre que les MOFs sont poreux et la vision générale du MOF est celle d'une charpente vide, ou tout du moins avec des cavités accessibles après activation du matériau. La figure 1.12 présente la charpente du MOF-5 dans laquelle les cavités sont visibles.

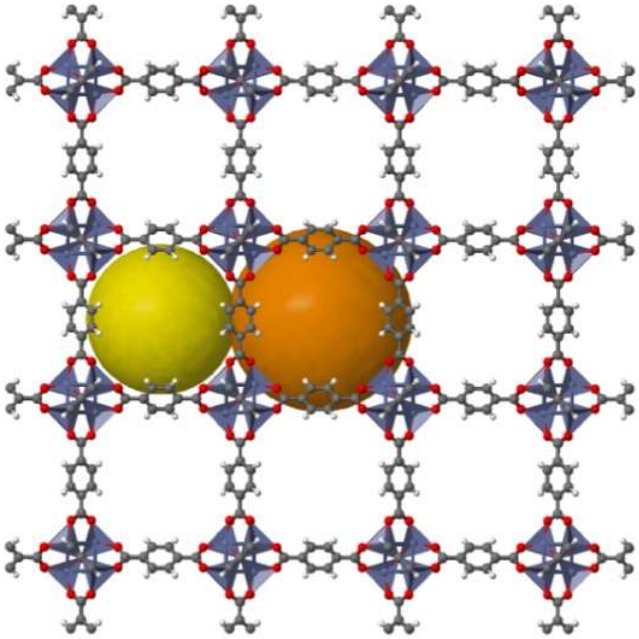


Figure 1.12 : Représentation du MOF-5 [N. L. Rosi *et al.*, 2003] : structure 3D constituée par des oxoclusters Zn_4O et des ligands téréphtalate. Le volume des cavités est représenté par une sphère orange et le volume accessible est représenté par une sphère jaune

L'architecture d'un MOF est décrite par l'assemblage des unités de construction organiques et inorganiques (figure 1.13). Les briques de construction sont ainsi réduites comme étant des « nœuds » d'un réseau au sens mathématique du terme au sein du MOF, également nommés unités de construction secondaires qui forment les briques rigides, directionnelles et stables du MOF avec une structure et des propriétés déterminées [M. J. Kalmutzki *et al.*, 2018]. La figure 1.13 présente quelques exemples d'unités de construction secondaires.

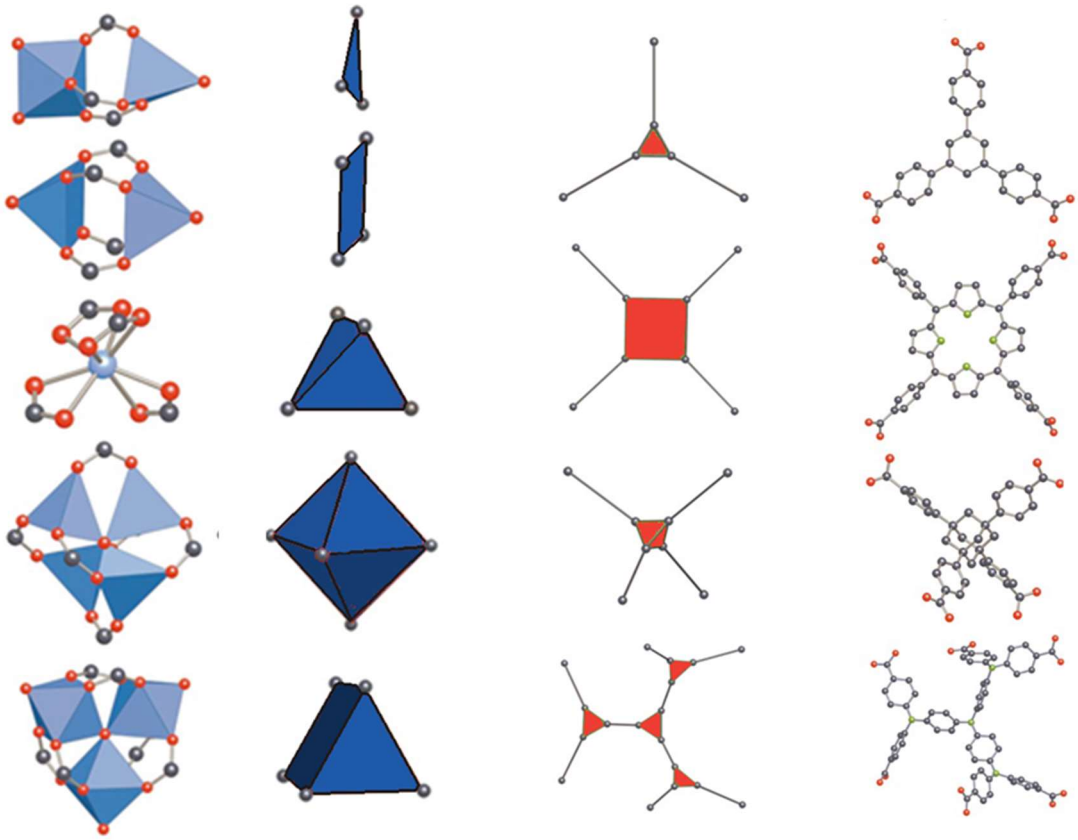


Figure 1.13 : Exemples d'unités de construction secondaires d'après H. Li *et al* [H. Li *et al.*, 1999].

2.2- Synthèse des « Metal Organic Frameworks »

Le principe d'élaboration des trois types de matériaux cités précédemment (supramoléculaire, polymère de coordination, MOF) consiste à associer des « briques de construction » (*Building units*) organiques et inorganiques afin de réaliser un réseau de coordination. La réalisation des MOFs, en particulier, se fait par association de ligands organiques avec des polyèdres métalliques. Ceux-ci sont reliés par des liaisons fortes dans la structure du MOF. La construction se fait par un auto-assemblage des unités métalliques et organiques à l'échelle moléculaire. Un des objectifs d'une synthèse de MOF est d'obtenir la structure désirée pour les propriétés recherchées (souvent la porosité). Une bonne connaissance des unités de construction et de leurs associations peut dans certains cas permettre de prédire les structures.

2.2-1. Choix des ligands

Les ligands, de différentes tailles, formes, compositions ou portant différentes fonctions chimiques sont choisis spécifiquement pour tendre vers une structure déterminée et vers des propriétés données [F. A. Almeida Paz *et al.*, 2012]. La figure 1.14 présente les ligands couramment utilisés pour élaborer les MOFs. Généralement les cations métalliques sont stabilisés par des ligands chargés portant en leur extrémité des atomes donneurs de doublets d'électrons tels que l'azote ou bien l'oxygène. Les ligands les plus favorables à la stabilisation des cations métalliques seront donc les ligands de type carboxylate ou azolate. Les ligands possédant plusieurs fonctions carboxylates sont très souvent utilisés pour réaliser les MOFs. Les ligands peuvent être flexibles, rigides et posséder des cycles aromatiques. Les ligands rigides sont par exemple utilisés dans l'optique de favoriser la robustesse et donc la stabilité thermique du MOF. Les ligands possédant des cycles aromatiques peuvent également influencer le type de structure et les propriétés physiques du MOFs *via* des recouvrements π-π [L. S. Xie *et al.*, 2019]. Les ligands couramment utilisés pour réaliser les MOFs ont l'avantage d'être disponibles sur le marché et sont peu onéreux (figure 1.14). La figure 1.15 présente la topologie du HKUST-1 obtenue par l'association du ligand trimesate et des atomes de cuivre, qui forme l'unité secondaire de géométrie « roue à aube ». La figure 1.16 montre l'impact de la géométrie du ligand sur la structure obtenue à partir d'un même sel métallique $CuCl_2$.

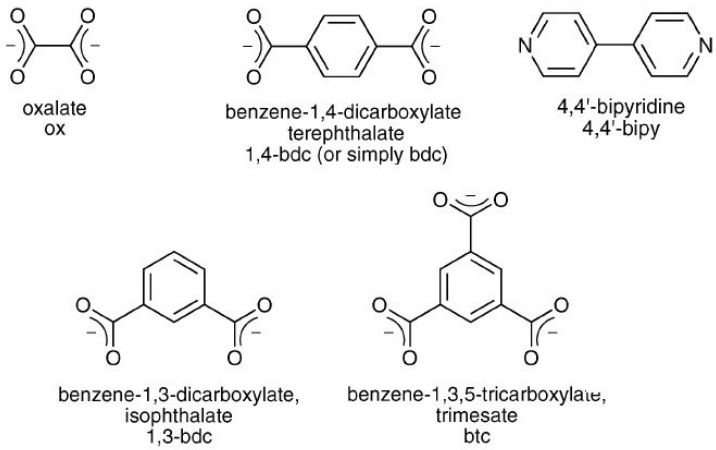


Figure 1.14 : Exemples de ligands di- et tri-topiques couramment utilisés pour réaliser des MOFs [C. Janiak *et al.,* 2010]

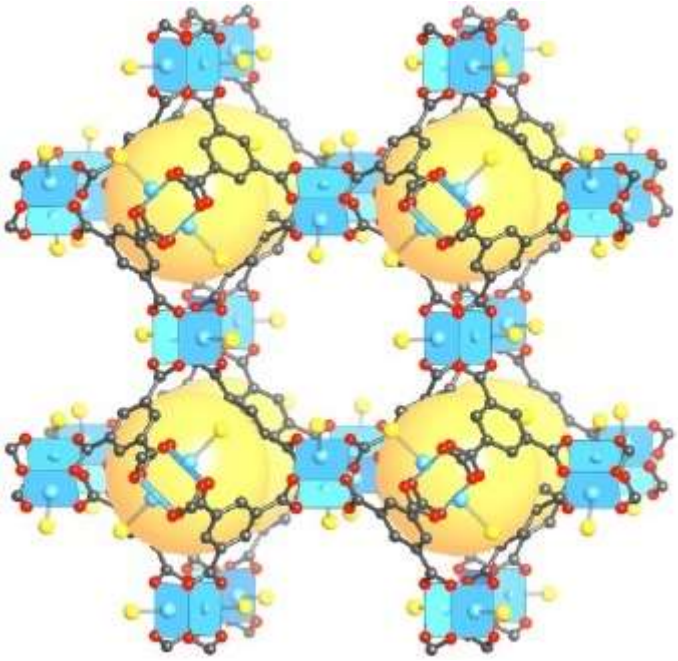


Figure 1.15 : Représentation de la structure du HKUST-1 [S.S.Y Chui et al., 1999] construite à partir de l'association de ligands trimesates (1,3,5-benzènetricarboxylate) et d'unités de construction secondaires $Cu_2C_4O_8$ possédant une forme de « roue à aube » (figure d'après M. J. Kalmutzki *et al.* [M. J. Kalmutzki *et al.*, 2018])

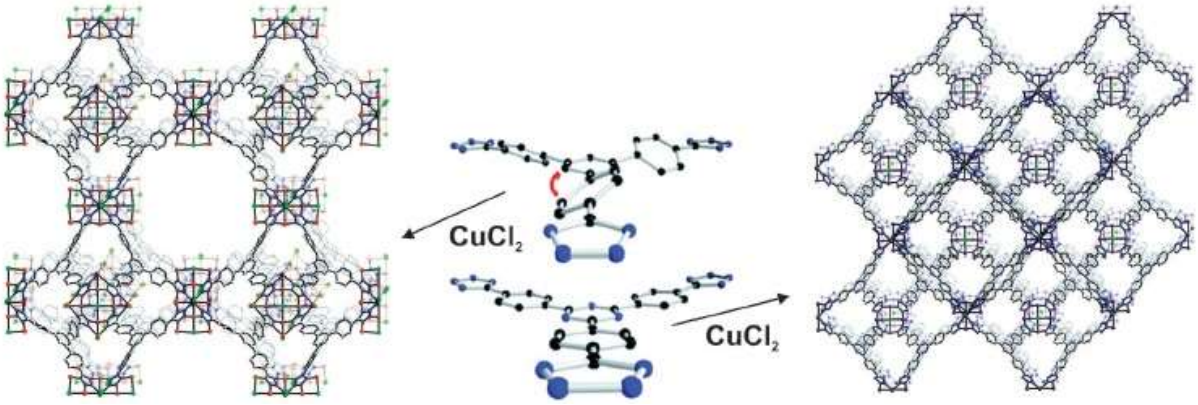


Figure 1.16 : Représentation de deux structures de MOFs, obtenus à partir de ligands 1,3,5-tris[4-(2H-tetrazol-5-yl)phenyl]benzene (ligand avec torsion représenté en haut de la figure) et 2,4,6-tris[4-(2H-tetrazol-5-yl)phenyl]1,3,5-triazine (ligand plan représenté en bas de la figure) de forme légèrement différente [F. A. Almeida Paz *et al.*, 2012]

2.2-2. Protocoles de synthèse

Les MOFs sont préparés en combinant des ions métalliques sous forme de sels (nitrates, carbonates, sulfates…) ou d'oxydes avec les ligands. Les ligands peuvent être sous forme d'acides carboxyliques, d'amines, de pyridines, d'azolates, de phosphonates, de sulfonates etc. Un ligand pourra posséder plusieurs types de fonctions simultanément. Dans les cas de fonctions acides ou amines primaires et secondaires présentes sur le ligand, la coordination avec les centres métalliques s'effectue après déprotonation.

La synthèse est, la plupart du temps, réalisée en solution par procédé hydrothermal ou solvothermal. Les réactifs sous forme de sels métalliques et les ligands sont simplement ajoutés dans le solvant. Les paramètres à contrôler pour ces synthèses sont principalement les quantités et les ratios de réactifs et le type de solvant. Certaines conditions peuvent être adaptées à chaque synthèse, comme des ajustements du pH en solution pour favoriser la déprotonation des ligands ou bien l'ajout de modulateurs comme des petits acides carboxyliques ou amines afin de contrôler la vitesse de réaction. Les synthèses hydrothermales et solvothermales se font généralement en plusieurs jours pour des températures allant typiquement de 100 à 275°C. Après synthèse, des molécules invitées peuvent se retrouver dans les pores du MOF, en particulier les molécules de solvant ou de ligands. Dans ce cas, il convient de réaliser une activation du MOF principalement par chauffage sous vide avec éventuellement un échange préalable de solvants.

Certains MOFs habituellement obtenus par synthèse solvothermale ont également pu être obtenus par sonochimie [W.-J. Son *et al.*, 2008] et par mécanochimie [N. Stock *et al.*, 2012]. La sonochimie et la mécanochimie sont des techniques qui permettent de réduire le temps de synthèse, voire de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant.

Une fois formés, ces polymères de coordination sont insolubles. Leur préparation doit donc normalement se faire en une seule étape. Des modifications peuvent être néanmoins apportées lors de traitements post synthèse, en agissant sur les ligands [K. K. Tanabe et S. M. Cohen, 2011] ou par l'inclusion de molécules [D. Dybtsev *et al.*, 2010] voire de nanoparticules invitées [M. Müller et al., 2008], de manière irréversible.

2.2-3. Synthèses par voie mécanochimique

En 2006, le premier MOF synthétisé par mécanosynthèse sans solvant est rapporté par A. Pichon et S. L. James [A. Pichon *et al.,* 2006]. En 2008, une étude réalisée par ce même groupe sur soixante réactions mécanochimiques sans solvant, à partir d'unités élémentaires couramment utilisés dans les MOFs, révèle des tendances de réactivité à travers cette méthode de synthèse [A. Pichon *et al.,* 2008]. Les facteurs qui apparaissent comme favorisant la réactivité sans solvant sont :

- des réactifs avec une température de fusion basse ;
- des anions basiques s'ils sont libérés sous forme de sous-produit acides ;
- la libération de solvants ou d'eau comme sous-produits.

Plusieurs polymères de coordination et deux MOFs connus, dont le HKUST-1 ont été préparés lors de cette étude, en quelques minutes dans un broyeur à oscillation et avec un rendement quantitatif [A. Pichon *et al.,* 2008]. La figure 1.17 présente le diffractogramme du HKUST-1 obtenu par voie mécanochimique sans solvant.

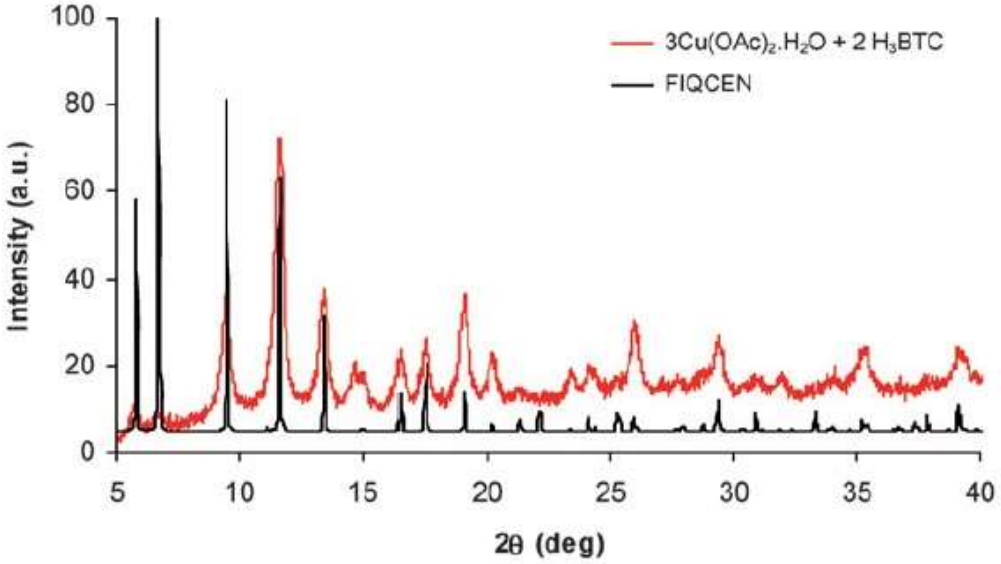


Figure 1.17 : Comparaison entre le diagramme de poudre du produit obtenu après réaction de mécanosynthèse entre trois acétates de cuivre et deux acides trimésique (en rouge) et le diagramme simulé de la structure du HKUST-1 (en noir) [A. Pichon *et al.,* 2008]

Notons que ce MOF a été préparé avec succès avec une cristallinité encore plus élevée dans l'équipe CSM en 2011, montrant également que la nature du MOF préparé dépendait fortement de la nature chimique du sel métallique utilisé (et donc du polyèdre de coordination

métallique), de la quantité et de la nature du solvant ainsi que des étapes de lavage [C. Falaise, 2011].

En 2006 également, Braga et *al.* ont montré que l'ajout de quelques gouttes de solvant durant la mécanosynthèse conduit à une meilleure réactivité et à une plus grande cristallinité du MOF résultant [D. Braga *et al.*, 2006]. Ainsi des études réalisées par broyage assisté par liquide (LAG, *liquid assisted grinding*) ont abouti à une meilleure réactivité et cristallinité du HKUST-1 [T. Stolar *et al.*, 2017] et à la synthèse d'autres MOFs [D. Chen *et al.*,2019]. En 2009, T. Friscic *et al.* découvrent des polymères de coordination et des MOFs dont les structures dépendent du solvant utilisé lors de la mécanosynthèse [T. Friscic *et al.*, 2009]. La figure 1.18 présente les structures obtenues par réaction mécanochimique entre l'oxyde de zinc et l'acide fumarique en fonction du solvant.

Figure 1.18 : Schéma représentant les structures de polymères de coordination dépendantes du solvant utilisé lors de la réaction de l'acide fumarique avec ZnO *via* mécanosynthèse [T. Friscic *et al.*, 2009].

Les carbonates métalliques et les oxydes métalliques qui sont rarement employés en synthèse par voie solvothermale, car peu solubles dans les solvants organiques communs, peuvent être utilisés comme précurseurs en mécanosynthèse. Cette technique présente l'avantage de permettre la synthèse par réaction solide-solide. Les études réalisées suggèrent que les précurseurs métalliques utilisés pour obtenir un MOF par voie mécanochimique sont ceux qui contiennent préalablement les architectures des unités secondaires de construction des nœuds de celui-ci.

Enfin T. Friscic a proposé le premier état de l'art en 2010 dans un chapitre dédié de l'ouvrage « Metal Organic Frameworks : Design and applications » [L.R. Mac Gillivray, 2010].

La mécanochimie, malgré son intérêt, reste toutefois peu répandue dans le domaine des MOFs où la voie de synthèse la plus utilisée reste la voie solvothermale.

2.3- Propriétés et applications des Metal Organic Frameworks

En vue d'applications concernant les problématiques actuelles, les propriétés recherchées pour les MOFs sont :

- une grande surface spécifique pour une adsorption optimale ;
- un comportement dit « zéolitique », c'est à dire l'échange réversible de molécules invitées dans les pores du MOF pour d'une part activer les MOFs, et d'autre part utiliser les pores pour le stockage de molécules d'intérêt (gaz à effets de serre, dihydrogène etc.).

La porosité à l'échelle moléculaire est le fondement de ces propriétés. Les zéolites, par exemple, sont des aluminosilicates inorganiques qui possèdent ces propriétés et sont utilisés industriellement depuis des décennies comme catalyseurs, échangeurs d'ions et absorbants sélectifs de molécules [J. Weitkamp, 2000 ; Y. Zheng *et al.*, 2012]. Les applications possibles sont étroitement liées aux caractéristiques structurelles de l'ossature telles que la taille des ouvertures des cavités, ce qui restreint l'application des zéolites et autres solides poreux inorganiques aux petites molécules. L'avantage des matériaux hybrides organiques/inorganiques est qu'ils sont ajustables et variés, avec une grande diversité d'unités de construction possibles, qui permettent, à travers des choix astucieux, de moduler la taille et la forme des pores. Les MOFs sont des matériaux multifonctionnels, avec en plus de la porosité l'ajout de propriétés intrinsèques aux unités métalliques (propriétés électriques, magnétiques, de luminescence…) et intrinsèques aux ligands organiques (comme la chiralité, luminescence). En jouant par exemple sur les charges des ligands, la charpente peut être chargée et stabilisée par des ions échangeables dans la structure. Elle sera alors susceptible de présenter des propriétés acido-basiques, oxydo-réductrices, et de conduction ionique. Il existe aussi une flexibilité de l'ossature dans certains MOFs, soit due à la nature flexible du ligand [S. Kitagawa

et al., 2005] soit due à certaines interactions au sein de l'ossature permettant sa distorsion en fonction de stimulus [G. Férey *et al.*, 2009 ; G. Férey, 2016].

Une propriété additionnelle qui a été découverte est le phénomène de respiration sous l'effet d'un stimulus sans rupture apparente de liaison ou perte du caractère cristallin [G. Férey *et al.*, 2009]. Les plus connus présentant cette propriété sont le MIL-53 et le MIL-88 (MIL pour « Matériaux de l'Institut Lavoisier »). Ce phénomène permet une « ouverture » et une « fermeture » réversible des pores qui est intéressante pour des applications de stockage de gaz [S. Bourrelly *et al,*. 2005].

Les MOFs représentent des solutions crédibles en matière d'énergie renouvelable, avec le stockage de dihydrogène, de dépollution, avec le stockage de CH_4, CO_2, et de santé, avec la libération contrôlée de principes actifs. Les pores, de dimensions souvent importantes, peuvent en effet être utilisés pour leur capacité d'adsorption et de stockage et la géométrie des fenêtres des pores pour la sélectivité. L'importante surface interne résultante, qui peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme, qui sert à l'adsorption physique des molécules, peut permettre des réactions de surface telles que la catalyse, et l'utilisation des pores en tant que nanoréacteurs. Les applications potentielles sont :

- le stockage de gaz, pour lesquels ils se montrent être performants ;
- l'adsorption et la libération contrôlée de molécules ;
- la séparation de molécules ;
- la catalyse hétérogène et sélective ;
- la conduction ionique…

Les développements de ces applications avec les MOFs sont encore au stade de recherche en laboratoire mais une dizaine de MOFs est actuellement d'ores et déjà commercialisée. Quelques exemples non exhaustifs sont cités ci-dessous.

2.3-1. Stockage de l'hydrogène

Le stockage d'hydrogène pour les piles à combustibles peut s'effectuer, de nos jours, dans des réservoirs à haute pression (jusqu'à 700 bars) ou à hydrogène liquéfié, à -250°C (température d'ébullition/liquéfaction de l'hydrogène). Cependant cela présente plusieurs inconvénients en termes de sécurité, de perte lors de la mise en container et de taux de fuite. Stocker l'hydrogène sous forme solide est une alternative plus sûre et plus compacte. Elle se trouve sous deux formes, la chimisorption et la physisorption. La chimisorption a l'avantage de retenir l'hydrogène sous forme atomique par de fortes liaisons, formant un nouveau composé.

Le problème est que la libération de l'hydrogène stocké peut être lente dans ce type de matériau et nécessite une forte température. Le stockage d'hydrogène par les zéolites, le charbon actif et les MOFs s'effectue par de la physisorption qui implique des liaisons plus faibles et donc une adsorption et une désorption réversibles.

Un prix bas, de hautes capacités de stockage volumétriques et gravimétriques, une cinétique rapide, une thermodynamique favorable, une température de désorption basse, une réversibilité à long terme du stockage/déstockage ainsi qu'une stabilité cyclique à long terme sont les critères selon le département de l'énergie des Etats Unis (DoE) [DoE, 1977]. Avec leur grande surface spécifique, les MOFs poreux forment des candidats à l'application embarquée de piles à combustibles. Certains présentent de grandes performances en termes de stockage. En effet, comparé à un container à hydrogène seul, introduire un MOF poreux augmente considérablement sa capacité de stockage par augmentation de la surface d'adsorption [U. Mueller *et al.*, 2006]. De plus, une grande réversibilité sur plusieurs cycles est observée, avec une libération rapide de l'hydrogène.

Depuis une vingtaine d'années, des tests sur le stockage de gaz sont effectués sur les MOFs déjà existant, et des nouveaux MOFs sont synthétisés dans l'optique de satisfaire ces critères. Les industriels estiment que 3% de stockage gravimétrique est une capacité d'adsorption suffisante pour les applications embarquées [G. Férey, 2007]. Cette performance est déjà atteignable à 77K pour certains MOFs (cf. Tableau 1.3). Les capacités de stockage notées dans la littérature dépendent, bien sûr, de la qualité de l'activation du MOFs, c'est-à-dire la désolvatation des pores du MOFs permettant l'accessibilité du H_2 à leur surface. La figure 1.19 présente les courbes d'absorption du dihydrogène en fonction de la pression de dihydrogène appliquée pour a) le MIL-101 en fonction de la qualité de son étape d'activation et pour b) un container vide ou dans lequel le HKUST-1 a été introduit. Le tableau 1.3 donne les valeurs d'absorption en pourcentage massique des MOFs avec les meilleures capacités d'adsorption gravimétrique du H_2 à 77K selon la littérature.

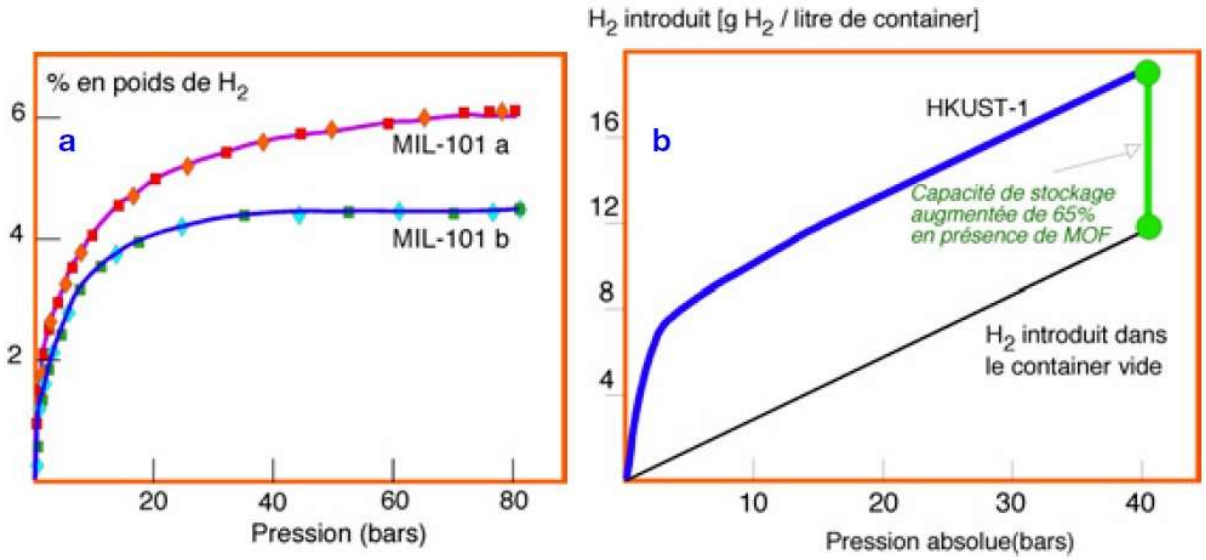


Figure 1.19 : a – Adsorption d'un MOF en fonction de la qualité de l'activation, b- Effet de l'insertion d'un MOF sur la capacité de stockage dans un container refroidi à 77K [G Férey, 2007].

Tableau 1.3 : MOFs avec les meilleures capacités d'adsorption gravimétrique du H_2 à 77K, d'après les valeurs de la littérature [G. Ferey, 2007 ; H. W. Langmi, 2014 ; G. Férey *et al.*, 2003 ; H. Furukawa *et al.*, 2013]. PCN= Porous coordination Network, DUT= Dresden University of Technology, NU = Northwstern University, NOTT = Notthingam

Capacité d'adsorption du H_2 en pourcentage en masse du MOF															
MOF (après étape d'activation)	Pression de H_2 appliquée à 77K (bars)										À 198 K (bars)				
	1	15	20	40	45	50	56	60	80	100	20	48	80	100	395
PCN-12	3,05														
MIL-53(Al)		3,5													1,7
MIL-100(Cr)		3,3													
MOF-74(Mg)		3,2								4,9					
NOTT-103			6,1					7,72							
NOTT-140			6												
MOF-5	1,15		*4,5	7,1						10	1	1,65			
DUT-9	2,18				5,85										
HKUST-1	2,9					3,5								0,35	< 1
NU-100							9								
MOF-210									15						
MIL-101(Cr)								6,1					0,43	0,51	

Puisque les forces de van der Waals responsables de la physisorption sont faibles, les capacités de stockage de l'hydrogène à l'ambiante sont basses (tableau 1.3). Il a été montré, de manière théorique que, dans le but de maintenir une grande capacité de stockage à la température ambiante, une enthalpie d'adsorption de l'hydrogène de 15-25 kJ/mol dans le MOF

est nécessaire [S. K. Bhatia *et al.*, 2006]. Les MOFs synthétisés pour le moment atteignent rarement cette valeur.

Un exemple de travaux réalisé dans le but d'améliorer l'absorption de l'hydrogène est l'inclusion de motifs à clusters $Mo_6Br_8F_6$ dans le MOF mésoporeux MIL-101 [D. Dybtsev *et al.*, 2010]. Un schéma montrant l'insertion des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ dans les pores du MIL-101 est représenté en figure 1.20.

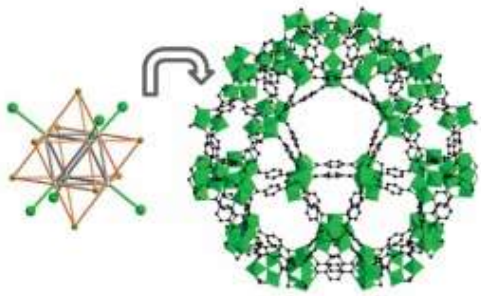


Figure 1.20 : Schéma de l'insertion des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ dans les pores du MIL-101 [D. Dybtsev *et al.*, 2010]

À température ambiante, la capacité de stockage volumétrique du MIL-101-$Mo_6Br_8F_6$ a plus que doublé par rapport à celle du MIL-101. L'amélioration de la performance de stockage est due à une augmentation de l'enthalpie d'absorption, amenée par l'interaction spécifique des fluors apicaux du motif à cluster avec le dihydrogène [D. Dybtsev *et al.*, 2010].

2.3-2. Captage et séparation de gaz

Les MOFs sont capables d'adsorber de nombreux gaz sur la surface de leur matrice poreuse avec des capacités dépassant largement celles des zéolites et des charbons actifs. Ce sont des matériaux potentiellement stratégiques au niveau environnemental, pour la séparation et la séquestration de gaz indésirables. Le CO_2 est l'un de ces indésirables et les méthodes utilisées aujourd'hui ne sont pas toujours efficaces ou sont couteuses. A l'inverse de l'hydrogène, le CO_2 comme le méthane sont adsorbés à température ambiante. Une grande performance de stockage du CO_2 est observée avec les solides MIL-100, MIL-101 et MOF-177 [G. Férey, 2007]. Celle-ci est visible sur les courbes d'absorption du CO_2 présentées en figure 1.21.

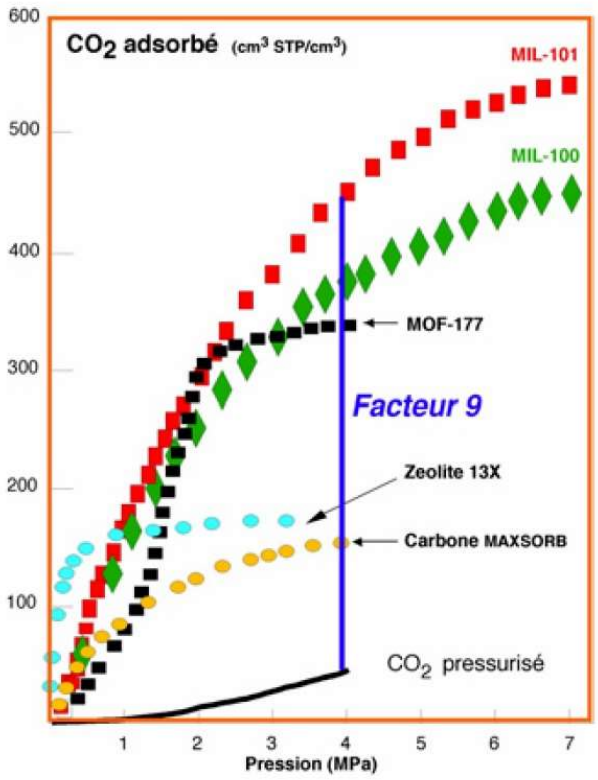


Figure 1.21 : Courbes représentant les capacités d'absorption du CO_2 de différents MOFs comparées à celle de la zéolite 13X et du Carbone MAXSORB [G. Férey, 2007].

Les MOFs peuvent également permettre une sélectivité de passage et de sorption des molécules et peuvent jouer le rôle de tamis moléculaire par l'effet d'exclusion de taille. Les gaz sont cependant difficiles à séparer, notamment quand leurs diamètres moléculaires diffèrent peu. La sélectivité peut alors être faite par des propriétés autres associées aux MOFs poreux. Les températures de physisorption sont souvent utilisées pour cela. Un exemple est celui de la purification de l'hydrogène. En effet, à température ambiante, l'hydrogène n'est pas adsorbé pour le MIL-101, alors que le CO_2 l'est fortement. Des propriétés étonnantes peuvent également être utilisées. Ainsi, le MIL-53(Cr), par sa flexibilité de structure, permet, dans sa forme hydratée, de refermer certains canaux de passages de molécules pour adsorber sélectivement le CO_2 par interaction avec les groupes hydroxyles coordinés aux métaux dans un mélange CO_2/CH_4 [S. Bourrelly *et al.*, 2005].

2.3-3. Catalyse sélective

Les matériaux cristallins poreux utilisés pour la catalyse permettent de produire des nanoparticules de tailles uniformes. Les zéolites sont déjà utilisées communément dans l'industrie comme catalyseur hétérogène. L'objectif de la réalisation de MOFs catalytiques

n'est pas de remplacer ces matériaux, mais de remplir certains critères qui ne sont pas satisfaits. Les zéolites peuvent par exemple présenter des problèmes d'agrégation des particules, de perte d'activité au cours du temps et ne permettent pas toujours de sélectivité (avec les énantiomères par exemple). Les avantages des MOFs poreux pour la catalyse est qu'ils ont une stabilité thermique raisonnable (jusqu'à 400°C pour les plus performants), une grande surface spécifique et qu'il en existe une grande variété chimique et structurale. En effet, une grande surface spécifique du support permet d'augmenter la disponibilité des sites actifs et faciliter le contact avec les molécules invitées pour la réaction catalytique [Y.-S. Kang *et al.*, 2019]. Les MOFs ont également la particularité d'être modulables ; la taille des pores peut, par exemple, être ajustée par ajout de nanoparticules dans la matrice du MOF pour permettre une exclusion de taille et de forme [A. Dhakshinamoorthy *et al.*, 2012 ; Y. Liu et al., 2019 ; W. Zhang *et al.*, 2014]. En outre, en ajoutant certaines fonctions aux ligands, comme des groupes chiraux, un phénomène de reconnaissance peut être induit pour n'adsorber et ne catalyser que certaines espèces [S. Hasegawa *et al.*, 2007 ; G. Nicker *et al.*, 2011].

3- Molécules et matériaux issus d'assemblage de clusters

Comme pour les matériaux de coordination et supramoléculaires décrits ci-dessus, les recherches sur l'assemblage de clusters d'éléments de transition s'inscrivent dans la démarche d'assemblage d'unités de construction moléculaires pour réaliser des matériaux multifonctionnels. Les clusters d'éléments de transition assemblés par interaction supramoléculaire, ou par coordination, constituent pour le moment peu de matériaux étendus. Les recherches sont en cours depuis une vingtaine d'années pour réaliser des matériaux poreux à brique cluster d'élément de transition, qui sont intéressants pour augmenter les propriétés de catalyse et donner des propriétés additionnelles de luminescence, électriques et magnétiques. Quelques stratégies d'assemblage de clusters d'éléments de transition et les structures de matériaux résultants seront listées au cours de cette dernière partie.

3.1- Molécules de clusters coordinnés par des ligands organiques

En 1999, Z. Zheng et *al.* ont rapporté la synthèse de composés contenant des molécules de deux motifs à clusters coordinés, à partir de $[Re_6Se_8(PEt_3)_nI_{6-n}]^{(n-4)+}$ déionidés par $AgSbF_6$ (ou $AgBF_4$) en solution, en présence de ligands ditopiques bipyridine, bipyridine-C_2H_2 ou bipyridine-C_2H_4 [Z. Zheng *et al.*, 1999]. Plus tard l'équipe de Z. Zheng réutilise le même procédé et produit des composés de molécules multi motifs à clusters hautement chargées. Les figures 1.22 et 1.23 présentent ces molécules de clusters [H. D. Selby *et al.*, 2003]. Ces auteurs réalisent, par exemple, la première molécule plan carré de motifs à clusters (figure 1.23) qui peut jouer un rôle d'hôte pour des molécules invitées.

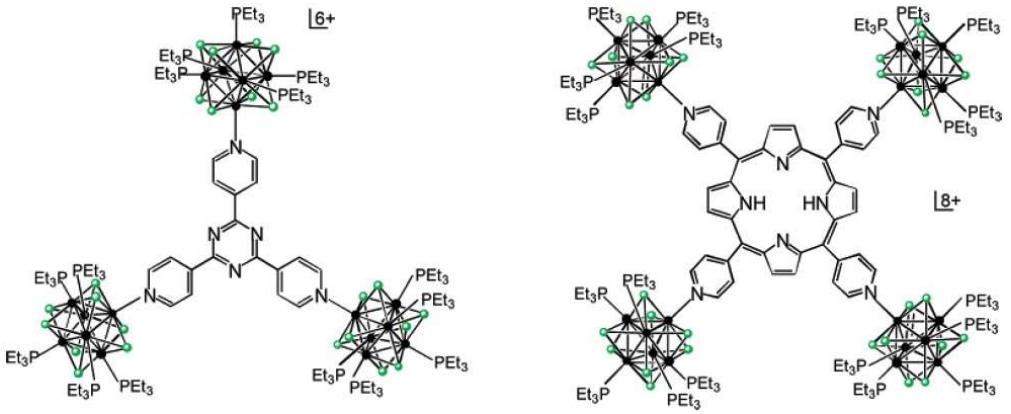


Figure 1.22 : Molécules de motifs à clusters $[Re_6Se_8(PET_3)_5]^{2+}$ coordinnés par des ligands organiques polytopiques placés sur les positions apicales [H. D. Selby *et al.*, 2003].

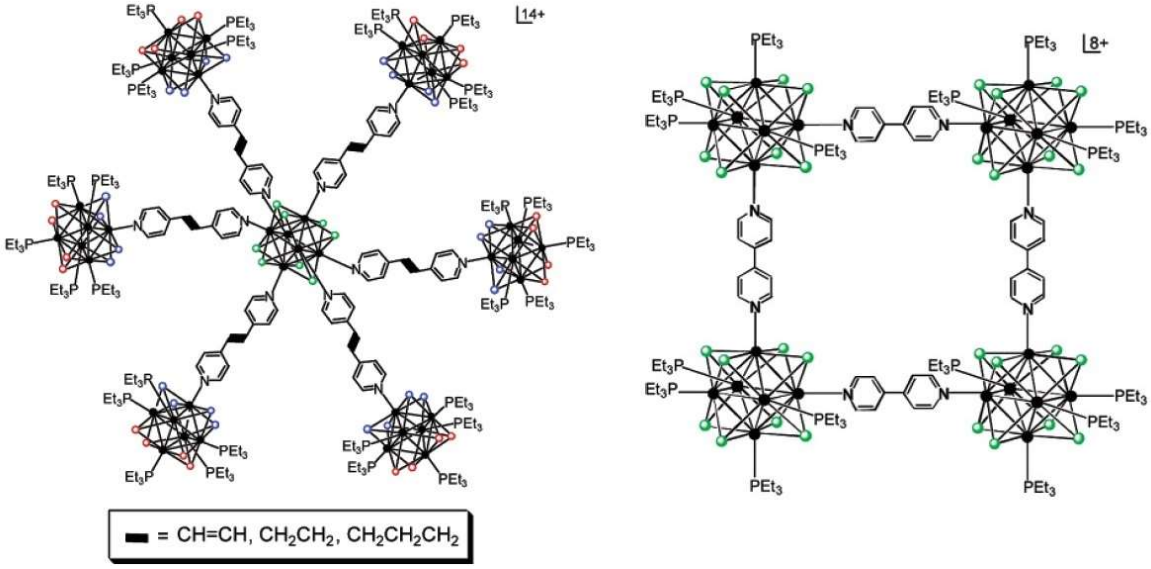


Figure 1.23 : Molécules de motifs à clusters $[\{Re_6Se^i_8\}(PET_3)^a_x]^{2+}$ coordinnés par des ligands ditopiques de type bipyridine sur les positions apicales [H. D. Selby *et al.*, 2003].

3.2- Matériaux supramoléculaires de clusters

L'équipe de Z. Zheng a réalisé des matériaux cristallisés avec des arrangements supramoléculaires étendus par le biais du procédé décrit ci-dessus (3.1) et de ligands pyridine-carboxylate. Les ligands sont coordinnés aux motifs $[Re_6Se_8(PET_3)_4]^{2+}$ par leur fonction azote et liés entre eux par des liaisons hydrogène *via* leurs fonctions carboxylate respectives [D. Selby *et al.*, 2003 ; B. K. Roland *et al.*, 2003]. La figure 1.24 montre l'arrangement supramoléculaire de molécules de cis-$[\{Re_6Se^i_8\}(PET_3)^a_4(PDCA)^a_2]^{2+}$ (PDCA= pyridine carboxylate).

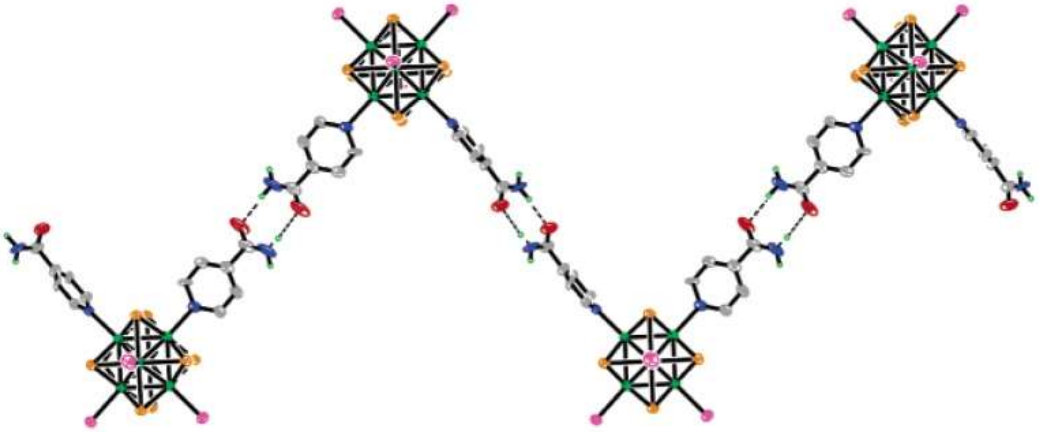


Figure 1.24 : Exemple de l'arrangement supramoléculaire de cis-$[Re_6Se_8(PET_3)_4(PDCA)_2]^{2+}$ (PDCA= pyridine carboxylate) [B. K. Roland *et al.*, 2003].

Plus tard, au sein de notre équipe (CSM) et de l'Institut Nikolaev de Chimie Inorganique en Russie, plusieurs matériaux supramoléculaires de clusters ont été synthétisés par le biais d'ajout de ligand apicaux avec des cycles aromatiques, contenant au moins un atome d'azote sur le côté opposé à celui du cluster sur le cycle. Cela a abouti, à chaque fois, à des empilements π-π entre les clusters fonctionnalisés :

- En 2009, M. A. Shestopalov et *al.* publient la structure des composés *fac*-$[\{Re_6Q^i_7Br^i\}(pyz)^a_3Br^a_3]$, xH_2O (Q=S, Se). Ils ont été synthétisés dans un tube scellé sous vide, à 140°C, par la réaction de $Cs_3[\{Re_6Q_7Br_7]$, H_2O avec de la pyrazine (le précurseur à cluster de départ étant lui-même synthétisé à 850°C dans un tube scellé sous vide par une réaction entre Re, Q et CsBr). Ils possèdent une structure tubulaire poreuse de canaux ouverts creux, dans lesquels les molécules d'eau sont localisées. La structure ne s'effondre pas lorsque les molécules d'eau sont retirées par traitement thermique [M.A. Shestopalov *et al.*, 2009]. La figure 1.25 montre l'arrangement supramoléculaire en canaux dans ce matériau.

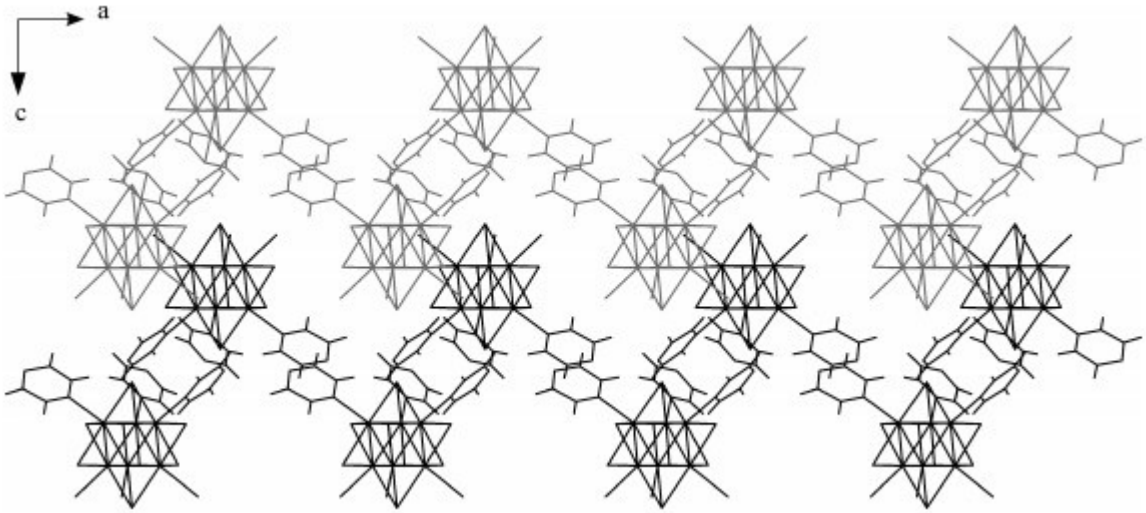


Figure 1.25 : Représentation de deux couches de la structure réalisée par les empilements de canaux réalisés par l'empilement π-π des pyrazines des motifs $Re_6Q^i_7Br^i(pyz)^a_3Br^a_3$ [M.A. Shestopalov *et al.,* 2009].

- R. El Osta et *al.* publient en 2015 la synthèse de plusieurs matériaux supramoléculaires de clusters. Ils ont été synthétisés par le remplacement sélectif de quatre OH apicaux du motif à cluster du composé $K_4[\{Re_6S^i_8\}(OH)^a_6]\cdot 8H_2O$ par de la bipyridine ou de la 4-aminopyridine. Dans les composés trans-$[\{Re_6S^i_8\}(OH)^a_2(L)^a_4]$ (L= bpy, apy) obtenus, les motifs sont liés les uns aux autres par le biais de l'empilement π-π des cycles aromatiques azotés et contiennent des molécules de solvant et de ligand dans leurs pores. Une fois synthétisés, ces composés sont insolubles dans tous les solvants testés [R. El Osta *et al.*, 2015].

3.3- Polymères de coordination de clusters

Un grand nombre d'exemples de réseaux de coordination cristallisés étendus contenant des motifs à clusters octaédriques sont basés sur la nature bidentate du ligand cyanure CN^-. Ils sont de dimensionnalités variées. Les motifs à clusters de rhénium, de molybdène ou de niobium y sont fonctionnalisés par CN^-, liés au cluster par son atome de carbone, en position apicale. Comme l'atome d'azote terminal se lie fortement aux atomes métalliques, les motifs à clusters avec des C-N apicaux sont soit directement reliés les uns autres [C. Magliocchi *et al.*, 2000], soit par l'intermédiaire d'ions métalliques ou de complexes métalliques (de K, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cd ou Ga) [L. G. Beauvais *et al.*, 1998 ; M. P. Shores *et al.*, 1999 ; L. G. Beauvais *et al.*, 2000 ; K. A. Brylev *et al.*, 2004 ; K. A. Brylev *et al.*, 2005 ; J.-J. Zhang *et al.*, 2009 ; G. Daigre, 2017 ; G. Daigre *et al.*,

2018]. Par exemple, G. Daigre et *al.* ont formé un polymère de coordination cristallisé unidimensionnel, contenant le motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6]^{4-}$ et un complexe de zinc-éthylènediamine [G. Daigre, 2017]. La structure du polymère de coordination formé est présentée dans la figure 1.26. Les cristaux de $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6],2H_2O$ sont obtenus dans un tube à étranglement à partir de $K_2Cs_2[\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6]$, de $Zn[OOCCH_3]_2,2H_2O$ et d'éthylène diamine en solution. Le composé possède une structure similaire à celle observée pour les polymères de coordination avec des motifs à clusters de rhénium $[\{Re_6Te^i_8\}(CN)^a_6]$ et ce même complexe zinc-éthylènediamine ou un complexe manganèse-éthylènediamine [K. A. Brylev *et al.*,. 2004 ; K. A. Brylev *et al.*,. 2005]. Lors de l'ajout d'un complexe cuivre $CuCl_2$ en lieu et place du complexe de zinc dans la synthèse, les C-N apicaux ne se coordinent pas au cuivre-ethylènediamine. Cela aboutit à un arrangement supramoléculaire tridimensionnel dont les interactions sont réalisées par des liaisons hydrogène [G. Daigre, 2017 ; G. Daigre *et al.*, 2017]. La représentation d'une chaine du composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6],2H_2O$ est donnée en figure 1.26.

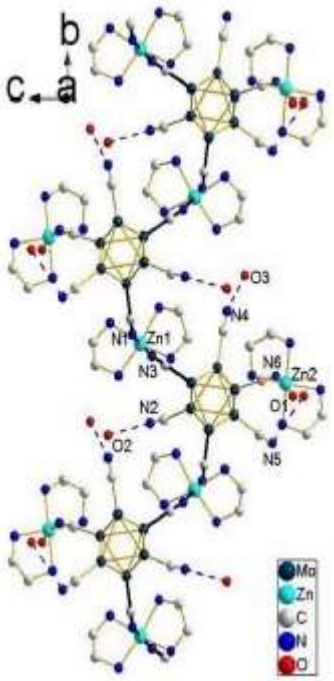


Figure 1.26 : Représentation des chaines infinies du composé $[\{Zn(H_2O)(en)_2\}\{Zn(en)_2\}\text{-}\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6],2H_2O$ [G. Daigre, 2017].

G. Daigre et *al.* ont par ailleurs synthétisé des polymères de coordination bi- et tridimensionnel avec ce même motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)^a_6]^{4-}$, *via* la coordination des azotes aux ions manganèse d'un complexe Mn(Salen) (Salen = contraction de salicylaldéhyde et d'éthylène diamine). Le contre-cation du composé à cluster

de départ (Cs^+ ou Bu_4N^+) se retrouve dans les canaux de la structure. Les composés synthétisés sont le $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$ (tridimensionnel) et le $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[Mo_6Br_6Se_2\ (CN)_6]$ (bidimensionnel). Il est alors observé que le contre cation affecte la dimensionnalité de la structure résultante [G. Daigre, 2017]. Les représentations des structures de ces deux polymères de coordination sont données en figure 1.27.

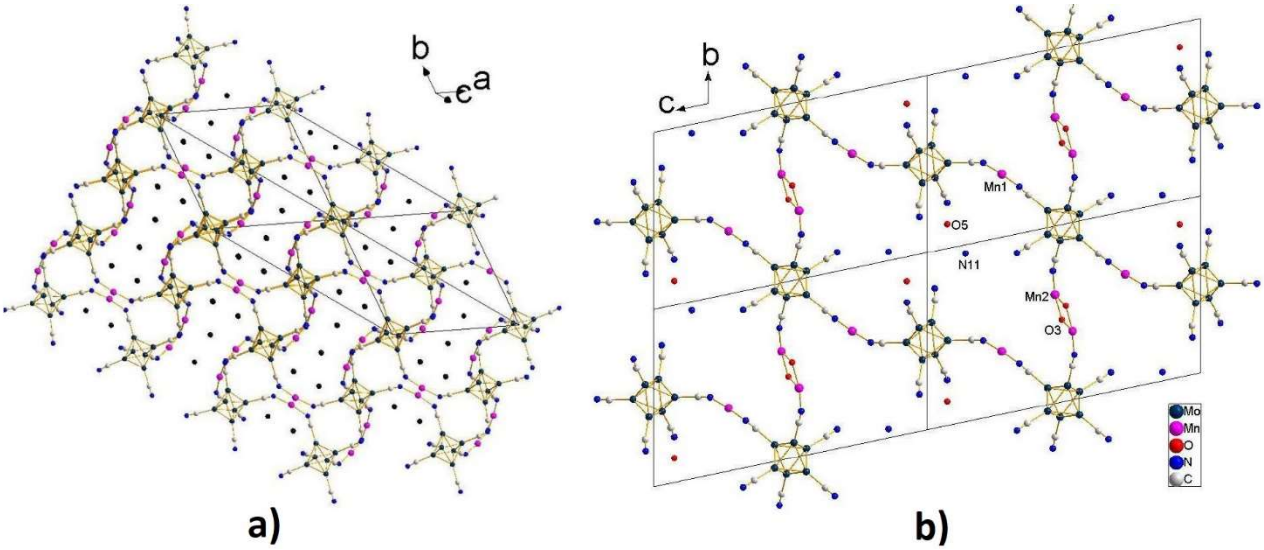


Figure 1.27 : a) Représentation de la structure de coordination tridimensionnelle du composé $Cs[Mn(salen)]_3[Mo_6Br_6Se_2(CN)_6]$, b) Représentation de la structure de coordination bidimensionnelle du composé $(H_3O)(Bu_4N)[Mn(salen)]_2[\{Mo_6Br^i_6Se^i_2\}(CN)_6]$. Les atomes de carbone et d'hydrogène ainsi que les ligands inner du motif à cluster ne sont pas représentés par souci de clarté [G. Daigre, 2017].

L'équipe de Z. Zheng relate la synthèse de polymères de coordination unidimensionnels de clusters cristallisés avec des ligands organiques. En effet, un intermédiaire $Co(NO_3)_3$, $Cd(NO_3)_3$ ou $Zn(NO_3)_3$ est coordinné aux azotes des bipyridines du motif trans-$[\{Re_6Se^i_8\}(PET_3)^a_4(bpy)^a_2]^{2+}$ (bpy = 4,4-bipyridine). Cet intermédiaire métallique permet de former des chaines de coordination organiques/métalliques de clusters. Les angles retrouvés dans la chaine dépendent du complexe métallique utilisé [H. D. Selby *et al.*, 2003]. La représentation des chaines des motifs trans-$[\{Re_6Se^i_8\}(PET_3)^a_4(bpy)^a_2]^{2+}$ assemblés par le biais du complexe $Co(NO_3)_3$ est donnée en figure 1.28.

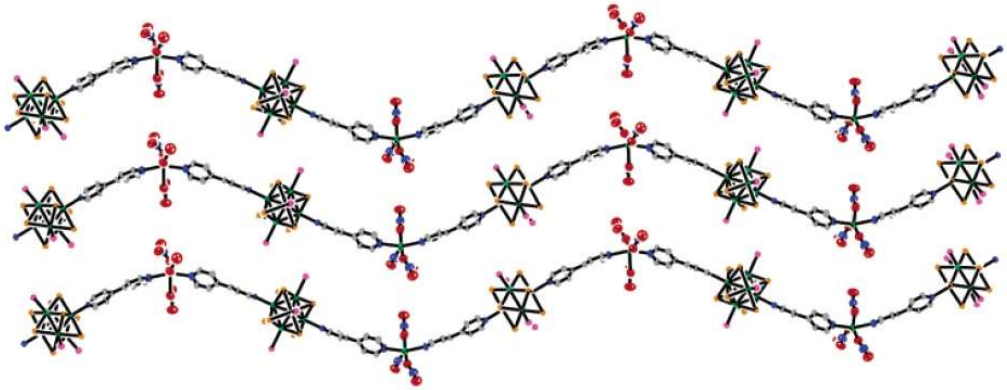


Figure 1.28 : Représentation des chaines de motifs trans-$[Re_6Se_8(PET_3)_4(bpy)_2]^{2+}$ assemblés par le biais du complexe $Co(NO_3)_3$ [H. D. Selby *et al.*, 2003]

Enfin, une série de polymères de coordination tridimensionnels a été relatée en 2018 et 2019 par Y. M. Litvinova et *al*. [Y. M. Litvinova et al., 2018]. Ces matériaux ont été synthétisés en solution aqueuse. Ils sont constitués du motif $[Re_6Q_8CN_6]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) connecté *via* l'azote des ligands cyanure à un complexe de lanthanide $Gd(H_2O)_3$ ou à un oxocluster de lanthanides $\{Ln_4(\mu_3\text{-}OH)_4\}^{8+}$ (Ln= Pr, Er). Les complexes de lanthanides sont chacun combinés à un ligand organique (qui n'est pas lié au cluster d'élément de transition) [Y. M. Litvinova *et al.*, 2018 ; Y. M. Litvinova *et al.*, 2019]. La structure du composé poreux $\{Gd(H_2O)_3\}_2(tdc)[\{Re_6Se^i_8\}(CN)^a_6],nH_2O$ (tdc = thiophène-2,5-dicarboxylate) est représentée en figure 1.29.

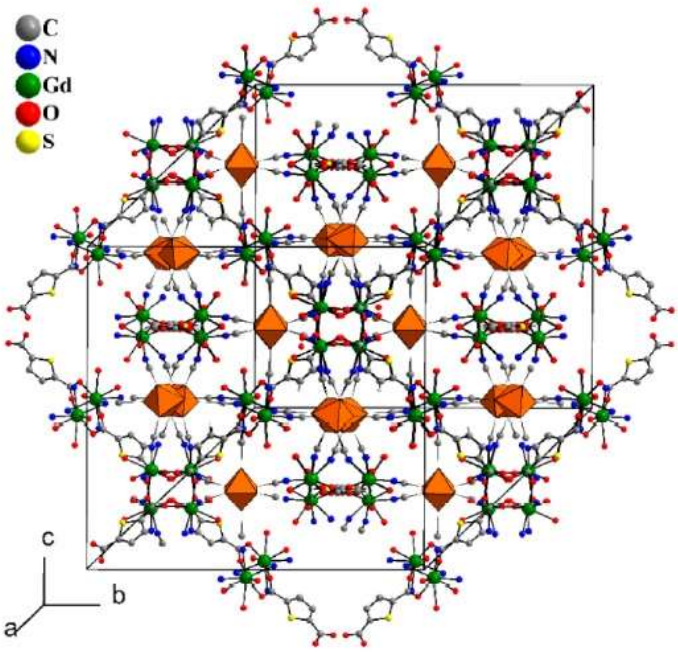


Figure 1.29 : Représentation de la structure du composé poreux $\{Gd(H_2O)_3\}_2(tdc)[\{Re_6Se^i_8\}(CN)^a_6],nH_2O$ (tdc = thiophène-2,5-dicarboxylate) [Y. M. Litvinova *et al.*, 2018]

Les matériaux poreux de type $\{Gd\text{-}(H_2O)_3\}_2(L)[\{Re_6Se^i_8\}(CN)^a_6],nH_2O$ (1) et $[\{Gd\text{-}(H_2O)_3\}_2(L)Re_6Se_8(CN)_6]Br\cdot nH_2O$ (avec motif à cluster oxydé $[Re_6Se_8CN_6]^{3-}$) (2) (L= thiophène-2,5-dicarboxylate, furan-2,5-dicarboxylate) peuvent être réduits ou oxydés lors de l'adsorption d'une espèce oxydante (pour (1)) ou réductrice (pour (2)), sans effondrement de la structure. Par leur changement de couleur et de photoluminescence *via* le passage de $[Re_6Se_8CN_6]^{4-}$ (VEC=24) en $[Re_6Se_8CN_6]^{3-}$ (VEC=23) et inversement, ils sont utilisables pour la détection d'espèces toxiques. Ils présentent, de plus, le comportement paramagnétique du Gd^{3+} et une grande capacité d'adsorption du CO_2 après activation (déshydratation sous vide à 80°C pendant 6h) [Y. M. Litvinova *et al.*, 2018].

Références

S. Akagi, S. Fujii, N. Kitamura, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 1131

S. Akagi, Thèse de l'Université de Hokkaido, Hokkaido, 2019

F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev*., 2012, 41, 1088

B. Amabilino, D. K. Smith, J. W. Steed, *Chem. Soc. Rev*., 2017, 46, 2404

M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot, Y. Molard, *Chem. Commun*., 2015, 51, 8177

M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J.-L. Duvail, N. G. Naumov, S. Cordier**,** *Dalton Trans*., 2016, 45, 237

W. P. Anderson, J. K. Burdett, P. T. Czech, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8808

R. Arratia-Pérez*,* L. Hernández-Acevedo, *Chem. Phys*., 1999, 110, 2529

A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, *Appl. Catalys. B*, 123– 124, 2012, 1

A. Barras, M.R. Das, R. R. Devarapalli, M.V. Shelke, S. Cordier, S. Szunerits, R. Boukherroub, *Appl. Catalys. – Environmental*, 2013, 130, 270

S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, Jan Reedijki, *CrystEngComm*, 2012, 14, 3001

S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem*., 2013, 85, 8, 1715

L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater*., 1998, 10, 3783

L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem*. Soc., 2000, 122, 2763

S. K. Bhatia, A. L. Myers, *Langmuir*, 2006, 22, 1688-1700

W. Blomstrand, *J. Prakt. Chem*., 1859, 77, 88

B. M. Boardman, J. R. Widawsky, Y. S. Park, C. L. Schenck, L. Venkataraman, M. L. Steigerwald, and Colin Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc*., 2011, 133, 8455

S. Boeschen, H.L. Keller, *Z. für Krist.*, 1991, 196, 159

S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc*., 2005, 127, 13519

D. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Angew. Chem*., 2006, 118, 148

N. Brandhonneur, T. Hatahet, M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Cordier, G. Dollo, *Eur. J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2018, 125, 95

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

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

E. J. Carrington, I. J. Vitórica-Yrezábal, L. Brammer, *Acta Cryst. B*, 2014, 70, 404

D. Chen, J. Zhao, P. Zhang, S. Dai, *Polyhedron*, 2019, 162, 59

S.S.Y Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science*, 1999, 238, 1148

N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, Nomenclature of Inorganic Chemistry, *RSC*, 2005

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

F.A. Cotton, *Inorg. Chem.,* 1964, 3, 1212

F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 10

A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 12295

G. Daigre, Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes, 2017

G. Daigre, M. S. Tarasenko, A. Y. Leneva, N. G. Naumov, N. Audebrand, S. Cordier, *Current Inorg. Chem.*, 2017, 7, 111

G. Daigre, J. Cuny, P. Lemoine, M. Amela-Cortes, S. Paofai, N. Audebrand, A. Le Gal La Salle, E. Quarez, O. Joubert, N. G. Naumov, S. Cordier, *Inorg. Chem*., 2018, 57, 9814

G. Daigre, P. Lemoine, T. D. Pham, V. Demange, R. Gautier, N. G. Naumov, A.Ledneva, M. Amela-Cortes, N. Dumait, N. Audebrand, S. Cordier, *CrystEngComm*, 2018, 20, 3396

A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev*., 2012, 41, 5262

Department of Energy (DoE), Etats-Unis, 1977

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. and Tech. of Adv. Mat.*, 2017, 18, 458

G. Dollo, Y. Boucaud, M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Cordier, N. Brandhonneur, *Int. J. of Pharm.*, 2020, 576, 119025

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

P. J. Dyson, J. Scott McIndoe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6028

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

C. Falaise, rapport de stage de M2, CSM-IFPEN, Rennes, 2011

M. Feliz, M. Puche, P. Atienzar, P. Concepcion, S. Cordier, Y. Molard, *Chemsuschem*, 2016, 9, 1963

G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun*., 2003, 2976

G. Férey, *l'Actualité Chimique*, 2007, 304, 1

G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev*., 2009, 38, 1380

G. Férey, *New J. Chem.,* 2016, 40, 3950

T. Friscic, L. Fabian, *CrystEngComm*, 2009, 11, 743

B. Fontaine, S. Cordier, R. Gautier, F. Gulo, J.-F. Halet, B. Pericác, C.Perrin, *New J. Chem.*, 2011, 35, 2245

H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe3, O. M. Yaghi, *Science*, 2013, 341, 1230444

A. Gandubert, M. Amela-Cortes, S. Kumar Nayak, C. Vicent, C. Mériadec, Franck Artzner, S. Cordier, Y. Molard, *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 2556

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

V. K. Grigorovich, The Metallic Bond and the Structure of Metals, *Nova Science Publishers*, 1989

J. Guillevic, H. Lestrat, D. Grandjean, *Acta Cryst. B*, 1976, 32, 1342

F. Gulo, *Indo. J. Chem.*, 2011, 11, 109

S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9, 2607

D. N. T. Hay, L. Messerle, *J. of Struct. Biology*, 2002, 139,147

D. N. T. Hay, J. A. Adams, J. Carpenter, S. L. De Vries, J. Domyancich, B. Dumser, S. Goldsmith, M. A. Kruse, A. Leone, F. Moussavi-Harami, J. A. O'Brien, J. R. Pfaffly, M. Sylves, P. Taravati, J. L. Thomas, B. Tiernan, L. Messerle, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 644

B. Hessen, T. Siegrist, T. Palstra, S. M. Tanzler, and M. L. Steigerwald, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 5165

R. D. Hogue, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, 1969, 9, 1354

B. Hu, X. Cao, K. Nahan, J. Caruso, H. Tang, P. Zhang, *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 7073

T. Hummel, M. Ströbele, D. Schmid, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 5063

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

J. A. Jackson, R. D. Mussell, D. G. Nocera*·, *Inorg. Che*m., 1993, 32, 4643

C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, 34, 2366

M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.*, 2018, 4, 1

Y.-S. Kang, Y. Lu, K. Chen, Y. Zhao, P. Wang, W.-Y. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 378, 262

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

K. Kirakci, P. Kubát, J. Langmaier, T. Polívka, M. Fuciman, K. Fejfarovád and K. Lang, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 7224

S. Kitagawa, K. Uemura**,** *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 109

N. Kitamura, Y. Kuwahara, Y. Ueda, Y. Ito,1 S. Ishizaka, Y. Sasaki, K. Tsuge, S. Akagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2017, 90, 1164

V. Kolesnichenko, L. Messerle, *Inorg. Chem*., 1998, 37, 3660

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

H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, D. Bessarabov, *Electrochem. Acta*, 2014, 128, 368

J. M. Lehn, *Science*, 1993, 260, 1762

H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 1999, 402, 276

Y. M. Litvinova, Y. M. Gayfulin, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, J. van Leusen, I. V. Korolkov, V. P. Fedin, and Y. V. Mironov, *Inorg. Chem*., 2018, 57, 2072

Y. M. Litvinova, Y. M. Gayfulin, J. van Leusen, D. G. Samsonenko, V. A. Lazarenko, Y. V. Zubavichus, P. Kögerler, Y. V. Mironov, *Inorg. Chem. Front*., 2019, 6, 1518

Y. Liu, Yu Shen, W. Zhang, J. Weng, M. Zhao, T. Zhu, Y. R. Chi, Y. Yang, H. Zhang, F. Huo, *Chem. Commun.*, 2019, 55, 11770

L. R. Mac Gillivray, Metal-Organic Frameworks: Design and Application, *ed. Willey*, 2010

C. Magliocchi, X. Xie, T. Hughbanks, *Inorg. Chem*., 2000, 39, 5000

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

R. E. McCarley, T. M. Brown*, Inorg. Chem*., 1964, 3, 1232

V. I. Minkin, *Pure Appl. Chem*., 1999, 71, 1919

M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov*, Inorg. Chem., 2016, 55, 8437*

Y. Molard, F. Dorson, V. Circu, T. Roisnel, F. Artzner, S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2010, 49, 3351

Y. Molard, *Acc. of Chem. Res.*, 2016, 49, 1514

F. Moreau, N. Audebrand, C. Poriel, V. Moizan-Baslé, J. Ouvry, *J. Matter. Chem*., 2011, 21, 18715

U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.,* 2006, 16, 626

M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M. W. E. van den Berg, M. Muhler, R. A. Fischer, *Chem. Mater*., 20, 4576

R. D. Mussell, D. G. Mocera, *Inorg. Chem*., 1990, 29, 3711

G. Nicker, A. Henschel, R. Grünker, K. Gedrich, S. Kaskel, *Chemie Ingenieur Technik,* 2011, 83, 90

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

A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *CrystEngComm*, 2006, 8, 211

A. Pichon, S. L. James*, CrystEngComm*, 2008, 10, 1839

G. Pilet, A. Perrin, *C. R. Chimie,* 2005, 8, 1728

M. Puche, R. García-Aboal, M. A. Mikhaylov, M. N. Sokolov, P. Atienzar, M. Feliz, *Nanomaterials*, 2020, 10, 1259

B. K. Roland, H. D. Selby, J. R. Cole, Z. Zheng, *Dalton trans*., 2003, 4307

N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2003, 300, 1127

X. Roy, C.-H. Lee, A. C. Crowther, C. L. Schenck, T. Besara, R. A. Lalancette, T. Siegrist, P. W. Stephens, L. E. Brus, P. Kim, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Science*, 2013, 341, 157

N. Saito, S. Cordier, P. Lemoine, T. Ohsawa, Y. Wada, F. Grasset, J. S. Cross, N. Ohashi, *Inorg. Chem.* 2017, 56, 11, 6234

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

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

J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.* 1960, 1007

M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 1482

M. P. Shores, L.G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc*., 1999, 121, 775

W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Comm*., 2008, 6336

N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev*., 2012, 112, 993

T. Stolar, Lisa Batzdorf, S. Lukin, D. Žilić, C. Motillo, T. Friščić, F. Emmerling, I. Halasz, K. Užarević, *Inorg. Chem*., 2017, 56, 6599

S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science*, 1997, 276, 384

K. K. Tanabe, S.M. Cohen, *Chem. Soc. Rev*., 2011, 40, 498

E. G. Tulsky, J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2001, 40

N. A. Vorotnikova, A. Y. Alekseev, Y. A. Vorotnikov, D. V. Evtushok, Y. Molard, M. Amela-Cortes, S. Cordier, A. I. Smolentsev, C. G. Burton, P. M. Kozhin, P. Zhu, P. D. Topham, Y. V. Mironov, M. Bradley, O. A. Efremova, M. A. Shestopalov, *Mat. Sci. and Eng. C*, 2019, 105, 110150

J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, 2000, 131, 175

L. S. Xie, E. V. Alexandrov, G. Skorupskii, D. M. Proserpio, M. Dincă, *Chem. Sci*., 2019, 10, 8558

O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, 378, 703

O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc*., 1995, 117, 41, 10401

J.-J. Zhang, J. Glaser, S. A. Gamboa, A. Lachgar, *J. Chem. Cryst.*, 2009, 39,1

W. Zhang, G. Lu, C. Cui, Y. Liu, S. Li, W. Yan, C. Xing, Y. R. Chi, Y. Yang, F. Huo, *Adv. Mater*., 2014, 26, 4056

Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, *Sensors,* 2012, 12, 5170

Y.-Q. Zheng, Y. Grin, H.G. von Schnering, *Z. für Krist.*, 1998, 213, 469

Z. Zheng, T. G. Gray, and R. H. Holm, *Inorg. Chem*., 1999, 38, 21, 4888

CHAPITRE II

Mise en œuvre des méthodes expérimentales et choix des techniques de caractérisation

A - Contexte de l'étude et stratégie de synthèse

Plusieurs exemples de la littérature rapportent l'élaboration de matériaux hybrides de structures contrôlées à partir de clusters octaédriques fonctionnalisés. Ces exemples concernent des assemblages moléculaires associant des clusters avec des ligands organiques comme « briques» de construction pour former des réseaux étendus de clusters. Plusieurs types de liaisons à l'intérieur des motifs et entre les motifs sont engagés pour aboutir à ces réseaux de dimensions variables : d'une part les liaisons entre clusters et ligands pour former des motifs fonctionnels (ou assemblages moléculaires) comme briques moléculaires $[\{M_6X^i_8\}L^a_6]$ et d'autre part les liaisons entre les assemblages moléculaires. Comme nous l'avons vu dans les rappels, les liaisons $M\text{-}L^a$ sont plus ioniques que les liaisons $M\text{-}L^i$. Cependant, ces liaisons $M\text{-}L^a$ gardent un certain degré de covalence dépendant de l'électronégativité du ligand et de son encombrement stérique. Dans les assemblages moléculaires $[\{M_6X^i_8\}L^a_6]$, les liaisons covalentes sont donc dominantes. Les ligands L portent en général une fonction d'ancrage F_A (ex. : groupement carboxylate, pyridine, phosphine), une seconde fonction chimique F_C (ex. : un second groupement carboxylate, un groupement polymérisable, un groupement mésogénique, un groupement pouvant coordiner un ion d'élément de transition…) et un groupement G_R (ex. : chaine carbonyle, phenyl, biphenyl) reliant les deux fonctions F_A et F_C. Ces ligands pourront être écrits $F_A\text{-}G_R\text{-}(F_C)_m$.

L'organisation des briques moléculaires à l'état solide, que nous avons vue dans le chapitre I, est induite par les fonctions F_A, F_C et G_R portées par les ligands L. Ces fonctions sont susceptibles de générer des liaisons entre les clusters plus ou moins fortes en fonction de leur réactivité chimique, de leur encombrement stérique, de leur géométrie, de la présence de liaisons aromatiques ou encore de leur moment dipolaire. Trois types de réseaux se différenciant par les modes de connexion entre motifs peuvent être obtenus :

- les réseaux dans lesquels les assemblages moléculaires sont reliés entre eux par des liaisons supramoléculaires (ou plutôt par des interactions supramoléculaires) de type du π-stacking ou liaisons hydrogène [M. A. Shestopalov *et al.*, 2009 ; R. El Osta *et al.*, 2015]. La figure 2.1 représente le réseau supramoléculaire $[\{Re_6S^i_8\}(OH)^a_2(bpy)^a_4]$,1bpy (bpy = 4,4'-bipiridine) ;

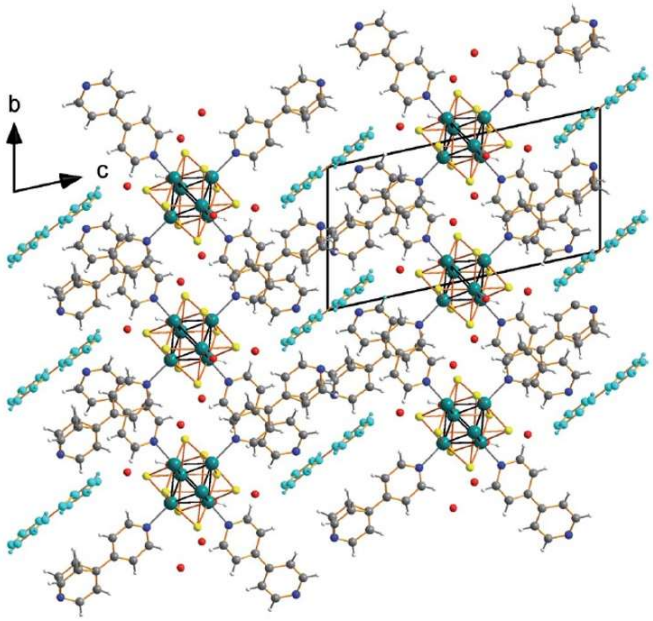


Figure 2.1 : Représentation du réseau supramoléculaire [{$Re_6S^i_8$}$(OH)^a_2(bpy)^a_4$], 1bpy (bpy = 4,4'-bipiridine) [R. El Osta *et al.*, 2015].

Note : Dans ce type de réseau, des ligands ne sont pas liés au cluster *via* la fonction F_A de façon covalente avec le cluster. Ces 'ligands libres' peuvent interagir avec les motifs par des interactions supramoléculaires entre F_A, Fc et les ligands apicaux du motif [R. El Osta *et al.*, 2015].

- les réseaux étendus dans lesquels les assemblages sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'un élément de transition d ou f ou encore d'un cluster de terres rares : {$Cd(NO_3)_3$[{$Re_6Se^i_8$}$(PEt_3)^a_4(bpy)^a_2$]}-(SbF_6) (bpy = 4,4'-bipiridine) (figure 1.28 cf. chapitre I partie 3.3) [H. D. Selby *et al.*, 2003] ou {$Ln_4(\mu_3$-$OH)_4(ina)_4(H_2O)_n$}[{$Re_6S^i_8$}$(CN)_6$}]$\cdot m H_2O$ [Y. M. Litvinova *et al.*, 2019] ;
- les réseaux étendus dans lesquels les clusters sont reliés directement entre eux par des ligands multitopiques organiques, typiquement des 'MOFs à clusters', où le métal M est remplacé par un cluster. Les ligands L portent alors au moins deux fonctions (une F_A et au moins une F_c) pouvant créer des liaisons covalentes entre au moins deux clusters. Dans ce cas, ce sont donc les liaisons covalentes entre clusters et ligands qui forment le réseau. À notre connaissance, il n'existe aucun exemple de ce type rapporté dans la littérature dans la chimie des clusters métalliques.

Comme nous l'avons vu, les clusters présentent des propriétés (photo-)catalytiques, électriques, magnétiques spécifiques en raison de leur structure électronique particulière. Le but de notre travail consistera à obtenir des nouveaux matériaux de dimension contrôlée permettant de tirer profit des propriétés physiques et chimiques des clusters, en particulier la

luminescence et la photocatalyse. Celles-ci pourront éventuellement s'additionner à des propriétés propres aux ligands. À titre d'exemple, les cœurs $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ et $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ peuvent être utilisés dans la catalyse de H_2O vers H_2 (HER : hydrogen evolution reaction) [M. Feliz *et al.*, 2016 ; M. Puche *et al.*, 2020], ce qui permet d'imaginer une production de H_2 dans les pores d'un matériau basé sur ce type de motifs. Notre stratégie consistera à utiliser les motifs à clusters comme unités de construction secondaires inorganiques afin de former des réseaux. Pour ce faire, nous tirerons profit de l'architecture octaédrique bien définie des motifs $[\{M_6X^i_8\}L^a_6]$ qui est favorable à la construction de réseaux mono-, bi- ou tridimensionnels.

Plusieurs verrous restent à lever pour atteindre nos objectifs :

- la chimie des clusters est particulière comparée à celles des complexes d'éléments de transition et il faut en tenir compte lors des synthèses. En effet, celle-ci diffère et est moins développée à ce jour que la chimie de coordination des complexes métalliques ou des oxoclusters qui ont déjà permis l'obtention de MOFs [H Assi et *al.*, 2017]. Force est de constater qu'à ce jour, aucun composé basé sur des motifs à clusters liés directement les uns aux autres par coordination à un ligand organique sur un réseau étendu n'a été rapporté dans la littérature ;

- la fonctionnalisation des clusters fait souvent appel à des processus multi-étapes impliquant l'utilisation de sels d'argent et la séparation d'intermédiaires réactionnels instables [D Mery et *al.*, 2006]. Si ce type de procédé est courant pour obtenir des assemblages moléculaires, il est préférable de limiter le nombre d'étapes pour l'élaboration de 'MOFs à clusters'. En effet les composés visés contiendront des ponts covalents entre les clusters de type $L^{a\text{-}a}$. Comme nous l'avons vu dans les rappels, ce type de connexion ne permet pas la solubilisation des composés et limite donc les possibilités de purifications.

1- Réaction d'auto-assemblage de motifs $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_6]^{2-}$ et de ligands F_A-G_R-$(F_C)_m$

Un défi majeur de notre travail a consisté à mettre au point des protocoles de synthèse permettant de préparer à partir de précurseurs stables à l'air et en un minimum d'étapes des composés à clusters de dimension contrôlée.

1.1 - Choix du cluster

L'affinité entre l'hydrogène et les ligands fluors des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ a été démontrée et utilisée pour améliorer les propriétés de stockage de H_2 du MIL-101 par insertion de motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ comme décrit dans le chapitre I partie 2 [D. Dybstev *et al.,* 2010].

Comme nous l'avons vu, la fonctionnalisation de clusters Mo_6 à partir du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ (nBu_4N^+ = tétrabutylammonium) a déjà fait ses preuves pour la réalisation de cristaux liquides photoluminescents à base de clusters d'éléments de transition [Y. Molard *et al.,*. 2010] et pour l'incorporation de ceux-ci dans des matrices polymère [Y. Molard *et al.,*. 2013]. En effet, la liaison entre le molybdène et le fluor dans le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ est hautement polarisée, ce qui permet le remplacement aisé des fluors en position apicale. Y. Molard et *al.* ont fonctionnalisé le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ par six acides carboxyliques, à travers le mélange en solution d'un équivalent du précurseur $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ pour six dérivés d'acide carboxyliques (HOOC-R) [Y. Molard et *al.,* 2010]. Lors de ces réactions, du fluorure d'hydrogène (HF) est libéré. La figure 2.2 présente la réaction entre le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et les ligands carboxyliques.

60°C / THF

$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6] + 6\ HOOC\text{-}R \rightarrow (nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}(OOC\text{-}R)^a_6] + 6\ HF$

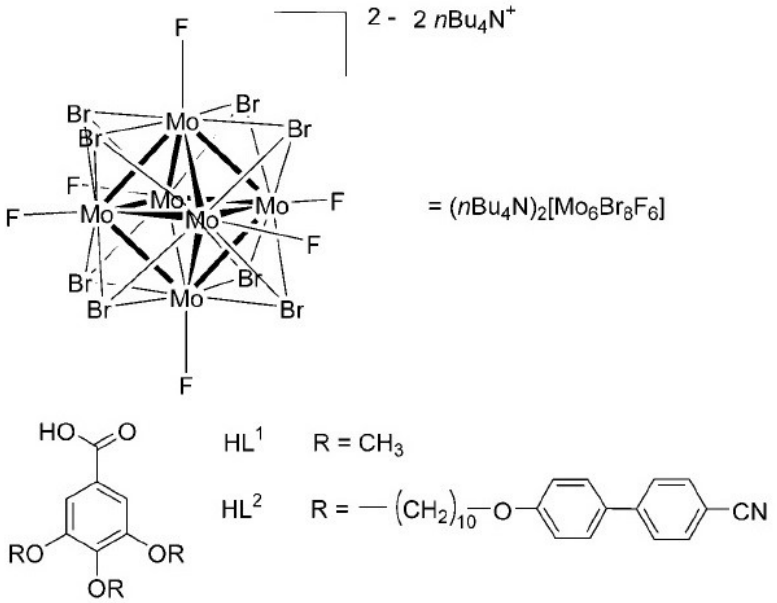


Figure 2.2 : Schéma représentant $(nBu_4N)[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et les ligands carboxyliques HL^i (H pour le proton sur la fonction carboxylique, L^i pour le carboxylate associé) [Y. Molard *et al.*, 2010].

Ainsi, la grande affinité entre le proton de l'acide et les atomes de fluor du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ est la force directrice de cette réaction. Cette grande affinité fluor/hydrogène conduit à la déprotonation de la fonction carboxylique du ligand et le départ du fluor F^- sur le motif à cluster par formation du fluorure d'hydrogène (HF). Les ligands carboxylates ainsi formés se lient *in situ* aux atomes métalliques du cluster.

Dans ce travail de thèse, la stratégie est de remplacer les ligands apicaux du cluster par des ligands organiques polytopiques permettant de lier les clusters les uns aux autres. Le but est de construire 'un échafaudage de type MOF'. L'utilisation du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ apparait ainsi comme un choix pertinent. Par ailleurs, le contre cation tétrabutylammonium nBu_4N^+ est volumineux. Ce contre-cation volumineux et flexible est représenté en figure 2.3 avec ses dimensions maximales. Celui-ci peut jouer le rôle de moule dans la construction de la structure, ceci dans le but de réaliser par exemple un squelette poreux. Cette procédure de « template » a déjà été employée dans la synthèse de zéolites, pour laquelle l'ion tétrabutylammonium est notamment utilisé [A. Soualah *et al.*, 2004], ou de certains MOFs pour lesquels ce sont des molécules de solvant qui jouent le rôle de moule [Z. Zhanga et *al.*, 2014]. Dans d'autres MOFs,

des contre-cations ou contre-anions se retrouvent également dans les pores pour compenser la charge des motifs. Dans ce cas, lorsqu'un ligand à charge négative est greffé sur le cluster, le motif à cluster reste chargé négativement et le contre cation se retrouve dans la structure résultante [G. Daigre, 2017].

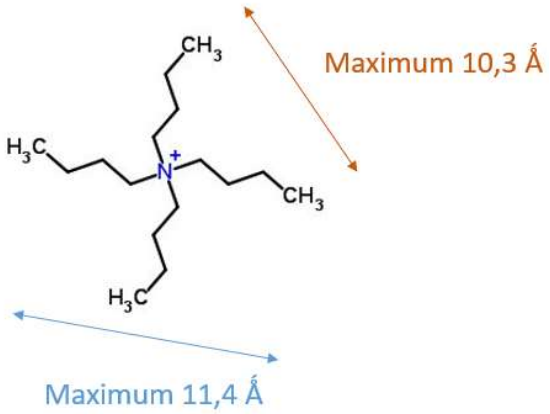


Figure 2.3 : Représentation de l'ion flexible tétrabutylammonium avec ses dimensions maximales

La figure 2.4 montre le principe de la synthèse souhaitée entre le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ et un ligand dicarboxylique.

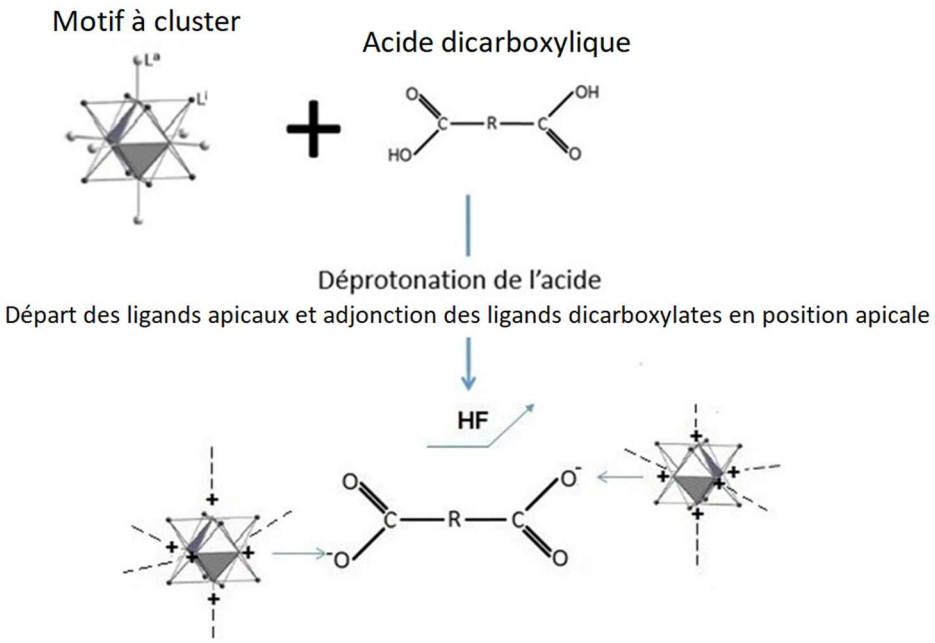


Figure 2.4 : Schéma du principe de la synthèse souhaitée avec un ligand dicarboxylique

Un facteur limitant de l'utilisation du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ comme précurseur de départ est qu'il s'hydrolyse facilement. En effet, le fluor est remplacé par des ions OH^- ou H_2O en solution aqueuse pour former $[\{Mo_6Br^i_8\}(OH_2)^a_{6-x}(OH)^a_x]^{n-,\,0,\,m+}$ [M. Feliz *et al.*, 2016 ; G. Daigre

et al., 2018]. Il est donc nécessaire de travailler dans des conditions les plus anhydres possibles pour les réactions faisant intervenir $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. La stratégie que nous avons choisie consistera à faire interagir dans un premier temps des motifs à clusters halogénés de type $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec des ligands multitopiques portant des fonctions acides carboxyliques.

1.2- Choix des ligands

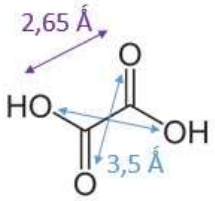
Les synthèses sont basées sur l'idée simple que deux unités moléculaires avec des fonctions chimiques réactives peuvent s'auto assembler pour aboutir à une structure étendue. Ces unités sont les motifs à clusters sélectionnés et des ligands organiques polytopiques.

Comme il a été discuté précédemment, les fonctions avec un proton labile sont plus enclines à se lier aux clusters. En effet, nous savons que la perte du proton sur celles-ci génère une charge négative et oriente la liaison vers le cluster chargé positivement (figure 2.4). Les fonctions carboxyliques ou amines sont les plus communes. Par ailleurs, les liaisons d'atomes métalliques avec les atomes d'oxygène ou d'azote sont fréquentes en chimie et forment des composés stables (tendance des métaux à s'oxyder à l'air ou à l'eau, exemples des oxydes et des nitrures métalliques…).

Bien que de charge neutre, les azotes des pyridines peuvent également se greffer et se lier fortement aux atomes métalliques [F. A. Almeida Paz *et al.*, 2012 ; R. El Osta *et al.*, 2015]. Les ligands avec cette fonction seront donc compris dans les essais réalisés.

Les critères de sélection des ligands sont les mêmes que ceux présentés dans le cas de la réalisation des MOFs, c'est-à-dire qu'il faut qu'ils soient disponibles sur le marché et peu onéreux. Les ligands sont choisis avec des fonctions chimiques liantes (F_A et F_C) le plus à l'opposé spatialement, pour optimiser l'espace occupé par le ligand dans la séparation des motifs à clusters. Sont testés des ligands avec différents nombres de fonctions liantes, angle, forme, longueur et caractéristiques mécaniques. Les caractéristiques mécaniques comprennent la possibilité de torsion et de rotation autour des liaisons. Les chaines carbonées alcènes et les cycles benzène sont par exemple rigides mécaniquement alors que les chaines carbonées alcanes sont flexibles.

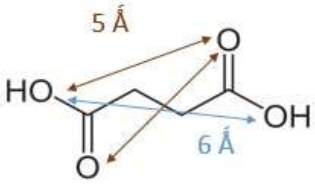
Les figure 2.5 à 2.15 donnent les représentations topologiques des différents ligands utilisés, comprenant la mesure de la longueur [CCDC] entre les fonctions chimiques liantes ainsi que quelques précisions sur leurs caractéristiques.



Acide oxalique
(acide éthanedioïque)

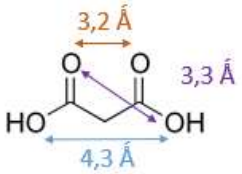
Figure 2.5 : Représentation du plus petit ligand ditopique utilisé

Acide fumarique
(acide (E)-but-2-èn-1,4-dioïque)

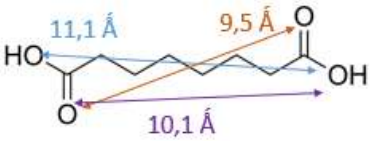


Acide succinique
(acide butane-1,4-dioïque)

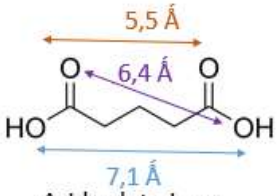
Figure 2.6: Représentation de 2 acides dicarboxyliques analogues utilisés, différant par la flexibilité de la chaine carbonée (à gauche, alcène -[CH=CH]- rigide, à droite, alcane -[CH_2-CH_2]- flexible).



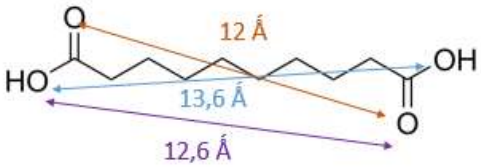
Acide malonique
(acide 1,3-propanedioïque)



Acide subérique
(acide 1,8-octanedioïque)

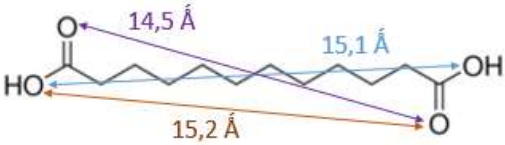


Acide glutarique
(acide 1,5-pentanedioïque)



Acide sébacique
(acide 1,10-decanedioïque)

Acide adipique
(acide 1,6-hexanedioïque)



Acide 1,12-dodécanedicarboxylique

Figure 2.7 : Représentation des ligands à chaines carbonées alcanes flexibles utilisés

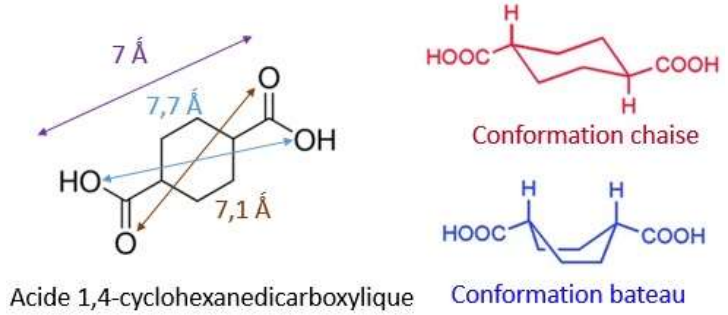


Figure 2.8 : Représentation topologique de l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et schémas de ses conformations possibles représentées par ses deux isomères.

L'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique possède un cycle cyclohexane qui est flexible, contrairement aux cycles benzènes ou phényles, qui sont toujours rigides. Il possède deux isomères, les conformations bateau et chaise. Le composé précurseur commercial utilisé contient les deux isomères à un ratio de 50/50. Les mesures de distances entre les fonctions carboxyliques ont été réalisées sur un trans-1,4-cyclohexanedicarboxylique en conformation chaise.

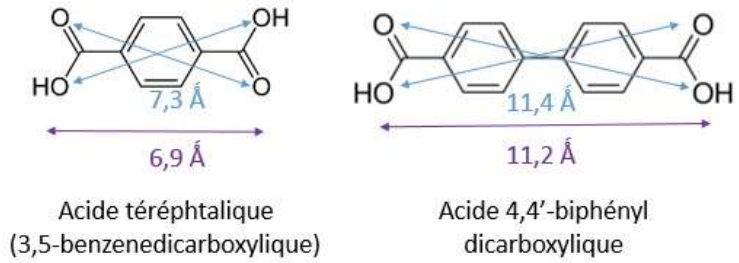


Figure 2.9 : Représentation des ligands à cycles benzène/phényles dicarboxyliques

La différence de propriété mécanique entre les deux ligands à cycle benzène ou phényle ci-dessus (fig 2.9) est qu'une légère rotation peut s'opérer sur l'acide 4,4-biphényldicarboxylique contrairement à l'acide téréphtalique, qui est une molécule plane. En effet, la rotation peut s'effectuer entre les deux cycles phényles.

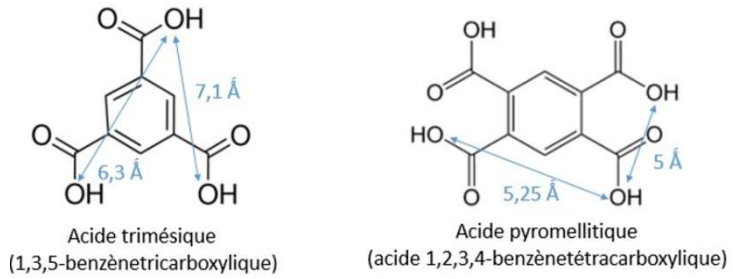


Figure 2.10 : Representation des ligands à cycle benzène tricarboxyliques et tétracarboxyliques

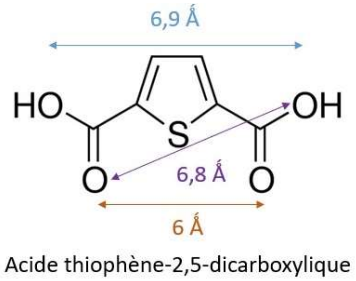


Figure 2.11 : Représentation du thiofène dicarboxylique utilisé. Celui-ci est plan et rigide et possède angle de 149,3° entre les fonctions carboxyliques

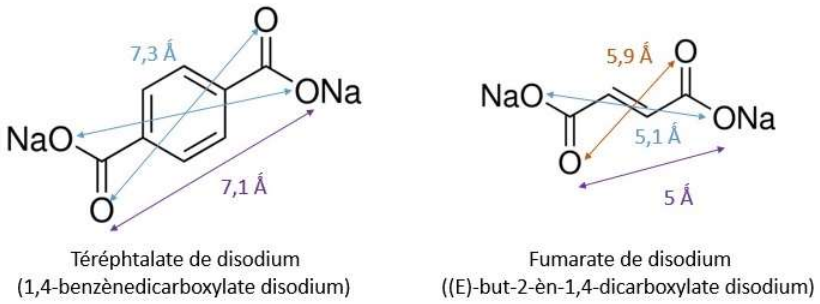


Figure 2.12 : Représentation des deux ligands dicarboxylate de disodium utilisés

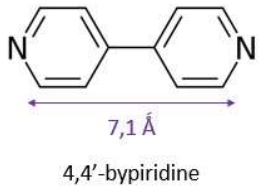


Figure 2.13 : Représentation du ligand 4,4'-bipyridine, molécule rigide plane, peut se lier par ses azotes

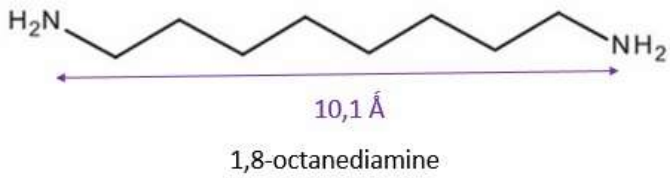


Figure 2.14 : Représentation topologique d'un ligand diamine long et flexible utilisé

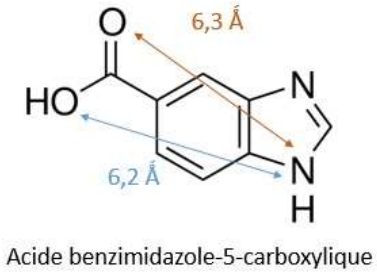


Figure 2.15 : Représentation de l'acide benzimidazole-5-carboxylique, qui contient la fonction carboxylique et amine

Le tableau 2.1 résume à partir de notre modèle F_A-G_R-$(F_C)_m$ les ligands utilisés au cours de ce travail.

Tableau 2.1 : Description F_A-G_R-$(F_C)_n$ et pKa des ligands utilisés au cours de ce travail.

	F_A	G_R (n = nombre de carbone)	$(F_C)_m$	Pka à 20-25°C			
				Pka_1	Pka_2	PKa_3	Pka_4
Acide oxalique	Carboxylique	Liaison simple	$(Carboxylique)_1$	1,20	4,30		
Acide fumarique	Carboxylique	Alcène n=2	$(Carboxylique)_1$	3,03	3,44		
Fumarate de disodium	Carboxylate	Alcène n=2	$(Carboxylate)_1$	3,03	3,44		
Acide succinique	Carboxylique	Alcane n=2	$(Carboxylique)_1$	4,16	5,61		
Acide malonique	Carboxylique	Alcane n=1	$(Carboxylique)_1$	2,83	5,69		
Acide glutarique	Carboxylique	Alcane n=3	$(Carboxylique)_1$	4,34	5,22		
Acide adipique	Carboxylique	Alcane n=4	$(Carboxylique)_1$	4,43	5,52		
Acide subérique	Carboxylique	Alcane n=6	$(Carboxylique)_1$	4,53	4,50		
Acide sébacique	Carboxylique	Alcane n=8	$(Carboxylique)_1$	4,72	5,45		
Acide 1,12-dodécanedioïque	Carboxylique	Alcane n=10	$(Carboxylique)_1$				
Acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique	Carboxylique	Cyclohexane	$(Carboxylique)_1$				
Acide téréphtalique	Carboxylique	Benzène	$(Carboxylique)_1$	3,51	4,82		
Téréphtalate de disodium	Carboxylate	Benzène	$(Carboxylate)_1$	3,51	4,82		
Acide trimesique	Carboxylique	Benzène	$(Carboxylique)_2$	3,12	3,89	4,70	
Acide pyromellitique	Carboxylique	Benzène	$(Carboxylique)_3$	1,92	2,87	4,49	5,63
Acide 4,4'-biphenyl-dicarboxylique	Carboxylique	Biphényle	$(Carboxylique)_1$				
4,4'-bypiridine	Pyridine	Liaison simple	$(Pyridine)_1$	3,17	4,82		
Octane diamine	Amine primaire	Alcane n=8	$(Amine\ primaire)_1$	11,00	10,10		
Acide thiophène-2,5-dicarboxylique	Carboxylique	Thiophène	$(Carboxylique)_1$				
Acide 1H-benzimidazole-5-carboxylique	Carboxylique	Benzène	$(Imidazole)_1$				

2- Simulations

Comme nous le verrons au chapitre IV, notre stratégie de synthèse a été validée par des calculs de simulations.

B- Mise en œuvre des méthodes expérimentales et choix des techniques de caractérisation

Notre travail est un travail pionner dont les résultats contribueront à comprendre les facteurs expérimentaux permettant de contrôler la dimensionnalité de composés hybrides organiques/inorganiques à base de clusters pour des applications potentielles en catalyse et en photocatalyse. Notre recherche expérimentale est guidée par des calculs de simulation. Ces calculs visent d'une part à simuler la réaction entre des motifs à clusters et des ligands ditopiques jusqu'à la proposition de modèles structuraux pour les produits de réaction et d'autre part à aider à résoudre les structures des composés obtenus expérimentalement. Les applications potentielles des composés visés dépendront de leur dimensionnalité. Par exemple, un réseau 3D sera plus adapté à des applications pour lesquelles des réactions photo-induites seront localisées dans les pores de la structure. Dans ce cas, des liaisons fortes selon les trois dimensions de l'espace conduisent à une plus grande stabilité du réseau structural. Les réseaux tridimensionnels peuvent permettre le départ des molécules de solvants situées dans les pores ou l'échange de cations sans effondrement de la structure. La limitation des composés 3-D à clusters potentiellement obtenus est que tous les ligands apicaux sont engagés dans des liaisons avec les ligands. Les réactions qui auront lieu dans les pores se feront donc par transferts d'énergie à travers l'espace. Les réseaux mono- et bi-dimensionnels, peuvent s'avérer être plus intéressants en vue d'autres applications mettant par exemple en jeu des mécanismes d'insertion/désinsertion ou nécessitant d'exfolier des couches actives. De plus, dans le cas de réseaux 2-D et 1-D, des ligands halogènes apicaux restent liés aux clusters. Ces ligands halogènes pourront être substitués par des molécules qui entrent en jeu dans des réactions photocatalysées comme par exemple : la photo-dégradation des polluants [A. Barras *et al.*, 2012], la photoréduction du CO_2 en méthanol [P. Kumar *et al.*, 2015] ou encore la réaction de séparation de l'eau [M. Feliz *et al.*, 2016]. Si les molécules actives substituent les ligands apicaux, des transferts électroniques pourront se faire directement des clusters vers les ligands. Dans le cas d'un réseau bidimensionnel ou unidimensionnel, un glissement/déplacement des plans/couches ou des chaines, est possible jusqu'à l'amorphisation de la structure.

Nous allons maintenant discuter les paramètres expérimentaux que nous avons étudiés au cours de ce travail, les techniques de synthèse et de caractérisation que nous avons utilisées et leur mise en œuvre.

1- Stœchiométrie ligand-cluster et dimensionnalité de réseau

Comme nous l'avons vu, notre stratégie a consisté à faire interagir des motifs à clusters halogénés de type $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec des ligands multitopiques portant des fonctions acides carboxyliques.

Les stœchiométries en nombre d'équivalents de clusters et de ligands ont été choisies avec pour objectif d'obtenir un réseau bi- ou tridimensionnel. La stœchiométrie d'un équivalent cluster pour trois ligands est la plus appropriée pour obtenir un réseau en trois dimensions. La formule finale attendue du composé résultant de la réaction entre 1 équivalent de motifs à clusters et 3 équivalents de ligands ditopiques L^a est : $[\{Mo_6X^i_8\}L^a_{6/2}]$ équivalent à $[\{Mo_6X^i_8\}L^a_3]$. En effet, si chaque ligand polytopique L^a ponte deux clusters et que chacun des six ligands apicaux de chaque motif à cluster est remplacé par une fonction carboxylate ou amine, un réseau en trois dimensions devrait alors être automatiquement formé grâce à la symétrie orthogonale du motif à cluster. La figure 2.16 donne le schéma en coupe d'une structure 3-D pouvant résulter de la réaction entre 1 équivalent de cluster et trois équivalents de ligands carboxylate.

En dessous de trois ligands polytopiques par équivalent cluster, les composés obtenus ont moins de chance de présenter une structure tridimensionnelle. Ainsi, pour une stœchiométrie de 1 motif à cluster octaédrique pour 2 ligands ditopiques, on s'attendra plutôt à la formation d'un réseau bidimensionnel ($[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_2L^{a\text{-}a}_{4/2}]$ équivalent à $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_2L^a_2]$), et lorsque ce ratio descendra à 1 pour 1, à une formation de chaines de clusters ($[\{Mo_6X^i_8\}X^i_4L^{a\text{-}a}_{2/2}]$ équivalent à $[\{Mo_6X^i_8\}X'^a_4L^a]$).

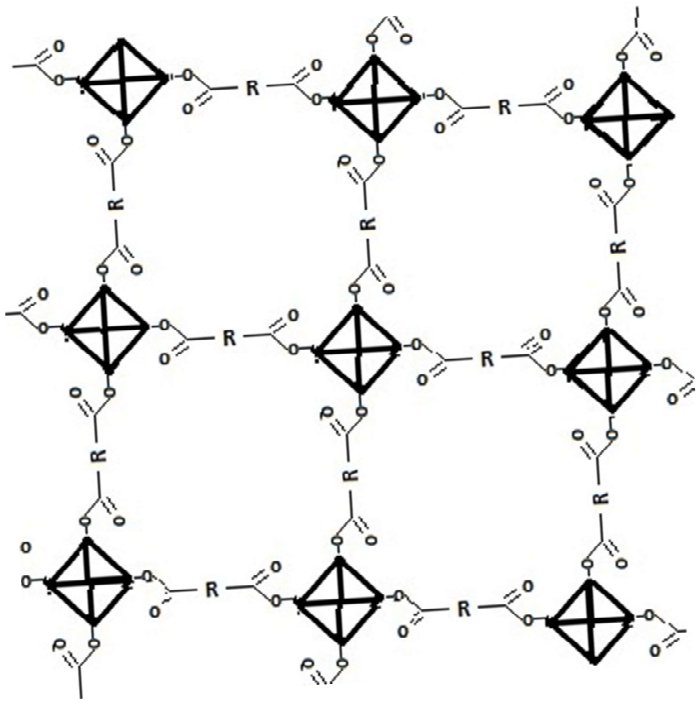


Figure 2.16 : Vue en projection d'une structure 3-D pouvant résulter de la réaction entre 1 équivalent de cluster et trois équivalents de ligands carboxylate. Les ligands inners du motif à cluster et les contres cations ne sont pas représentés par souci de clarté.

À l'image des polymères de coordination, nous nous attendons à obtenir des matériaux peu solubles ou insolubles après synthèse. La solubilisation impliquerait, en effet, de casser le réseau ou les chaines de cluster.

2- Description des outils de caractérisation utilisés

La technique la plus pertinente pour déterminer la structure des matériaux synthétisés est la diffraction des rayons X. En effet, la grande densité en électrons des matériaux à clusters de molybdène fait que ceux-ci diffractent bien. Dans le cas de l'obtention d'un monocristal adapté pour une utilisation de la diffraction des rayons X par le monocristal (taille, forme, qualité suffisantes et qui diffracte suffisamment), la résolution de la structure est rapide car les logiciels actuels le permettent aisément. Les techniques de détermination de la structure à partir de la diffraction par la poudre, qui ont évolué ces dernières années, permettent aussi d'obtenir des structures *ab initio* sans connaissance au préalable de la maille cristalline [W. I. F. David *et al.*, 2002 ; R. A. Young, 1993]. Elles sont néanmoins contraintes à la bonne qualité des données et à des mailles de dimension modérée.

La spectroscopie infrarouge est également pertinente car les déplacements en énergie des vibrations de liaison des ligands, avant et après coordination au cluster, permettent de rendre compte des liaisons formées. Dans le travail de thèse d'Aurore Gandubert [A. Gandubert, 2016], la liaison Mo-carboxylate est mise en évidence sur le spectre infrarouge de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}(L)^a_6]$, à travers le déplacement et la diminution de l'intensité de la bande de vibration d'élongation C=O, en comparaison avec le spectre de l'acide HL. Ce spectre infrarouge est présenté en figure 2.17.

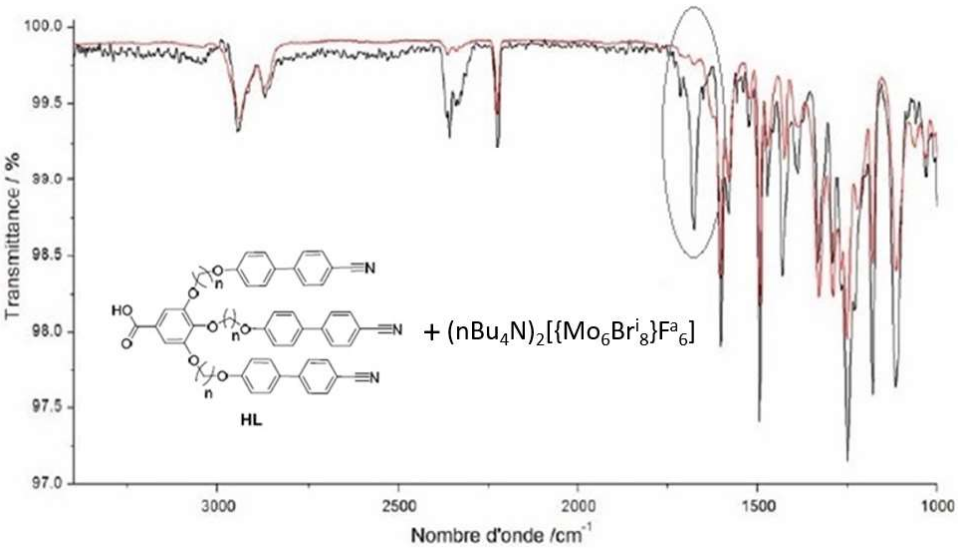


Figure 2.17 : Spectre infrarouge de l'acide HL^6 (en noir) et du clustomésogène $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}(L^6)_6]$ (en rouge). La bande de vibration C=O de l'acide HL se trouve à 1677 cm^{-1} (bande entourée en noire). Cette bande est déplacée à 1623 cm^{-1} et d'intensité réduite lorsque le carboxylate L associé est greffé sur les six positions apicales du cluster (petit épaulement en rouge). [A. Gaudubert, 2016].

La spectroscopie de luminescence s'avère une technique complémentaire à celles discutées précédemment pour détecter si le ligand est greffé au cœur cluster $\{Mo_6X^i_8\}$. En effet, il a été observé au cours de ces dernières années de recherches sur les clusters d'éléments de transition que les caractéristiques de luminescence, dont les longueurs d'ondes émises, varient en fonction du pKa du ligand organique greffé sur le cluster [K. Kirakci *et al.*, 2013 ; R. El Osta *et al.*, 2015 ; S. Akagi *et al.*, 2016 ; M. A. Mikhailov *et al.*, 2016]. Ainsi, si un ou plusieurs ligands sont greffés au cluster, alors un déplacement de la longueur d'onde du maximum d'émission sera observé par comparaison du spectre de photoluminescence du composé à clusters fonctionnalisés et celui du composé initial.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut être une technique complémentaire afin d'apporter des informations sur la composition du matériau. Enfin, La RMN du fluor 19 peut rendre compte de la substitution des fluors apicaux sur le motif à cluster. La RMN liquide implique cependant une dissolution complète du produit à analyser dans un solvant. La RMN du solide sera privilégiée pour obtenir des informations sur l'organisation locale du réseau de clusters et sur l'environnement local des contre cations.

3- Caractéristiques et précautions de manipulation du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$

3.1- Réactivité du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ sous différentes conditions

Le précurseur de départ $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ est préparé à partir de cristaux de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$. Le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ évolue lorsqu'il est exposé à l'air. Le tableau 2.2 rassemble les paramètres de maille de différents composés obtenus après désolvatation de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$, ou après exposition à l'air. La figure 2.18 présente les diffractogrammes X par la poudre de ces phases.

Tableau 2.2 : De gauche à droite, paramètres de maille des composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$; $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$; $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$; $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O.

	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, $2CH_2Cl_2$	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, $2H_2O$	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O
	Orthorombique *Pbca*	Monoclinique *P2 /m*	Monoclinique *P2 $_1$ /c*	Monoclinique *P2 /m*
Données	Monocristal	Poudre	Monocristal	Poudre
Température de mesure	150 K	293 K	150 K	293 K
a	15,626(2) Å	20,433(1) Å	9,0061(6) Å	15,6388(2) Å
b	17,828(2) Å	12,6095(8) Å	20,2750(2) Å	20,3864(3) Å
c	20,586(2) Å	19,673(1) Å	15,3863(1) Å	9,0623(1) Å
β	/	115,056(5)°	106,786(3)°	106,180(1)°
V	5734,85 Å^3	4591,8(5) Å^3	2689,8 Å^3	2785,28 Å^3
Références	Ce travail et D. Dybstev *et al* ., 2010	Ce travail	Ce travail et W. Preetz *et al* ., 1994	Ce travail

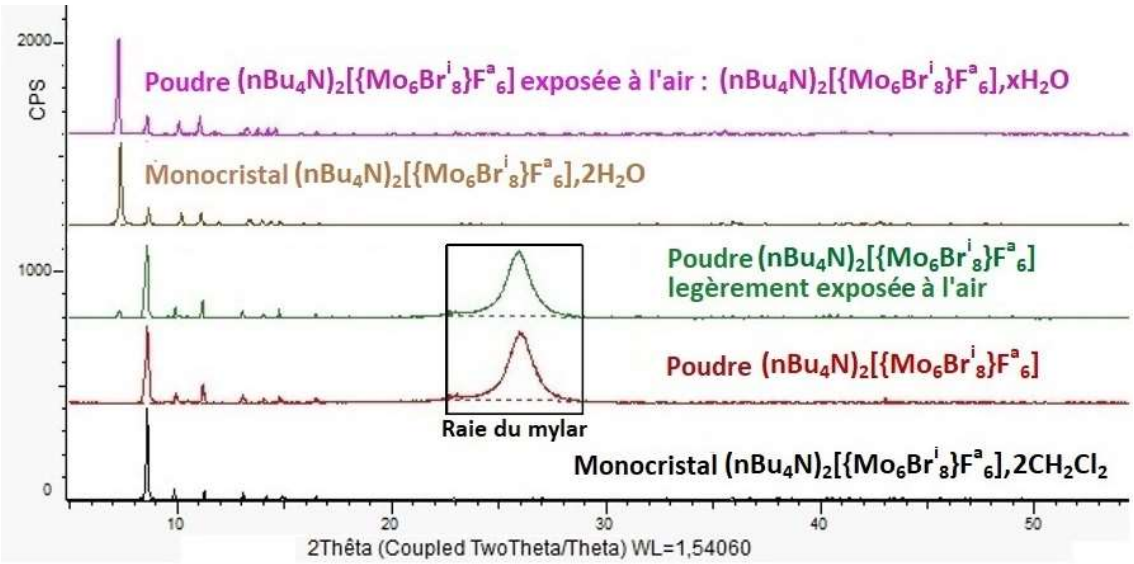


Figure 2.18 : Diffractogrammes X - en noir : simulé à partir de la structure de $[nBu_4N]_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$, $2CH_2Cl_2$; en rouge : expérimental de la poudre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ protégée de l'air sous mylar ; en vert : expérimental de la poudre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ exposée quelques secondes à l'air, analysé sous mylar ; expérimental de la poudre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ exposée de manière prolongée à l'air ; en marron : simulé à partir de la structure de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$; en violet : expérimentale du précipité formé après dissolution de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ dans l'eau distillée

3.1-1. Le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$

Les cristaux $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ de départ sont obtenus après la purification de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ par recristallisation dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) comme expliqué dans les annexes de ce manuscrit. La résolution de la structure du composé a été réalisée à partir d'une expérience de diffraction des rayons X par le monocristal d'un cristal extrait de la solution. Les paramètres de maille du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ sont donnés dans le tableau 2.2. La structure des cristaux obtenus est la même que celle qui a déjà été rapportée dans la littérature [D. Dybtsev *et al.*, 2010].

3.1-2. Le composé désolvaté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$

Les cristaux de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ sont séchés sous vide afin d'éliminer le solvant CH_2Cl_2, et placés sous argon**.** À cette étape, l'élimination du solvant se traduit par une perte de la transparence des cristaux qui deviennent opaques. Ceux-ci sont broyés en boite à gants sous argon pour effectuer les caractérisations chimiques et structurales. La désolvatation du composé séché et broyé est confirmée par une analyse EDS qui révèle la composition suivante : 30% F/40% Br/ 30% Mo en parfait accord avec les pourcentages théoriques (30%, 40%, 30%). Aucune trace de chlore n'a été détectée par cette technique montrant ainsi l'absence totale de solvant.

La diffraction des rayons X par la poudre, dont le résultat est présenté en figure 2.18, a été réalisée sur un échantillon protégé par un film de mylar afin d'éviter le contact avec l'air. Le volume de la maille obtenu après indexation est plus petit que celui de la maille de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ ce qui est en accord avec la désolvatation du composé.

3.1-3. Le composé dihydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$

Les cristaux du composé à clusters $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ ont été obtenus par le biais d'une synthèse solvothermale au cours de laquelle les composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et le ligand bipyridine ont été placés dans de l'éthanol absolu puis chauffé sous pression à 80°C pendant 30 jours. Après traitement du filtrat et séchage, des cristaux de bipyridine hydratée et de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ se sont formés.

La structure de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ a été déterminée à partir d'une expérience de diffraction des rayons X par le monocristal à partir des méthodes double espace. Les paramètres de mailles sont exposés dans le tableau 2.2. Le diffractogramme X simulé à partir de la structure de $nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ est très proche du diffractogramme obtenu expérimentalement pour le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ exposé à l'air ($(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$). La structure des cristaux obtenus est la même que celle qui a déjà été rapportée dans la littérature [W. Preetz *et al.,* 1994]. La figure 2.19 donne la représentation de la structure du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$.

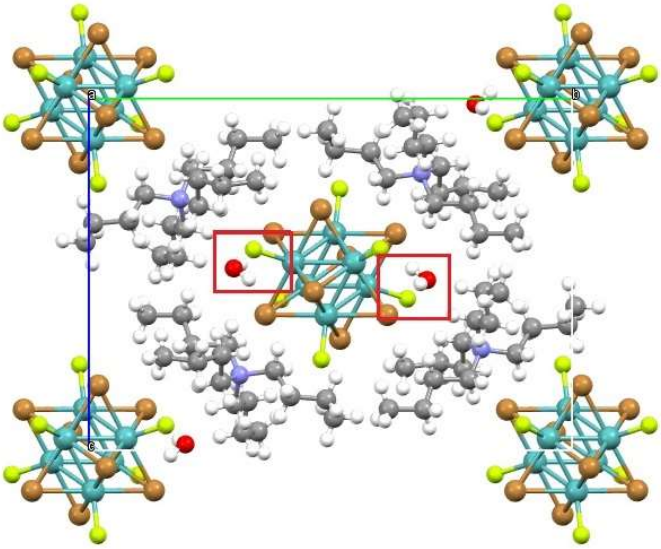


Figure 2.19 : Structure de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ vue selon l'axe *a*

Dans la structure du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$, les molécules d'eau se trouvent proche des fluors en position apicale du motif à cluster. Une distance fluor-hydrogène de 1,98(1) Å est mesurée et est caractéristique de la liaison hydrogène (entre 1,5 et 2,5 Å).

3.1-4. Le composé hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$

Lorsque le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ est exposé à l'air, un effritement des cristaux pour former une poudre orange clair est observable à l'œil nu :

- l'analyse EDS montre une composition de 32% F/41% Br/ 27% Mo semblable à celle du composé désolvaté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$;
- le spectre infrarouge lointain du composé, donné en figure 2.20, montre bien la présence des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ [R. Ramirez-Tagle *et al.*, 2008] ;
- le spectre en moyen infrarouge du composé, donné en figure 2.21, montre la présence du tétrabutylammonium et de l'eau dans le composé. La formule du composé peut alors s'écrire $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$.

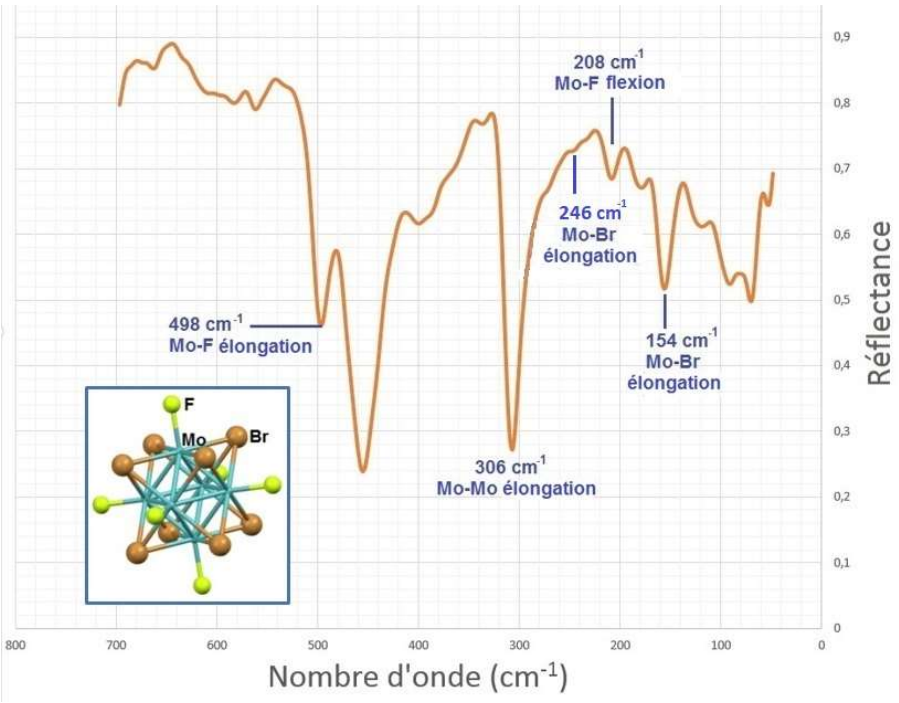


Figure 2.20 : Spectre infrarouge en réflectance de 60 à 800 cm^{-1} du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ exposé à l'air quelques minutes.

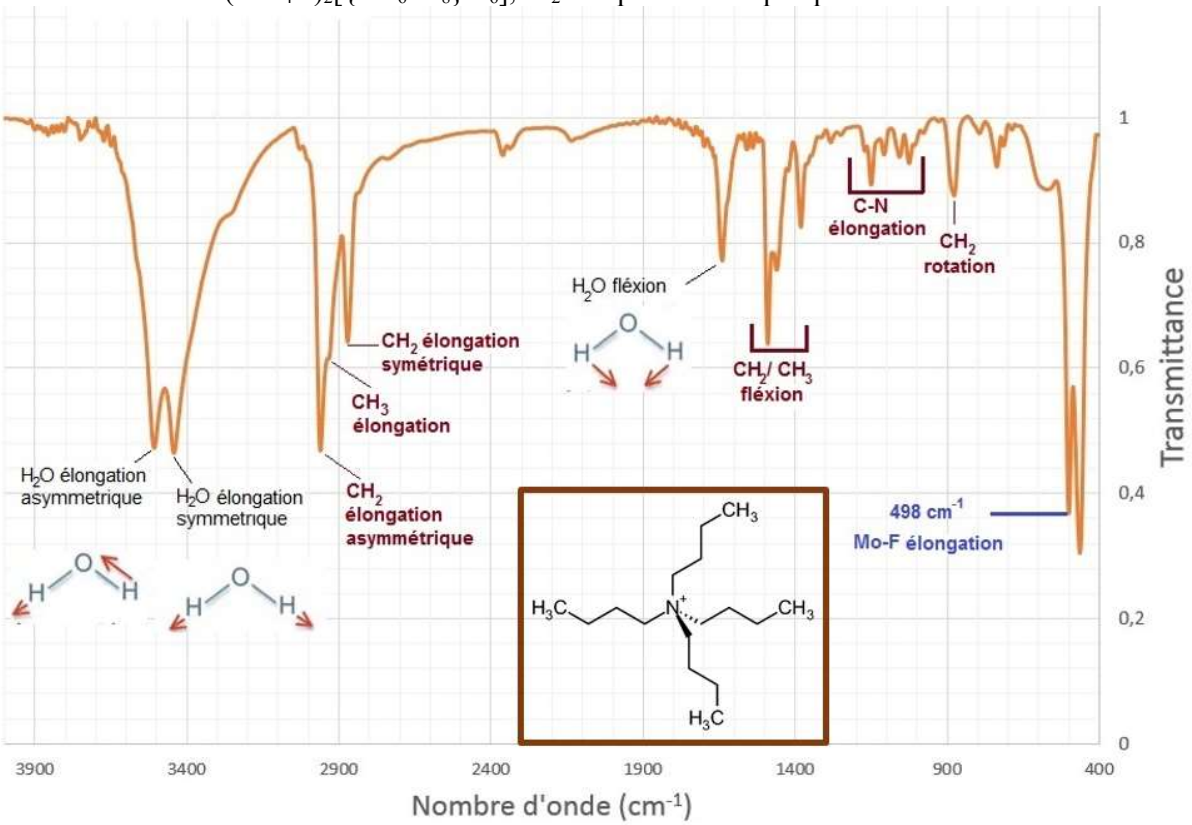


Figure 2.21 : Spectre infrarouge en transmittance de 400 à 3900 cm^{-1} du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ exposé à l'air quelques minutes

Les diffractogrammes en figure 2.18 mettent en évidence que les raies du composé hydraté apparaissent dès quelques secondes d'exposition à l'air de la poudre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. Le composé hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ est ensuite stable à l'air. En effet, le diffractogramme n'évoluent plus même après un temps prolongé d'exposition à l'air.

Le diffractogramme de ce composé apparait semblable celui du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ avec des raies d'intensités légèrement différentes (figure 2.18). L'indexation de ce diffractogramme révèle une maille avec un volume plus grand que celle de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$ (tableau 2.2). Cette variation du volume de maille est probablement corrélée à un nombre plus important de molécules d'eau x insérées.

3.2- Protocoles expérimentaux pour la manipulation de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$

Au cours des synthèses que nous devons mettre en œuvre, il est primordial d'éliminer tous les facteurs limitant la création d'une liaison du cluster à l'oxygène du carboxylate ou à l'azote des amines/pyridines. Pour atteindre cet objectif, des précautions de manipulation doivent être prises afin d'obtenir le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ le plus pur possible. Pour cela il faut réaliser la désolvatation totale du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ qui a été cristallisé dans du dichlorométhane. En effet, le dichlorométhane non éliminé est susceptible de réagir avec le motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ en remplaçant le fluor par du chlore. Ainsi, les cristaux de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ sont broyés sous argon pour éliminer le solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2) susceptible de subsister au cœur des cristaux.

D'autre part, il faut éviter le contact du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ avec l'eau. En effet, la structure du composé hydraté $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6],2H_2O$ met en évidence des interactions du fluor apical du motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec les molécules d'eau. Cette interaction est susceptible de diminuer la réactivité du motif en vue d'une réaction de déprotonation des ligands acides (cf. partie A de ce chapitre). Le composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ s'hydrate très rapidement par contact avec l'air car ce sont justement les fluors polarisés des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ qui interagissent avec les molécules d'eau présentes dans l'air ambiant. Il est donc primordial d'effectuer les manipulations sous

atmosphère sèche. Pour cela, les manipulations de préparation de la synthèse ont été réalisées en boite à gants sous argon.

Ensuite l'analyse de chaque échantillon de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ par diffraction des réactions X est réalisée avant synthèse pour s'assurer de sa pureté. Le dépôt du composé sur le porte-échantillon est réalisé sous argon, en plaçant au-dessus de la poudre, un film polymère, le millar qui permet d'éviter le contact entre la poudre et l'air pendant l'analyse.

Enfin, les synthèses sont réalisées avec des solvants anhydres. Comme nous l'avons vu, $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ en solution aqueuse à pH = 7 forme une phase hydratée $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$. Dans la littérature, il a été rapporté qu'à pH basique les ligands fluors sont substitués par des molécules d'eau et d'hydroxyde conduisant à des phases dérivées de $[\{Mo_6X^i_8\}(OH)^a_4(H_2O)^a_2],12H_2O$. Ces composés sont très stables car les ligands apicaux H_2O et OH sont difficilement remplaçables [M. Feliz *et al.*, 2016 ; G. Daigres *et al.*, 2018].

Les contenants des réactifs doivent être maintenus sous argon au cours de la réaction. Cependant les conditions de synthèses ne pourront pas toujours exclure une légère hydratation du réactif $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. En effet, une ouverture succincte des récipients est nécessaire à l'ajout des solvants pour les réactions par mécanosynthèse décrites ci-après. Pour ces dernières, la géométrie des broyeurs mécaniques utilisés associée à la perméabilité des bouchons des jarres ne permettent pas d'exclure tout risque de fuite délétère à la réaction (cf. partie 4 de ce chapitre).

Après réaction des précurseurs en solution, les composés ciblés devraient être stables à l'air. Une fois la synthèse terminée, les contenants de synthèse sont ouverts à l'air afin d'analyser les produits de réaction.

4- Choix de la synthèse par voie mécanochimie

4.1- Pertinence de la méthode

D'après G. Heinicke en 1984, la réaction mécanochimique est définie comme une « réaction induite par l'absorption directe de l'énergie mécanique » [G. Heinicke, 1984 ; D. Tan *et al.*, 2019]. Elle est réalisée par broyage de réactifs sous forme de poudre, avec un peu (quelques gouttes) de solvant ou sans solvant.

Si les MOFs et les polymères de coordination sont habituellement synthétisés par voie solvothermale, ils peuvent l'être aussi par voie mécanochimique [T. Friščić *et al.*, 2013] qui est privilégiée ici, en premier lieu pour éviter l'hydrolyse de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. En effet, cette voie permet une synthèse en milieu sec, ou avec très peu de solvant. Par ailleurs, cette voie de synthèse fournit des conditions différentes à la voie en solution et favoriserait peut-être la formation de matière ordonnée dans notre cas. En effet, par voie de synthèse en solution, l'obtention de composé amorphe lors de la réaction entre des clusters d'éléments de transition de rhénium et des ligands polytopiques organiques avait amené Z. Zheng et *al.* à penser qu'un réseau étendu ordonné de motif à cluster lié par des ligands organiques n'était peut-être pas favorable thermodynamiquement [H. D. Selby *et al.*, 2003]. Il est aussi possible que la phase amorphe obtenue en solution par Z. Zheng *et al.* soit due à un arrangement trop rapide et donc aléatoire de la matière, n'ayant pas le temps de s'ordonner efficacement. En mécanosynthèse, la réaction s'effectue très probablement par réaction entre les surfaces de grain des réactifs (« interaction des particules par impact friction » [F. K. Urakaeva *et al.*, 2000]. On peut émettre l'hypothèse qu'un contact progressif des réactifs s'effectue au fur et mesure d'un broyage, ce qui permet d'espérer l'obtention de phases cristallines.

La synthèse par voie mécanochimique apporte également plusieurs autres avantages généraux :

- c'est une technique simple à mettre en œuvre car elle se base sur le mélange de deux poudres et sur leur broyage. Le broyage peut se faire manuellement ou de manière automatisée avec différents broyeurs mécaniques pour un broyage plus énergétique ;
- elle ne requiert pas des réactifs solubles ;

- elle s'inscrit dans un cadre durable, car elle peut se réaliser sans ou avec une quantité négligeable de solvant et les synthèses se font à température ambiante ;
- les rendements de synthèse sont améliorés par rapport aux synthèses solvothermales d'après la revue de D. Tan *et al.*, rapportant un grand nombre de synthèses par mécanochimie [D. Tan *et al.*, 2019] ;
- elle permet une mise à l'échelle facilitée. En effet, la transposition des synthèses peut facilement se faire à une échelle industrielle avec de plus grosses quantités de réactifs et des paramètres de broyage adaptés à la quantité. Les broyeurs de taille industrielle sont disponibles dans le commerce et déjà utilisés dans les industries. [C. Suryanarayana, 2001].

Des synthèses de MOFs ont déjà été réalisées par mécanochimie, notamment au sein de l'équipe CSM, où le HKUST-1 est synthétisé à partir d'acétate ou de nitrate de cuivre broyé avec de l'acide trimésique, ou les ZIF-8 et ZIF-90 [C. Falaise, 2011].

4.2- Principe de fonctionnement de la méthode

Les mécanismes internes aboutissant à la réaction ne sont pas encore complètement compris [V.V. Boldyrev *et al.*, 1996 ; F. K. Urakaev *et al.*, 2000 ; E. Ivanov *et al.*, 2000 ; C. Suryanarayana, 2001 ; C. Suryanarayana *et al.*, 2001 ; G. Kaupp, 2003]. Au cours d'une synthèse par voie mécanochimique, plusieurs étapes en fonction du temps de broyage apparaissent d'après les diagrammes de diffraction des rayons X par la poudre. Elles sont associées à des états de la matière et permettent de comprendre partiellement les mécanismes ayant lieu au sein du broyeur en fonction du temps [C. Suryanarayana, 2001 ; G. Kaupp, 2003 ; V. Chandrasekhar *et al.*, 2003 ; T. Friščić *et al.*, 2013]. Ainsi, soit une synthèse avec deux réactifs de départ A et B cristallisés aboutissant à un produit C cristallisé durant la synthèse :

- à $t=t_0$ (avant broyage) : le mélange des deux poudres non broyées fait apparaitre les raies de A et de B sur un même diffractogramme des rayons X par la poudre ;
- à $t=t_1$: au début du broyage un élargissement des raies de A et B est observé. Celui-ci est caractéristique d'une diminution de la taille des particules et de l'introduction de défauts réticulaires ;
- à t entre t_1 et t_2 : le diagramme présente le profil d'une phase amorphe ;

- à $t=t_2$: si la réaction a bien lieu entre les réactifs A et B, il y a généralement apparition de nouvelles raies larges caractéristiques d'une nouvelle phase C encore mal cristallisée ;
- à $t=t_3$: les raies de diffraction s'affinent, ce qui caractérise la croissance des particules de C ;
- à $t=t_4$ et au delà: les raies du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre s'élargissent à nouveau pour aboutir au diffractogramme avec le profil d'une phase amorphe si le broyage est poursuivi.

La figure 2.22 présente ces étapes de manière schématique.

Le passage par des profils de phase amorphe peut être expliqué soit par une réduction de taille des particules cristallines et une augmentation de la quantité de défauts telles qu'elles ne permettent plus l'observation de raies de diffraction sur le diffractogramme X par la poudre, soit par l'amorphisation littérale des composés. Parfois la mécanosynthèse peut aboutir au diffractogramme X d'une phase amorphe sans passage visible par une nouvelle phase cristalline. Plusieurs cas de figure peuvent expliquer ce phénomène :

- les réactifs A et B n'ont pas réagi et le broyage aboutit à deux phases de A et B amorphes (ou la réduction des tailles des particules de A et B est telle que leurs raies de diffraction ne sont plus observables [C. Suryanarayana, 2001]) ;
- le produit de la réaction est une phase amorphe, auquel cas, celui-ci sera caractérisé au mieux par une autre voie que la diffraction des rayons X par la poudre (diffusion des rayons X et analyse de la fonction de distribution de paires, spectroscopies) ;
- le produit de la réaction est une phase cristalline et l'étape de croissance n'a pas eu lieu [C. Suryanarayana et al., 1990 ; C. Suryanarayana, 2001 ; C. Suryanarayana *et al.*, 2001] , auxquels cas des paramètres de synthèses autre que le temps de broyage pourront être ajustés (vitesse de broyage, ajout de quelques gouttes de solvant, changement du type de solvant utilisé…).

L'objectif des synthèses est d'aboutir à l'étape t_3, avec les raies les plus fines possibles. Les raies fines permettent en effet de limiter leur recouvrement et de faciliter ainsi une détermination structurale *ab initio* à partir du diffractogramme X par la poudre.

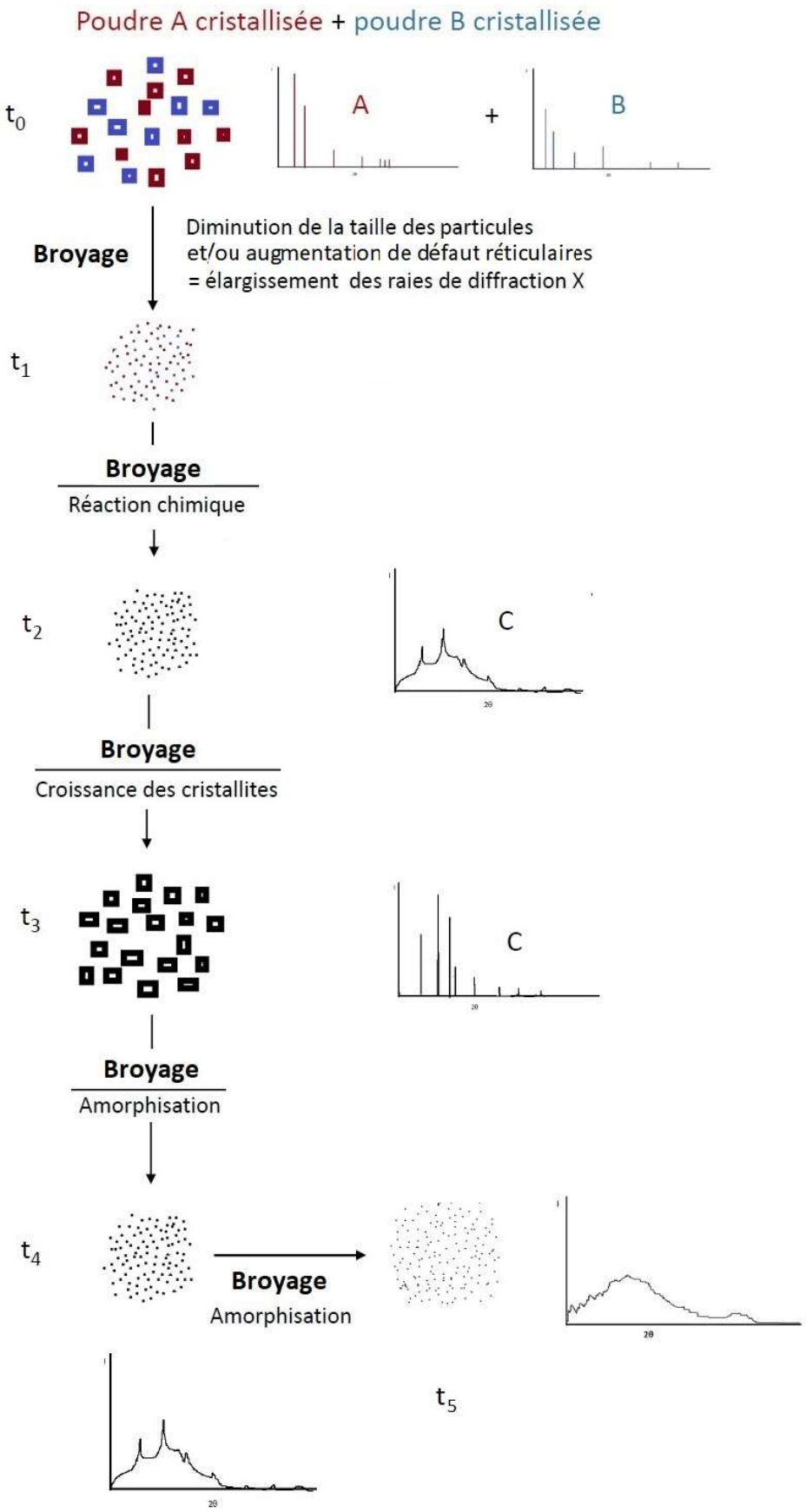


Figure 2.22 : Etat de la matière en fonction du temps de broyage et profils des diagrammes de diffractions associés

4.3- Caractéristiques des broyeurs

Le broyeur à oscillation Micronising Mill et le broyeur planétaire Retsch PM100 sont deux broyeurs automatisés disponibles dans l'équipe CSM (caractéristiques détaillées dans le chapitre annexes). Ces broyeurs sont principalement utilisés au laboratoire à des fins de réduction de taille de grains. Les deux broyeurs possèdent des éléments de broyage en agate pour limiter la contamination de ces éléments vers le broyat. Les deux broyeurs permettent l'ajout éventuel d'un peu de solvant pour le broyage. Ils possèdent des principes de broyages différents. Par conséquent, ceux-ci présentent chacun des avantages et des inconvénients relatifs à notre problématique.

4.3-1. Broyeur planétaire

Les avantages du broyeur Retsch PM100 [© Retsch GmBH, 2020] pour l'ajustement des paramètres est une vitesse de rotation réglable, un temps de broyage réglable et plusieurs billes disponibles avec différentes tailles/masses :

- La vitesse des éléments de broyage étant directement liée à l'énergie apporté au broyage [C. Suryanarayana, 2001], elle peut ainsi être modulée. La vitesse de rotation est cependant limitée à 650 tours par minute.
- Le nombre de billes dans la jarre est relié au nombre de collision par unité de temps. Le paramètre variable « masse des billes » a également cet effet et permet en plus la modulation de l'énergie de collision [C. Suryanarayana, 2001].
- Le temps réglable peut permettre jusqu'à plusieurs heures de broyage sans interruption. Une interruption de quelques secondes est effectuée s'il est choisi d'effectuer le broyage selon plusieurs sens de rotation (recommandé pour la mécanique du broyeur [© Retsch GmBH, 2020]). Le changement de sens prend tout au plus quelques secondes.

Le broyage s'effectue par points de contact entre les billes et les parois de la jarre. Cela laisse supposer qu'il y a alors peu de surface de broyage impactée, c'est-à-dire peu de quantité broyée simultanément. Par conséquent, il peut être imaginé que le temps de synthèse sera plus long, ce qui est un désavantage pour les essais. Le type de broyage est par ailleurs dit à plus basse énergie que le broyage à oscillation dans la littérature [C. Suryanarayana, 2001]. En outre, la taille de la jarre fait qu'elle est difficilement insérable en boite à gants sous argon. Cependant,

lors du broyage, la jarre se trouve en position verticale, et une pression est appliquée sur le couvercle pendant le broyage, ce qui la rend étanche et permet d'éviter le contact des poudres avec l'air lorsque celle-ci est remplie avec de l'argon.

4.3-2. Broyeur à oscillation

Le Micronising Mill [The McCrone Group, 2003], possédant des éléments de broyage en agate de forme cylindrique présents en grande quantité dans la jarre (48 éléments), apporte un broyage par contact linéaire et par contact de surface au sein de la jarre cylindrique en polypropylène. Il effectue des vibrations à une vitesse de 1000 et 1500 Hertz, il est ainsi hautement énergétique. Le temps de broyage est réglable mais il est limité à trente minutes, au-delà desquelles le broyeur devra être relancé pour poursuivre le broyage.

Le désavantage associé aux essais avec un composé à cluster sensible à l'air est que celui-ci effectue le broyage en position horizontale. En effet, si le bouchon n'est pas complétement imperméable, l'argon, plus lourd que l'air peut fuir lorsque la jarre se trouve en position horizontale, être remplacé par de l'air, et aboutir au contact des réactifs avec l'air. La jarre est cependant facilement insérable est manipulable au sein d'une boite à argon. Un autre désavantage observé est la vitesse non réglable et non constante. En effet, la vibration du broyeur réalise une première phase d'accélération progressive de 1000 à 1500 hertz pendant environ une minute avant d'attendre sa vitesse de croisière. Cela peut être problématique pour la répétabilité des essais en faisant varier le temps de broyage.

Ce broyeur est privilégié dans ce travail de thèse parce que sa grande énergie de broyage permet des résultats rapides. C'est en effet le broyeur qui a apporté les résultats les plus pertinents pour la synthèse de MOFs au laboratoire [C. Falaise, 2011].

Références

S. Akagi, S. Fujii, T. Horiguchi, N. Kitamura*, J. Clust. Sci.,* 2017, 28, 757

F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiroc, João Rochaa, *Chem. Soc. Rev*., 2012, 41, 1088

H. Assi, G. Mouchaham, N. Steunou, T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev*., 2017, 46, 3431

A. Barras, S. Cordier, R. Boukherroub, *Appl. Catalys., B,* 2012, 123, 1

V.V. Boldyrev, S.V. Pavlov, E. L. Goldberg, *Int. J. Miner. Process,* 1996, 44-45, 181

CCDC, The Cambridge Crystallographic Data Centre, 1965, Cambridge, Angleterre, Royaume-Uni

V. Chandrasekhar, V. Baskar, R. Boomishankar, K. Gopal, S. Zachini, J. F. Bicklez, A. Steiner, *Organometallics*, 2003, 22, 3710

G. Daigre, Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes, 2017

G. Daigre, J. Cuny, P. Lemoine, M. Amela-Cortes, S. Paofai, N. Audebrand, A. Le Gal La Salle, E. Quarez, O. Joubert, N. G. Naumov, S. Cordier, *Inorg. Chem*., 2018, 57, 9814

W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, C. Baerlocher, Structure Determination from Powder Diffraction Data, *Oxford University Press*, 2002, 13

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

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

C. Falaise, rapport de stage de M2, CSM-IFPEN, Rennes, 2011

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

T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A.J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, *Nat. Chem.*, 2013, 5, 66

A. Gandubert, Thèse de l'Université de Rennes 1, Rennes, 2016

G. Heinicke, Tribochemistry, *Oxford University Press*, 1984

E. Ivanov, C. Suryanarayana, *J. Mater. Process.*, 2000, 8, 235

G. Kaupp, *CrystEngComm*, 2003, 5, 117

K. Kirakci, P. Kubát, J. Langmaier, T. Polívka, M. Fuciman, K. Fejfarová, K. Lang, *Dalton Trans*., 2013, 42, 7224

P. Kumar, H.P. Mungse, S. Cordier, R. Boukherroub, O. P. Khatri, S. L. Jain, *Carbon*, 2015, 94, 91

Y. M. Litvinova, Y. M. Gayfulin, J. van Leusen, D. G. Samsonenko, V. A. Lazarenko, Yan V. Zubavichus, Paul Kögerler, Yuri V. Mironov, *Inorg. Chem. Front*., 2019, 6, 1518

D Mery, L Plault, C Ornelas, J Ruiz, S Nlate, D Astruc, JC Blais, J Rodrigues, S Cordier, K Kirakci, C Perrin, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 1156

The McCrone Group, Micronising Mill, 2003, Londre, Angleterre, Royaume-Uni

M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov, *Inorg. Chem.,* 2016, 55, 17, 8437

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

Y. Molard, C. Labbé, J. Cardin, S. Cordier, *Adv. Funct. Mater*., 2013, *23*, 482

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

M. Puche, R. García-Aboal, M. A. Mikhaylov, M. N. Sokolov, P. Atienzar, M. Feliz, *Nanomaterials*, 2020, 10, 1259

R. Ramirez-Tagle, R. Arratia-Pérez, *Chem. Phys. Letters*, 2008, 460, 438

© Retsch GmBH, PM-100, 2020, Haan, Allemagne

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

M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. E. Fedorov, and Yuri V. Mironov, *Inorg. Chem.*, 48, 2009

A. Soualah, M. Berkani, M. Chater, *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7, 713

C. Suryanarayana, F. H. Froes, *J. Mater. Res.*, 1990, 5, 1880

C. Suryanarayana, *Progress in Mater. Sci.,* 2001, 46, 1

C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, *Mater. Sci. Eng.*, 2001, A304-306, 151

D Tan, F García., *Chem. Soc. Rev.*, 2019, 48, 2274

F. Kh. Urakaeva, V. V. Boldyrev, *Powder Tech.*, 2000, 107, 93

R.A Young, The Rietveld method, *Oxford University Press*, 1993, 5

Z. Zhanga, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev*., 2014, 43, 5444

F. K. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Tech.*, 2000, 107, 197

CHAPITRE III

Nouveaux matériaux microcristallins organiques / inorganiques à base de clusters octaédriques de molybdène

1- Résultats des synthèses issues de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique

1.1. Synthèses par voie solvothermale

La synthèse solvothermale permet de réaliser des grains de matière de taille contrôlée grâce aux pressions exercées au sein des enceintes réactionnelles. Cette voie de synthèse permet également de préparer des monocristaux de différentes tailles et formes [G. Demazeau, 2008]. À titre d'exemple, des échantillons monocristallins du MOF UiO-66, peuvent-être obtenus grâce à cette voie de synthèse [M. Miyamoto *et al.*, 2015].

Cette voie de synthèse est appliquée à la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique dans le but d'obtenir une phase cristallisée à partir de laquelle nous aurions également la possibilité d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour une expérience de diffraction des rayons X par le monocristal. En effet, une expérience de diffraction par le monocristal permettra d'établir plus rapidement un modèle structural des composés synthétisés.

1.1-1. Choix des paramètres de synthèse

Différentes conditions de synthèses solvothermales se différenciant par les stœchiométries, les natures de solvants, les températures, les temps de synthèses ou les concentrations utilisées ont été appliquées avec l'ajout ou non d'un additif. Les choix des paramètres de synthèses que nous avons utilisés sont résumés ci-dessous.

a- <u>Choix des rapports stœchiométriques clusters/ligands</u>

Les rapports stœchiométriques entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique qui ont été appliqués sont de 1/1, 1/4, et 1/6. Le rapport stœchiométrique 1/1 entre le cluster et l'acide téréphtalique $C_{10}H_{10}O_4$ permettrait théoriquement un remplacement partiel moyenné sur les positions apicales du motif $[Mo_6Br^i_8F^a_6]^{2-}$ de 2 ions fluorures F- par 1 di-anion téréphtalate $(C_{10}H_{10}O_4)^{2-}$ pour former un composé $(nBu_4N)_2Mo_6Br^i_8F^a_4(C_{10}H_8O_4)^{a-a}{}_{2/2}$ contenant des chaines de clusters. Les rapports stœchiométriques 1/4 ou 1/6 permettraient quant à eux d'accéder à un remplacement de tous les atomes de fluor apicaux par des ligands téréphtalates. L'acide téréphtalique sera excédentaire dans le cas où les clusters se lieront les uns aux autres selon des réseaux bi- ou tridimensionnels *via* les ligands téréphtalates (cf. chapitre II). Ce que nous cherchons à évaluer à travers l'utilisation de différents rapports stœchiométriques est

l'influence de l'excès ou non du ligand sur la nature et le nombre de phases obtenues dans le produit de réaction final. En effet, comme expliqué au chapitre II, l'utilisation de rapports stœchiométriques différents $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ / di-acides carboxyliques permettraient de moduler la dimensionnalité des structures de coordination finales.

b- Choix du solvant

Les solvants éthanol et diméthylformamide (DMF) ont été choisis pour effectuer les synthèses avec le cluster. Ce sont des solvants couramment employés en synthèse solvothermale [F. Dalu *et al.*, 2018]. Le solvant DMF est celui qui est le plus souvent employé pour la synthèse solvothermale des polymères de coordination et MOFs [P. Pachfule *et al.*, 2011 ; C. Zhang *et al.*, 2015 ; C. Falaise *et al.*, 2015 ; R. Ediati *et al.*, 2019] même s'il tend actuellement à être remplacé par des solvants moins toxiques.

c- Choix de la température de synthèse

La température est un paramètre qui est relié à la pression dans l'enceinte solvothermale pendant la synthèse. Le calcul de la pression n'est pas possible. Néanmoins la modulation de ce paramètre peut être réalisée à travers l'application de températures différentes. Les synthèses solvothermales de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique ont été réalisées à des températures de 80°C et 150°C.

Dans le cas de synthèses solvothermales avec le solvant DMF, la température de 150°C est couramment appliquée pendant une durée de quelques jours. Cette température est très proche du point d'ébullition du DMF (153°C) et permet de réaliser des synthèses sous une pression suffisante pour la croissance de cristaux. Cependant, nous savons que le tétrabutylammonium dans le composé à cluster est susceptible de se dégrader à cette température. Dans le cadre des expériences de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, la température de 80°C est également appliquée avec le DMF pour limiter la dégradation potentielle du cation tétrabutylammonium.

La température d'ébullition de l'éthanol absolu est de de 78,3°C. Dans le cadre de synthèses avec ce solvant, la température de 80°C a été appliquée pour obtenir une pression minimum dans le réacteur. Des synthèses sont également réalisées à 150°C, pour lesquelles la pression dans l'enceinte est plus élevée.

d- Choix du temps de réaction

Les temps appliqués pour les synthèses à 150°C ont été de quelques jours à une semaine. Des réacteurs en téflon semi-transparents sont utilisés pour la synthèse à 80°C. Ils ne peuvent être utilisés pour des synthèses excédant cette température (cf. annexes de ce manuscrit). Ces réacteurs ont été laissés en étuve à 80°C pour des durées de réactions beaucoup plus longues que pour les synthèses à 150°C en bombes thermales. L'avantage de ces réacteurs en téflon-PFA semi-transparents est qu'ils permettent d'entre-apercevoir ce qui se passe au cours du temps (ouverture du four régulière et observation).

e- Choix des additifs

L'ajout de deux additifs, l'acide acétique et l'hydroxyde de sodium, a été expérimenté :

- l'acide acétique (CH_3COOH) pourrait servir d'intermédiaire de réaction en se fixant sur le cluster pour être remplacé petit à petit par les ligands ditopiques. Le but de ce modulateur est de ralentir la réaction afin de cristalliser le produit de réaction. En effet, si une phase amorphe est obtenue sans additif, elle peut être liée à une réaction trop rapide ;
- l'hydroxyde de sodium a pour effet d'atteindre un pH basique et aura également pour but de ralentir la réaction avec fixation possible du cation sodium sur les groupes téréphtalate.

1.1-1. Résultats des synthèses

Les produits que nous cherchons à obtenir sont insolubles en raison de la formation de pont téréphtalates entre les clusters. Aucun cristal n'a cependant été obtenu au cours des synthèses énoncées. Nous nous intéressons alors particulièrement aux précipités formés au cours de ces réactions. Les produits solides obtenus ont été séparés de la solution par filtration. L'aspect des produits de réaction obtenus est présenté dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Aspect des produits de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ avec l'acide téréphtalique obtenus lors des synthèses solvothermales

	Précipité					
Solvant	DMF anhydre			Ethanol absolu		
Additif	Aucun additif	Acide acétique	Hydroxyde de sodium NaOH	Aucun additif	Acide acétique	Hydroxyde de sodium NaOH
Avant chauffage	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité
80°C	Pas de précipité	Pas de précipité	Pâte jaune + téréphtalate de disodium	Poudre jaune	Pas de précipité	Poudre jaune + téréphtalate de disodium
150°C	Pâte noire	/	Poudre marron + téréphtalate de disodium	Poudre marron	/	Poudre jaune + téréphtalate de disodium

Malgré un large éventail de synthèses, comprenant les variations des paramètres énoncés ci-dessus, les diagrammes de diffraction des rayons X des produits de réaction ne se sont pas avérés exploitables (profil de phase amorphe ou très peu de nouvelles raies, celles-ci ne pouvant pas être indexées). De plus, très souvent des produits de réaction à 150°C marrons/noirs sont formés. Cela montre bien une certaine dégradation des précurseurs de départ à cette température.

D'après les résultats obtenus, si le remplacement des fluors apicaux du motif $[Mo_6Br^i_8F^a_6]^{2-}$ par les téréphtalates a bien lieu pendant la synthèse solvothermale, celle-ci se fait alors de manière désordonnée. La formation d'intermédiaires de réaction par ajout d'additifs n'a pourtant pas permis de faire cristalliser le matériau comme nous l'espérions. Cette voie de synthèse se révèle infructueuse dans le but de préparer un composé cristallisé issu de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. Nous avons donc choisi une autre méthode de synthèse.

1.2- Synthèses par voie mécanochimique

La mécanochimie est une voie de synthèse innovante qui permet de réunir des conditions qui pourront être favorables à la croissance d'une phase cristalline par réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique (cf. chapitre II –B). Nous verrons, au cours de cette partie, que le broyage hautement énergétique du composé à cluster avec l'acide téréphtalique aboutit effectivement à une nouvelle phase cristallisée. La suite du travail mené a été de chercher à connaitre la structure de la/des nouvelle(s) phase(s) obtenue(s). Cette étude est menée à la fois dans l'optique de visualiser le niveau de liaison entre les motifs à cluster et les ligands (pas de liaison, liaison faible, liaison covalente), mais également de connaitre la dimensionnalité du réseau du composé synthétisé (0D, 1D, 2D ou 3D). L'obtention d'échantillons les plus purs possibles est nécessaire à cette résolution. Ainsi la recherche des meilleures conditions expérimentales possible a été menée.

Le tableau 3.2 indique les paramètres des mécanosynthèses de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. Les résultats des caractérisations par diffraction des rayons X par la poudre des produits de réaction en fonction des synthèses sont présentés au cours de cette partie.

Tableau 3.2 : Paramètres des synthèses mécanochimiques et références associées à chaque synthèse. Les références des synthèses sont établies à partir des lettres O pour « oscillations », P pour « planétaire », C pour « cluster » et T pour « téréphtalique ». Les lignes en couleur orange montrent les synthèses qui ont permis d'obtenir les produits les plus purs avec le broyeur à oscillation. La ligne en couleur bleu désigne la synthèse pour laquelle la phase cristallisée apparait avec le broyeur planétaire.

	Stœchiométrie cluster/ligand	Masse de réactifs dans la jarre	Solvant	Quantité de solvant	Broyeur utilisé	Temps de broyage ; autres paramètres	Référence de la synthèse
Tests broyage réactifs	$[nBu_4N]_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ seul	0,11 g	DMF anhydre	5 gouttes	Oscillations	3 minutes	OC1
	$[nBu_4N]_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ seul	0,2 g	Aucun	/	Oscillations	17 minutes	OC2
	Acide téréphtalique seul	0,3 g	DMF anhydre	12 gouttes	Oscillations	3 minutes	OT1
Synthèses au broyeur planétaire (5 minutes par sens ; 2 s par changement de sens) Billes : 1 = 5 x Ø10 mm 2 = 1 x Ø20mm 3 = 1 x Ø30mm	1/3	1,251 g	DMF anhydre	0,1 mL	Planétaire	20 minutes ; billes 1 et 2 ; 400 rpm	PCT1
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	8 gouttes	Planétaire	20 minutes ; billes 1 et 2 ; 400 rpm	PCT2
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Planétaire	20 minutes ; billes 1 et 2 ; 400 rpm	PCT3
	1/3	0,375	DMF anhydre	4 gouttes	Planétaire	20 minutes ; billes 1, 2 et 3 ; 400 rpm	PCT4
	1/1	0,325 g	DMF anhydre	4 gouttes	Planétaire	20 minutes ; billes 1, 2 et 3 ; 500 rpm	PCT5
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Planétaire	30 minutes ;billes 1, 2 et 3 ; 500rpm	PCT6
Synthèses avec différents solvants	1/3	0,125 g	Aucun	/	Oscillations	6 minutes	OCT4
	1/3	0,125 g	Méthanol absolu	10 gouttes	Oscillations	3 minutes	OCT5
	1/3	0,125 g	PEG 200	100 µL	Oscillations	3 minutes	OCT6
	1/3	0,375 g	Aucun	/	Oscillations	15 minutes	OCT7
	1/3	0,375 g	Huile de parafine	5 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT8
	1/3	0,375 g	Toluène anhydre	10 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT9
	1/3	0,375 g	Toluène anhydre/ éthanol absolu	4 gouttes / 6 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT10
	1/3	0,375 g	Toluène anhydre/ DMF anhydre	4 gouttes / 8 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT11
	1/3	0,375 g	Toluène anhydre/ DMF anhydre	3 gouttes / 2 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT12
Synthèses avec différents volumes de DMF	1/3	0,375 g	DMF anhydre	3 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT13
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	8 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT14
Synthèses avec différentes stœchiométries	1/1	0,110 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	3 minutes	OCT15
	1/4	0,133 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	6 minutes	OCT16
	1/0,75	0,319 g	DMF anhydre	5 gouttes	Oscillations	7 minutes	OCT17
	1/30	0, 376 g	DMF anhydre / Toluène anhydre	4 gouttes / 6 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT18
	1/30	0, 375 g	DMF anhydre / Toluène anhydre	8 gouttes / 4 gouttes	Oscillations	17 minutes	OCT19
Synthèses avec différents temps de broyage	1/3	0,125	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	6 minutes	OCT20
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	3 minutes	OCT21
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	6 minutes	OCT22
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	12 minutes	OCT23
	Composé issu de OCT23		DMF anhydre	+ 1 goutte	Oscillation	+ 2 minutes	OCT23+
	1/3	0,375	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	17 minutes	OCT24
	1/3	0,375	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	30 minutes	OCT25
Produits les plus purs	1/3	0,125 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	3 minutes	OCT1
	1/3	0,375 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	15 minutes	OCT2
	1/4	0,4 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	17 minutes	OCT3

Pour ces synthèses par voie mécanochimique, les réactifs $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique sont broyés préalablement ensemble dans un mortier sous argon pour

homogénéiser le contact entre les grains. Les jarres sont ouvertes à l'air ambiant une fois la synthèse effectuée, afin de caractériser les produits de réaction.

1.2-1. Essais préliminaires

Afin d'optimiser les synthèses par voie mécanochimique, plusieurs expériences sont réalisées afin de :

- connaitre la stabilité des réactifs de départ lors du broyage énergétique avec ou sans l'ajout de quelques gouttes de solvant ;
- connaitre l'effet de l'ajout de quelques gouttes de solvant DMF anhydre sur le mélange de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique ;
- connaitre la réactivité entre l'ion tétrabutylammonium présent dans le composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique.

a- Broyage du précurseur cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$

Le composé à cluster a été broyé trois minutes avec les précautions d'emplois décrites au chapitre II et la jarre a été ouverte à l'air pour effectuer les caractérisations. Les diffractogrammes des échantillons de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ broyés par mécanosynthèse sont représentés sur la figure 3.1. Les produits obtenus sont bien cristallisés. Les raies des diffractogrammes pour les deux composés correspondent à celles de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$. En effet, lorsque le produit entre en contact avec l'air à l'ouverture de la jarre, celui-ci s'hydrate. Dans le cas d'un broyage de trois minutes avec du DMF anhydre, le diffractogramme du composé montre des raies qui ont la même largeur que celles d'un diffractogramme X de poudre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ qui a été exposé à l'air et non broyé. Lorsque $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ est broyé 17 minutes sans solvant, les raies se voient légèrement élargies. Le temps de broyage influence donc légèrement la cristallinité et/ou la taille des grains du composé à cluster.

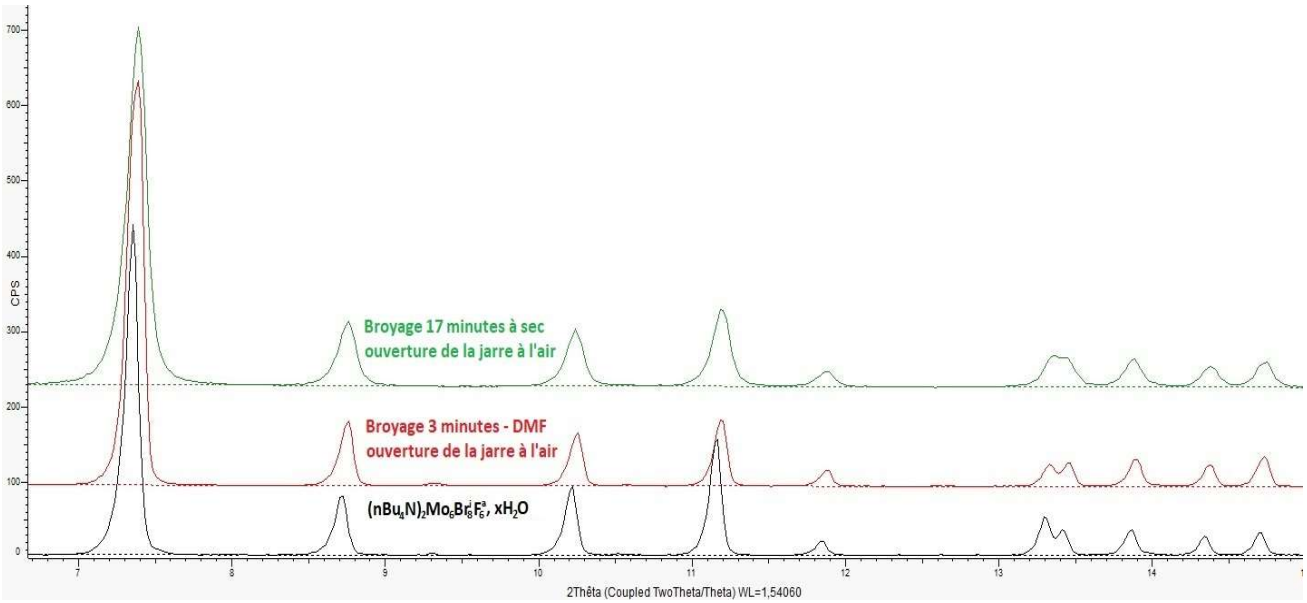


Figure 3.1: Diffractogramme de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ représenté en noir comparé au diffractogramme d'un composé issu de OC1, en rouge et au diffractogramme d'un composé issu de OC2, en vert.

b- Broyage du précurseur acide téréphtalique

i- Analyse des poudres par DRX

Le broyage de l'acide téréphtalique est réalisé avec quelques gouttes de solvants (OT1). L'acide téréphtalique est très sec et absorbe le solvant. L'expérience de DRX par la poudre a été réalisée directement après synthèse.

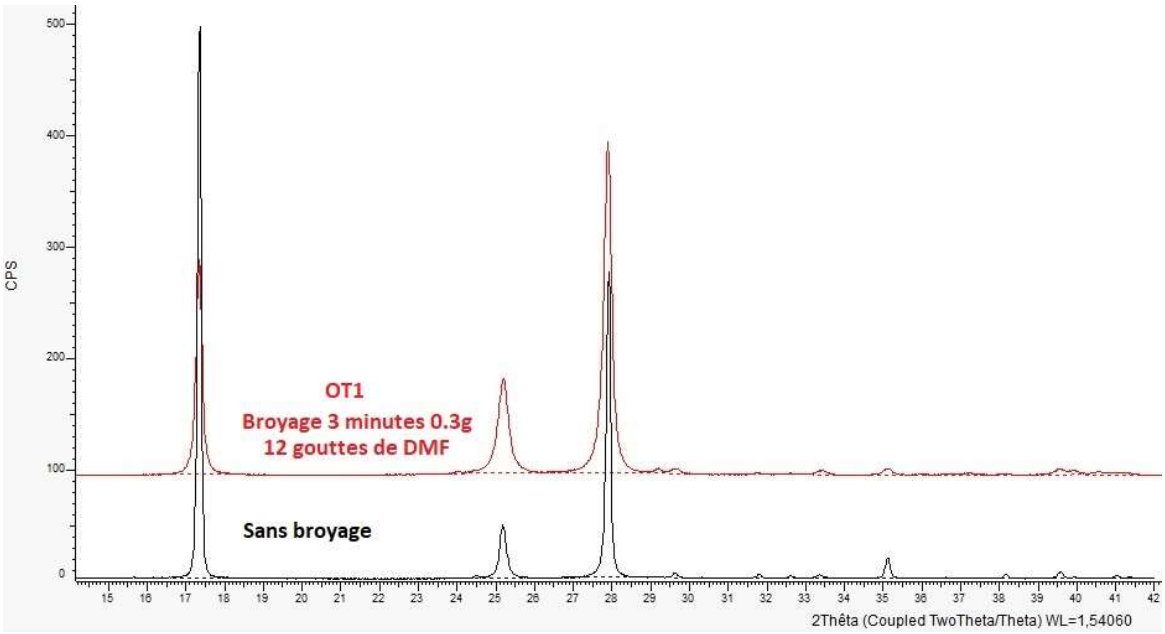


Figure 3.2: Diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé OT1 (en rouge) comparé au diffractogramme de l'acide téréphtalique non broyé (en noir).

La modification de l'intensité des raies du diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé par rapport à celui de l'acide téréphtalique de départ peut être expliquée par une solvatation par des molécules de DMF. L'élargissement des raies sur le diffractogramme visible après trois minutes de broyage montre que l'acide téréphtalique est moins stable mécaniquement que le composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. Cependant, pour au minimum trois minutes de broyage, ces raies sont bien visibles sur les diffractogrammes.

ii- Analyse des poudres par spectroscopie infrarouge

La figure 3.3 présente les spectres de l'acide téréphtalique broyé (OT1) comparé au spectre de l'acide téréphtalique non broyé. La figure 3.4 montre le spectre du dimethylformamide (DMF).

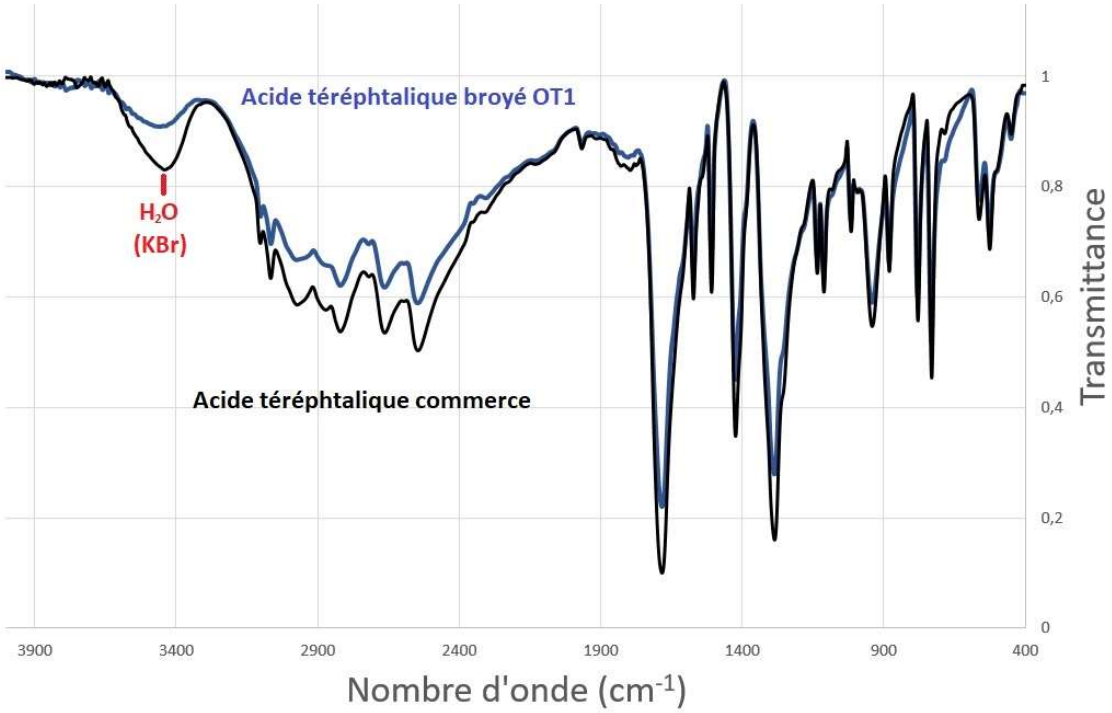


Figure 3.3 : Comparaison des spectres moyen-infrarouges en transmittance de l'acide téréphtalique du commerce non broyé (en noir) et de l'acide téréphtalique broyé selon la procédure OT1.

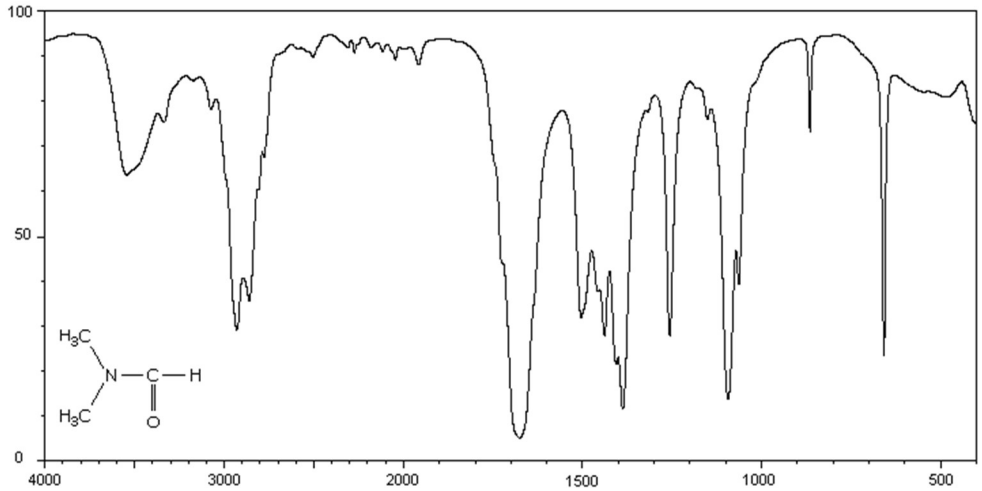


Figure 3.4 : Spectre de transmittance moyen-infrarouge du dyméthylformamide (DMF) réalisé avec KBr

D'après les figures 3.3 et 3.4, après séchage de l'acide téréphtalique broyé, le DMF n'apparait pas sur le spectre infrarouge de l'acide. La bande de vibration de l'eau (H_2O) à 3436 cm^{-1}, visible sur les spectres des acides téréphtaliques du commerce et broyé, provient du KBr (sel hygroscopique) utilisé pour la mesure en transmittance. L'évolution de l'intensité des bandes d'absorption entre l'acide téréphtalique broyé et non broyé n'est pas la même car la quantité d'acide téréphtalique ajouté dans la pastille n'est pas la même. L'acide téréphtalique broyé par mécanosynthèse apparait donc avoir le même spectre infrarouge que l'acide téréphtalique de départ (commerce). Le broyage très énergétique de trois minutes par le broyeur à oscillation, n'a pas d'effet sur les liaisons présentes dans le précurseur acide téréphtalique. C'est effectivement ce qui est conclu après analyses des diagrammes de diffractions des rayons X en figure 3.2.

c- Ajout de DMF anhydre sur le mélange des réactifs

Avant de réaliser une mécanosynthèse, nous avons étudié l'effet de l'ajout de DMF sur un mélange cluster-ligand. Ainsi, quatre gouttes de DMF anhydre sont déposées directement sur un mélange de masse 0,125g et de rapport stœchiométrique 1/3 (un équivalent cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ pour trois équivalents acide téréphtalique) broyé préalablement en boite à gants. Le tout est mélangé avec une spatule. Le produit obtenu est laissé sécher à l'air jusqu'à évaporation complète du DMF. Celui-ci est ensuite analysé par DRX par la poudre. Le diffractogramme résultant est exposé dans la figure 3.5.

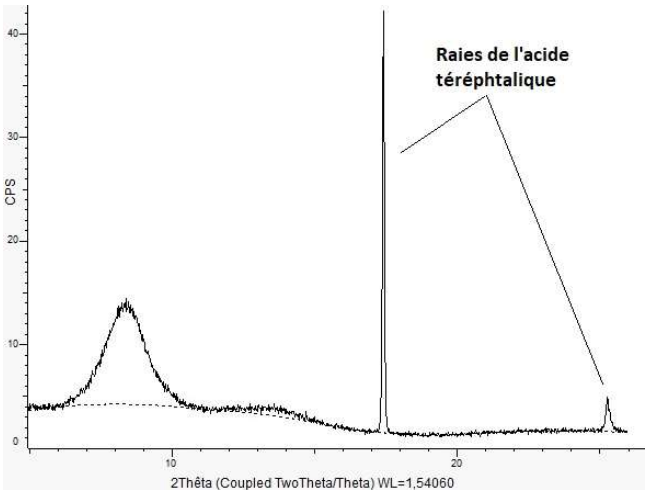


Figure 3.5 : Diffractogramme X par la poudre du produit obtenu après ajout de 4 gouttes de DMF anhydre directement sur 0,125g du mélange de rapport stœchiométrique 1/3 entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique.

Une phase amorphe est observée sur le diffractogramme (figure 3.5). L'acide téréphtalique en présence des gouttes de DMF a donc bien réagi avec le cluster mais cette réaction n'aboutit pas à une phase cristallisée. Les raies de l'acide téréphtalique sur le diffractogramme s'expliquent par le fait que l'acide en excès, et non dissous dans le DMF, ne réagit pas avec le composé à cluster.

d- Réactivité mécanochimique entre le tétrabutylammonium et l'acide téréphtalique

Lors de la mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, il y a possibilité de former une phase par réaction de l'acide téréphtalique avec le contre cation tétrabutylammonium plutôt qu'avec le motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$. Aussi, du fluorure de tétrabutylammonium $(nBu_4N)F,3H_2O$ a été broyé avec l'acide téréphtalique à l'air sans prendre les précautions accordées au composé à cluster. Notre choix s'est porté sur le précurseur $(nBu_4N)F,3H_2O$ car c'est ce précurseur qui a été utilisé pour la synthèse de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. Les paramètres de synthèse sont consignés dans le tableau 3.3. Les résultats des expériences de diffraction des rayons X par les poudres obtenus sont représentés sur la figure 3.6.

Tableau 3.3 : Paramètres des synthèses mécanochimiques de réaction entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide téréphtalique. Les lettres utilisées dans les références des synthèses sont O pour « oscillations », Sf pour «sel de fluorure» et T pour « téréphtalique ».

Stœchiométrie $[nBu_4N]F$/ligand	Masse de réactifs dans la jarre	Solvant	Quantité de solvant	Broyeur utilisé	Temps de broyage ; *autres paramètres	Code de la synthèse
2/3	0,179 g	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillations	20 minutes	OSfT1
2/3	1,153 g	Aucun	/	Oscillations	20 minutes	OSfT2
2/3	3,725 g	Aucun	/	Oscillations	30 minutes	OSfT3

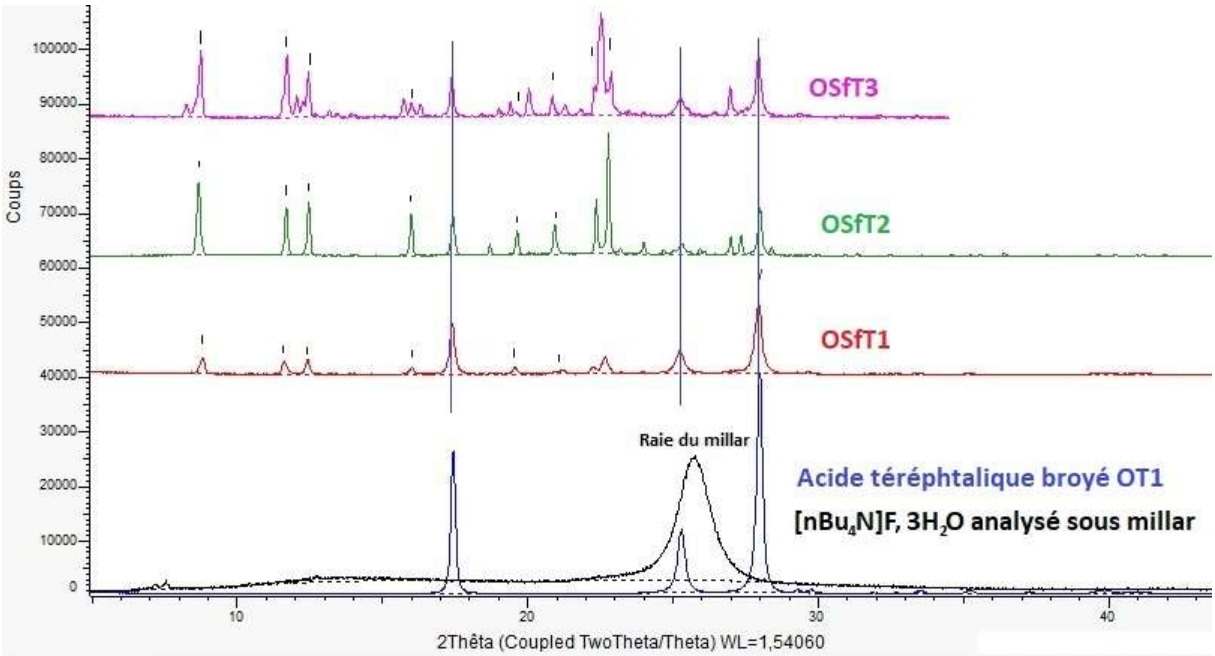


Figure 3.6 : Diffractogrammes des produits de réaction entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide téréphtalique. Les diffractogrammes des réactifs sont présentés en bas de la figure, en noir pour $(nBu_4N)F,3H_2O$ et en bleu pour l'acide téréphtalique broyé (OT1).

Le réactif $(nBu_4N)F,3H_2O$ a été analysé sous feuille de millar. En effet, ce composé est très hygroscopique et devient très rapidement liquide à l'air car il se solvate avec des molécules d'eau. D'après la figure 3.6, pendant le temps de préparation de l'échantillon sous feuille de millar, celui-ci s'est tout de même hydraté puisqu'il apparait amorphe d'après son diffractogramme X. D'après la comparaison entre les diffractogrammes des composés synthétisés et ceux des réactifs, il y a eu réaction entre l'acide téréphtalique et le fluorure de tétrabutylammonium. L'acide téréphtalique n'a pas complétement réagi puisque ses raies caractéristiques apparaissent encore sur les diffractogrammes des composés. Des raies sont en commun sur les diffractogrammes sur les trois composés issus des trois synthèses. Le spectre infrarouge du composé issu de la mécanosynthèse OSfT1 entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide téréphtalique (tableau 3.3 et figure 3.6) a été réalisé afin d'analyser les liaisons dans les phases cristallines formées.

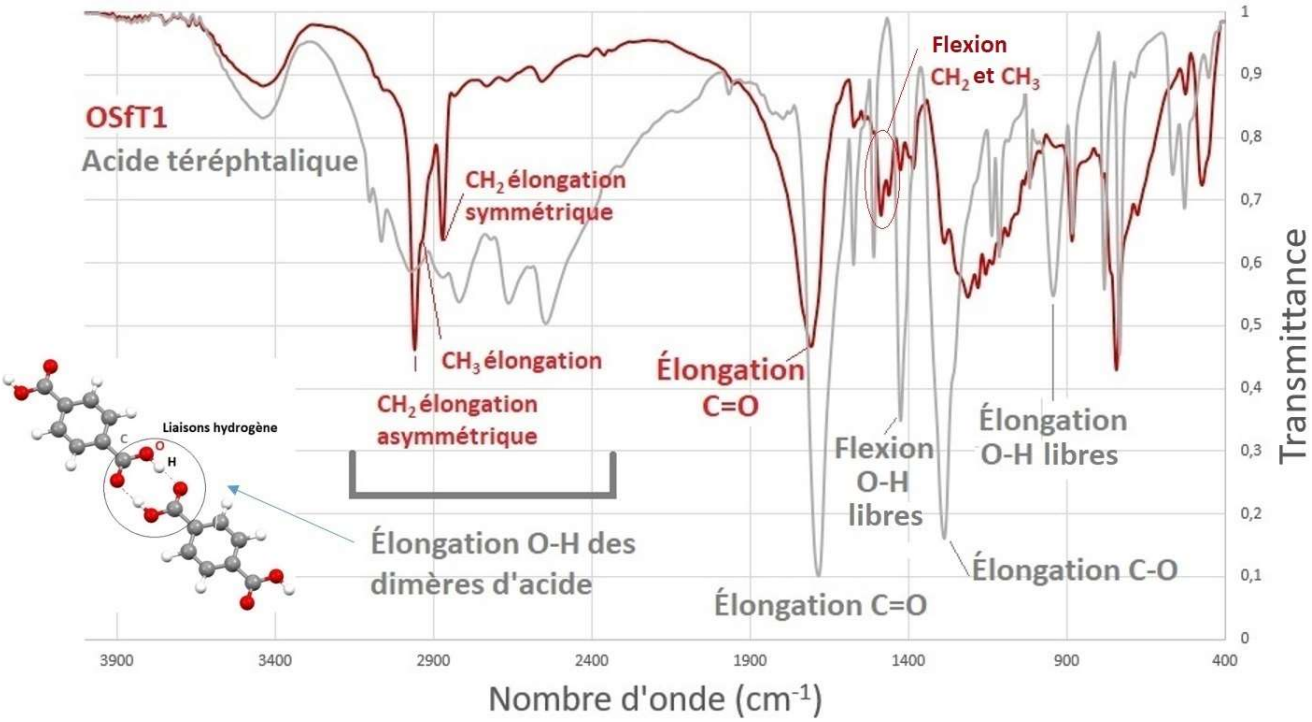


Figure 3.7 : Comparaison des spectres infrarouges en transmittance de l'acide téréphtalique (en gris) et du composé issu de la synthèse OSfT1 (en rouge).

Par comparaison entre le spectre infrarouge par transmittance de l'acide téréphtalique et celui du composé issu de la synthèse OSfT1 il est notable que :

- la forte diminution de la bande large de vibration des liaisons O-H liés se trouvant entre 3100 et 2000 cm^{-1} montre que l'acide téréphtalique a réagi avec le $(nBu_4N)F,3H_2O$ pour former un composé dans lequel il n'y a pas de dimères d'acide. En effet des dimères d'acide se trouvent dans la structure de l'acide téréphtalique, c'est pour cela que cette bande de vibration est apparente dans son spectre. La légère absorption observée traduit par la présence de cette bande est due à l'acide téréphtalique en excès dans l'échantillon (cf. figure 3.6) ;
- les bandes de vibration de H_2O apparaissent avec une faible intensité entre 3600 et 3300 cm^{-1}. De plus cette bande est visible même sur le spectre de l'acide téréphtalique qui n'est pas un composé hydraté. Elle est souvent due au KBr utilisé pour la mesure en transmittance. En effet, celui-ci est un matériau hygroscopique (cf. annexes de ce manuscrit). Le composé formé contient ainsi peu ou pas de molécules d'eau ;

- la forte diminution de l'intensité des bandes de vibrations des liaisons O-H libres suggèrent que les acides sont soit liés à un autre élément par liaison hydrogène, soit déprotonés ;
- le déplacement des bandes de vibration C=O et C-O, notamment celle d'élongation C=O bien visible, déplacée de 1680 cm^{-1} vers 1703 cm^{-1}, montre que les téréphtalates, protonés ou non, sont liés à un autre élément (fluor ou tétrabutylammonium) dans le composé formé.

1.2-2. Mise en évidence d'une nouvelle phase après réaction par mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique

Une nouvelle phase est obtenue par réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique (figure 3.8 ; OCT1). En effet, le diffractogramme X par la poudre du composé présente un ensemble de raies indexables (cf. partie 1.4-résolution structurale) qui sont la signature d'une phase qui ne correspond ni à celle du composé à cluster de départ $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ ou hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, ni au composé issu de la réaction entre l'acide téréphtalique et le fluorure de tétrabutylammonium (synthèse OSfT1 présentée dans la partie « essai préalables » tableau 3.3 et figure 3.6), ni à tout autre composé connu dans les bases de données cristallographiques (figure 3.8). Sur le diffractogramme du composé issu de la synthèse OCT1, la nouvelle phase est apparente. Cette nouvelle phase semble insoluble dans la plupart des solvants. En effet, lors de l'application d'un solvant sur le produit de réaction, celui-ci se colore mais une grande partie ne se dissout pas. Seul le DMF semble capable de le dissoudre en grande partie.

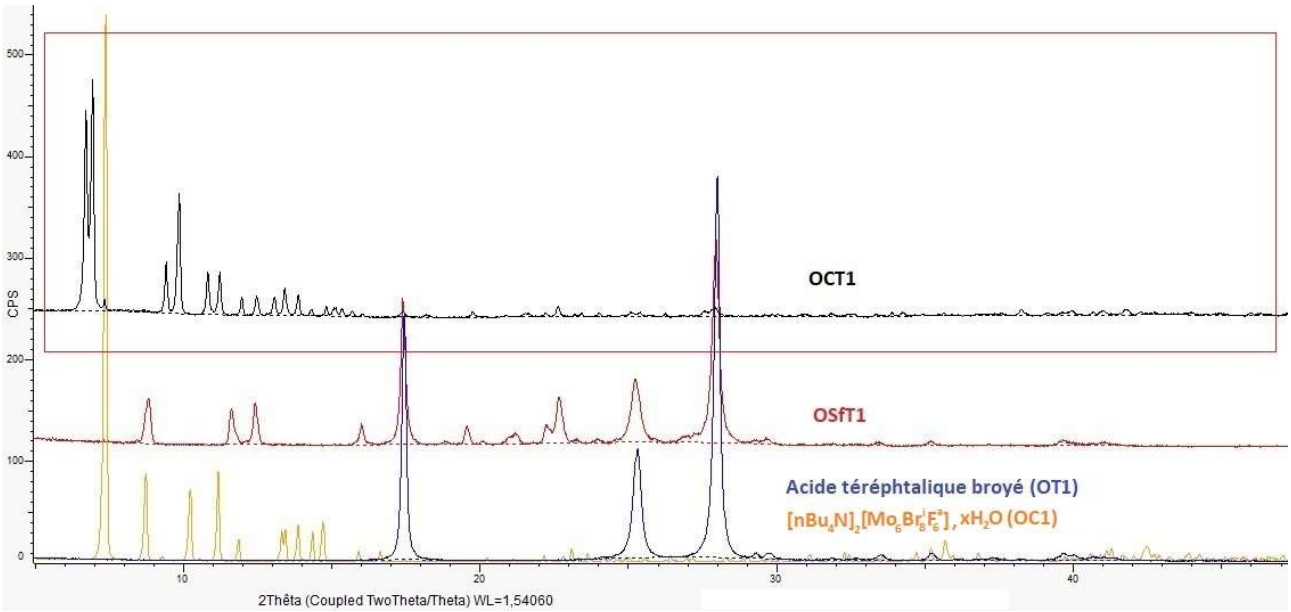


Figure 3.8 : Diffractogramme X du composé issu de la réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique (synthèse OCT1) représenté en noir encadré rouge comparé au diffractogramme X du composé OSfT1 (cf. tableau 3.2) représenté en rouge ; le diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé OT1 représenté en bleu ; - le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6],xH_2O$ (cf. 1.2-1. Essais préalables) représenté en orange

Les expériences par diffraction des rayons X par les poudres issues des mécanosynthèses nous permettent de constater plusieurs choses :

- les raies du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ qui est issu du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ en excès sont présentes. En effet, si $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ est toujours présent à la fin de la réaction, il s'hydrate lorsque le produit de réaction est en contact avec l'air après ouverture de la jarre. Nous pouvons, par exemple, voir la raie la plus intense du diffractogramme de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ à 7,3°2θ apparaitre sur le composé issu de la mécanosynthèse OCT1 (figure 3.8). $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ est un composé très bien cristallisé. Son diffractogramme présente des raies intenses comparées à celles de la nouvelle phase issue de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et de l'acide téréphtalique. Ainsi, il suffit d'une petite quantité de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ n'ayant pas réagi pour voir apparaitre les raies du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ sur le diffractogramme du produit de réaction ;
- les raies de l'acide téréphtalique se trouvent aux mêmes positions que des raies de la nouvelle phase et se superposent à celles-ci lorsque de l'acide se trouve en excès (figure 3.9). Elles sont plus difficiles à déceler. Lorsque les raies de l'acide et du

$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ apparaissent sur le diffractogramme du composé, cela signifie que la réaction n'est pas complète ;

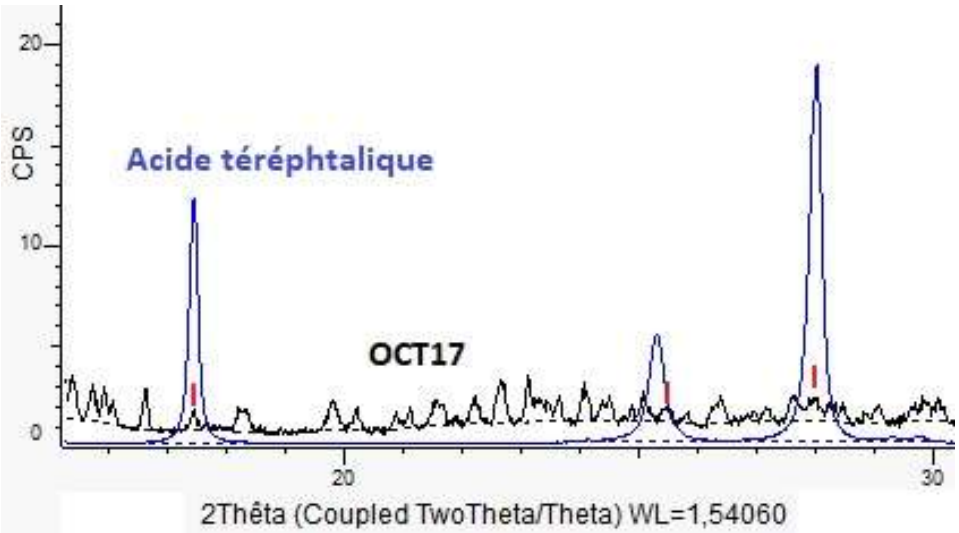


Figure 3.9 : Comparaisons entre les diffractogrammes d'un composé présentant la nouvelle phase cristallisée mais ne contenant plus d'acide téréphtalique (en noir) et de l'acide téréphtalique (en bleu).

- une/plusieurs phase(s) amorphe(s) se voie(nt) sur les diffractogrammes des composés. En effet, un profil de phase amorphe est toujours visible sur les diffractogrammes, en intensité variable selon les synthèses (figure 3.10). La comparaison entre les diffractogrammes du porte échantillon et des composés issus des synthèses OCT1 et OCT2 représentés sur la figure 3.10, laisse apparaitre ce profil de phase amorphe.

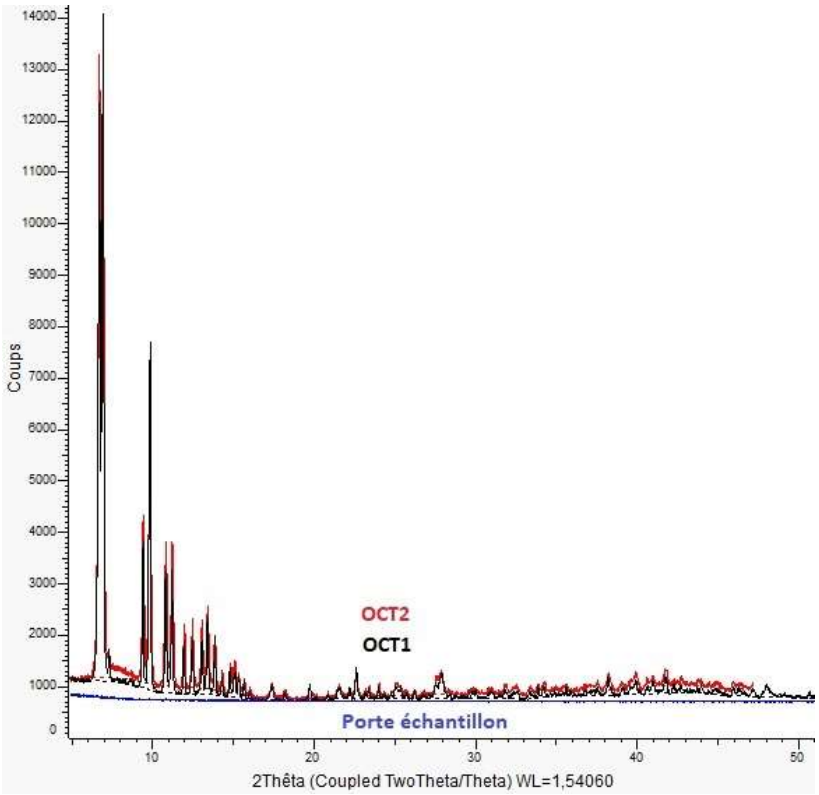


Figure 3.10 : Comparaison des diffractogrammes du porte échantillon utilisé (en bleu) et des composés issus des synthèses OCT1 (en noir) et OCT2 (en rouge) caractérisés sur ce même porte-échantillon.

1.2-3. Broyage d'un produit de réaction mécanochimique non complète

Un deuxième broyage d'un produit de réaction non complète avec quelques gouttes de solvants ne conduit qu'à une amorphisation de la phase présente. La figure 3.11 présente l'exemple du diffractogramme du composé issu de réaction mécanochimique incomplète OCT23, qui, lorsqu'il est broyé deux minutes de plus selon la synthèse OCT23+, présente un diffractogramme avec une phase amorphe en quantité plus prononcée (cf. chapitre II-B) mais avec des raies de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et de l'acide téréphtalique toujours visibles. En conséquence, lors d'une seconde étape de broyage après ouverture de la jarre, les réactifs ne réagissent plus ou selon une cinétique de réaction diminuée. S'en suivent des raies élargies et un profil amorphe qui augmente au fur et à mesure du temps de broyage, comme énoncé dans le principe de la mécanosynthèse au chapitre II-B. Ainsi, pour obtenir le produit le plus pur et le mieux cristallisé, la synthèse ne doit se faire qu'en une seule étape de broyage.

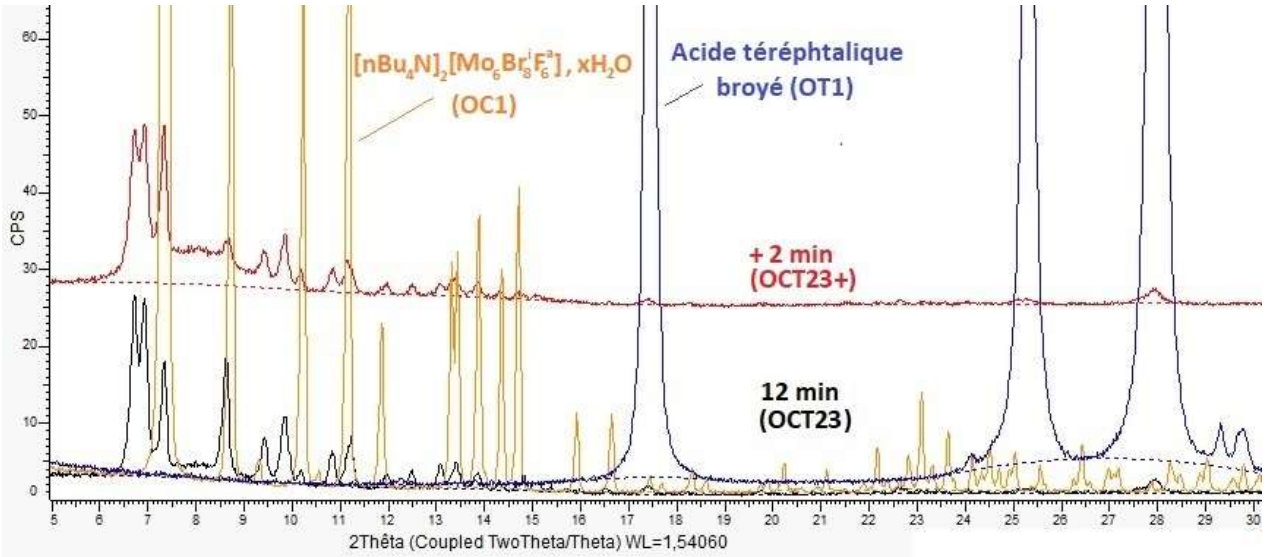


Figure 3.11 : En noir - diffractogramme du composé issus de la synthèse OCT23 ; en rouge – diffractogramme du composé OCT23+ ; en orange – diffractogramme X par la poudre de composé à cluster broyé selon OC1 ($[nBu_4N]_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O) ; en bleu – diffractogramme X de l'acide broyé OT1.

1.2-4. Lavage du produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique

Le lavage du produit a été réalisé avec différents solvants dans lequel le composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$,$xH_2O$ est soluble afin de l'éliminer. L'acide téréphtalique, insoluble à température ambiante dans la quasi-totalité des solvants, et soluble partiellement dans le DMF, est plus difficile à éliminer. Durant le lavage avec des solvants (autres que l'eau), une coloration orange du solvant est visible. Les figures 3.12 et 3.13 présentent la comparaison entre les diffractogrammes de différents produits de réaction avant et après lavage, et pour différents solvants.

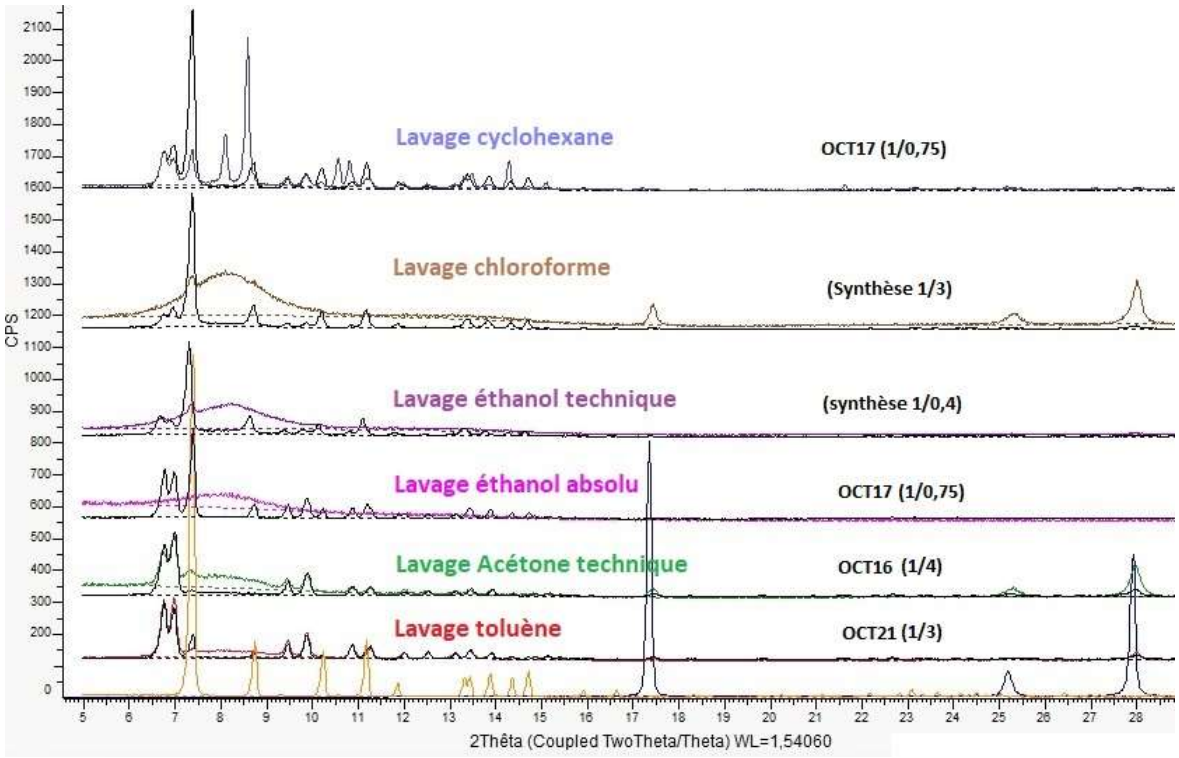


Figure 3.12 : Diffractogramme X de la phase lavée en fonction du solvant utilisé pour le lavage. En noir sont représentés les diffractogrammes des composés avant lavage, en orange, le composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, et en bleu, l'acide téréphtalique, et en marron, $(H_3O)_2[\{Mo_6Br^i_8\}(OH)^a_4(H_2O)^a_2],12H_2O$ [G. Daigre *et al.*, 2018]

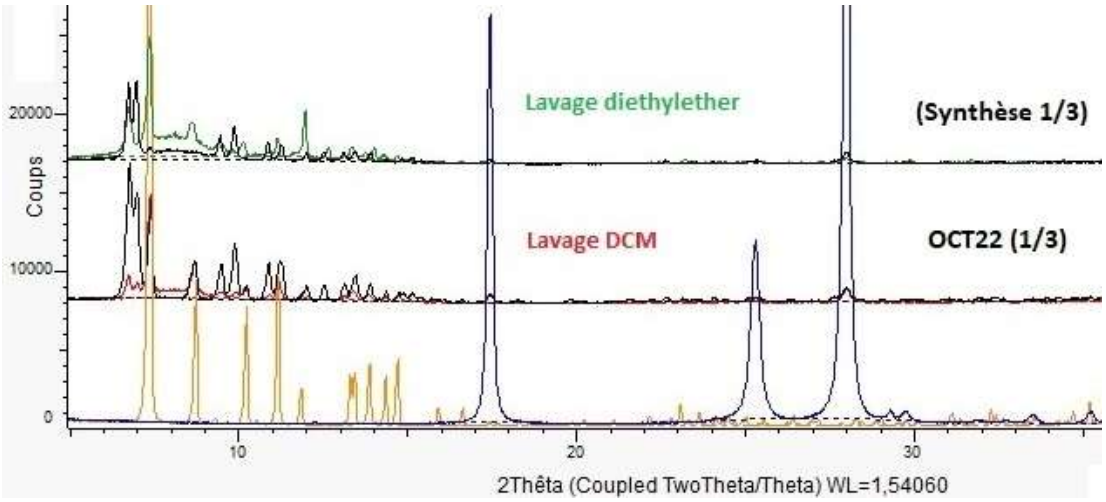


Figure 3.13 : Diffractogramme X de la phase lavée en fonction du solvant utilisé pour le lavage. En noir sont représentés les diffractogrammes des composés avant lavage, en orange, le composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, et en bleu, l'acide téréphtalique. DCM signifie dichlorométhane.

Pour que les diffractogrammes des phases lavées soient visibles par rapport aux diffractogrammes des composés non lavés, ceux-ci ont été mis à l'échelle. C'est pour cela que les raies de l'acide téréphtalique apparaissent plus intenses lorsqu'elles sont déjà présentes sur le diffractogramme du composé non lavé. Sur les diagrammes X de ces phases lavées (figures 3.12 et 3.13), un effondrement de la structure cristalline est observé. En effet, un profil de phase amorphe sur le diffractogramme du produit apparait après lavage. Le toluène est le solvant qui permet de préserver au mieux la structure de la nouvelle phase mais n'élimine pas complètement $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$. Le cyclohexane et le diethylether semblent interagir avec le composé puisque de nouvelles raies apparaissent sur les diffractogrammes des composés lavés avec ces solvants.

1.2-5. Influence des paramètres de mécanosynthèse

Les paramètres des synthèses dont les diffractogrammes des composés obtenus et présentés au cours de cette partie sont décrits dans le tableau 3.2. Seuls les codes des synthèses sont présentés à la suite par souci d'alléger les légendes des figures.

a- Influence du broyeur

Le broyeur planétaire offre la possibilité de pouvoir moduler la quantité d'énergie apportée à la réaction (chapitre II et annexes de ce manuscrit). Une phase cristallisée issue de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique n'a été obtenue cependant qu'avec les plus hautes énergies disponibles. Vingt minutes de broyage ont été nécessaires pour voir apparaitre les raies de la phase cristalline sur le diffractogramme du composé, contre trois minutes par broyage à oscillation. La figure 3.14 montre le diffractogramme X du produit de réaction obtenu avec le broyeur planétaire en comparaison avec le diffractogramme du produit de réaction avec le broyeur à oscillation. Le diffractogramme observé possède des raies communes avec celles du diffractogramme de la phase obtenue par broyage à oscillation. Le broyage à oscillation est visiblement plus efficace dans le cadre de ces synthèses. Les résultats présentés à la suite de cette partie sont obtenus par le biais de ce type de broyage.

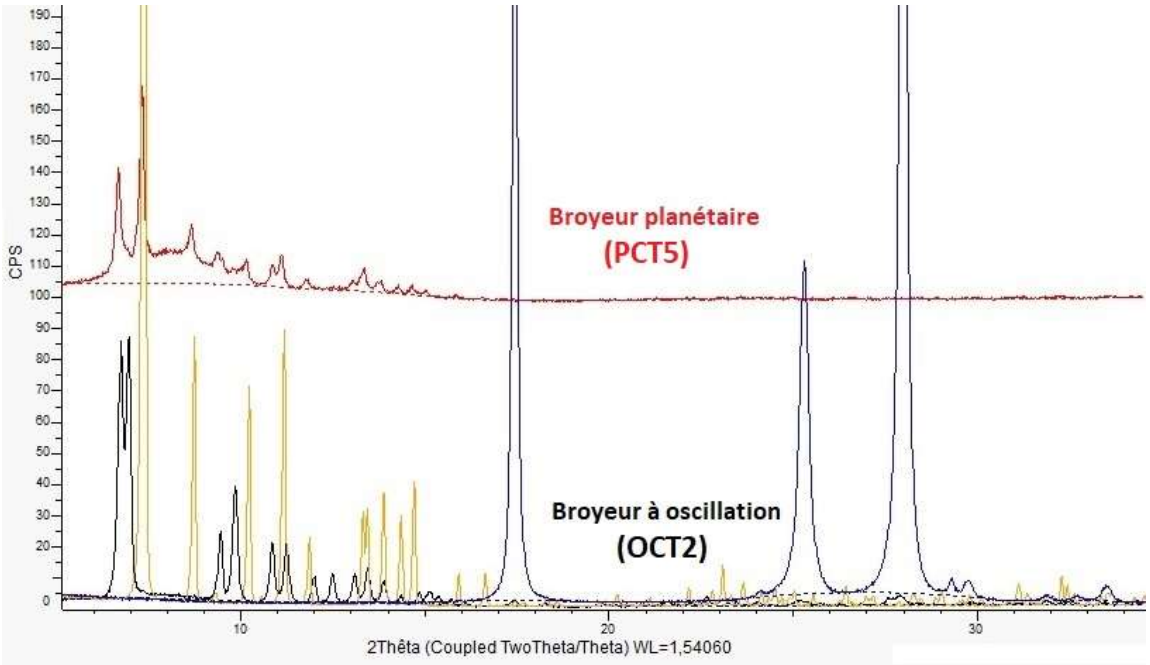


Figure 3.14 : Comparaison des phases obtenues en broyage par oscillation et broyage planétaire. En noir – diffractogramme du composé issu de la synthèse OCT2 ; En rouge – diffractogramme du composé de la synthèse PCT5 ; en orange – diffractogramme de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) ; en bleu – diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé OT1

b- Influence de la stœchiométrie

Les figures 3.15 et 3.16 présentent les diffractogrammes des produits de réaction selon différentes stœchiométries de départ. La figure 3.15 présente les diffractogrammes de produits de réaction obtenus à partir des stœchiométries différentes pour une masse de réactifs d'environ 0,1 g dans le broyeur et la figure 3.16 présente les diffractogrammes de produits de réaction à partir des stœchiométries différentes pour une masse de réactifs d'environ 0,3-0,4 g dans le broyeur. Les raies de l'acide téréphtalique n'apparaissent pas pour une stœchiométrie de 1 cluster pour 1 ligand (1/1) et apparaissent pour une stœchiométrie de 1 cluster pour 3 ligands (1/3) et plus (1/4 – 1/30) (figure 3.15 et 3.16). À partir de 3 ligands pour 1 équivalent cluster, le ligand se trouve alors en excès. Quand la stœchiométrie correspond à un large excès d'acide (1/30), la phase cristallisée est la même, les raies de l'acide sont bien visibles. Les raies du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ apparaissent tout de même pour un rapport stœchiométrique 1/30 sur les diffractogrammes des composés (figure 3.15, OCT18 et OCT19) ce qui montre que la réaction n'est pas complète. L'excès d'acide au-dessus d'un rapport de 1/3 n'amène donc pas une réaction plus complète.

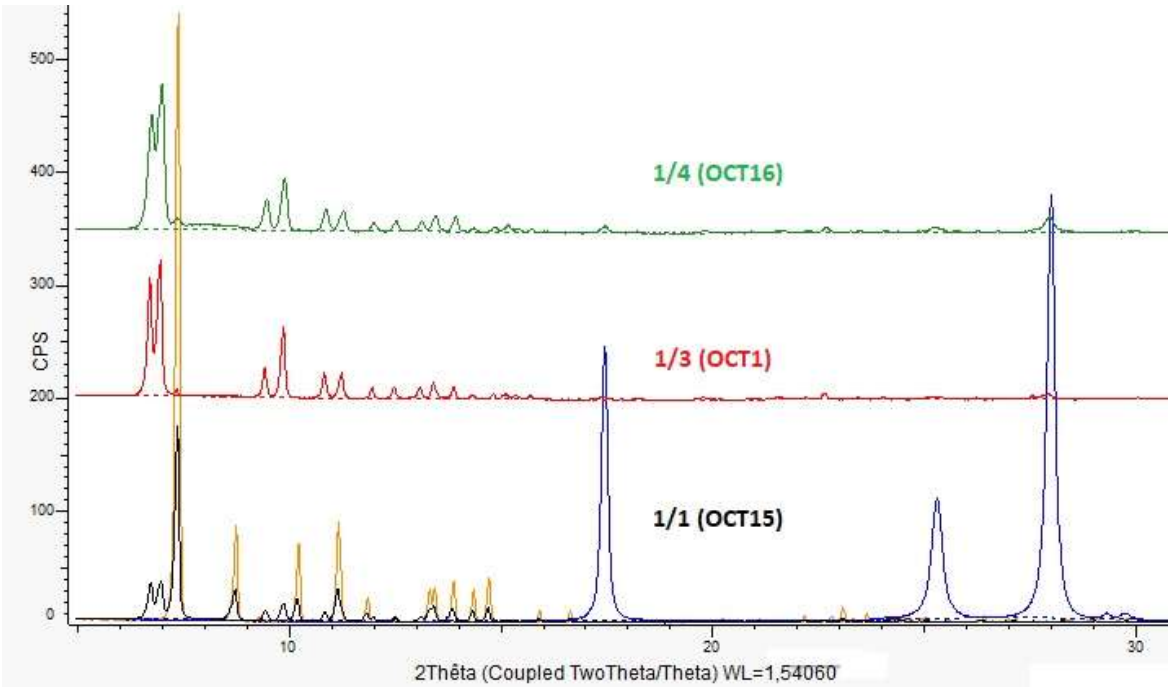


Figure 3.15 : Effet du rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/1 à 1/4. Comparaison des diffractogrammes des composés obtenus par synthèses OCT15 (en noir), OCT1 (en rouge le diffractogramme correspondant à la synthèse OCT1 n°1 ; en vert pour celui de la synthèse OCT16 Le diffractogramme de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) est représenté en orange et le diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé OT1 est représenté en bleu.

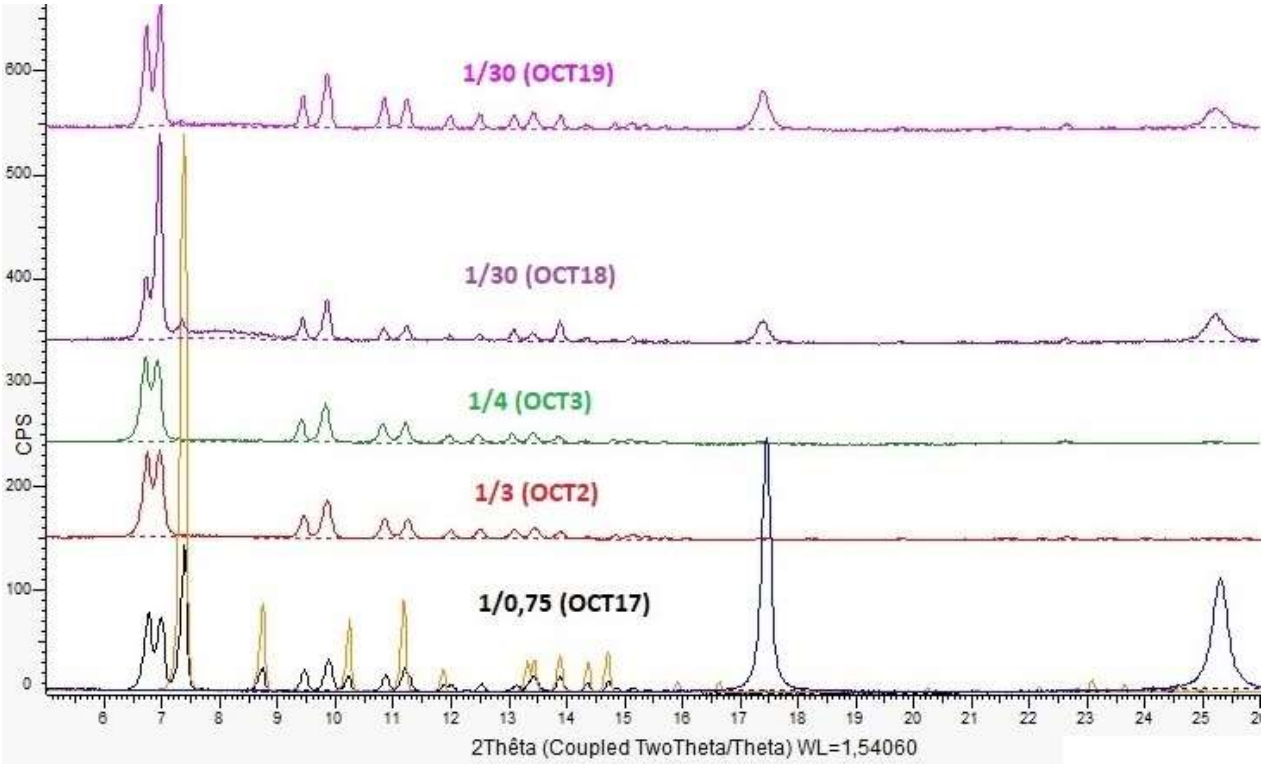


Figure 3.16: Influence du rapport stœchiométrique cluster/ligand entre 1/3 et 1 /30. Le diffractogramme de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) est représenté en orange et le diffractogramme de l'acide téréphtalique broyé OT1 est représenté en bleu.

c- Influence du solvant

i- Influence de la nature du solvant ou du mélange de solvants

D'après la littérature, l'ajout de quelques gouttes de solvant aurait pour rôle la lubrification pendant le broyage et permettrait d'améliorer la cinétique de réaction ainsi que la cristallinité des composés synthétisés [D. Tan *et al.*, 2019]. Ce type de broyage s'appelle LAG (Liquid Assisted Grinding) qui signifie « broyage par assistance liquide » [T. Friscic, 2010 ; T. Friscic *et al.*, 2020] et est appliqué à la synthèse mécanochimique par réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. Les mécanosynthèses entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique ont été menées avec plusieurs types de solvant ainsi que sans solvant (broyage à sec). Les résultats des DRX par la poudre des produits du broyage à oscillation avec les différents solvants sont présentés dans les figures 3.17 et 3.18.

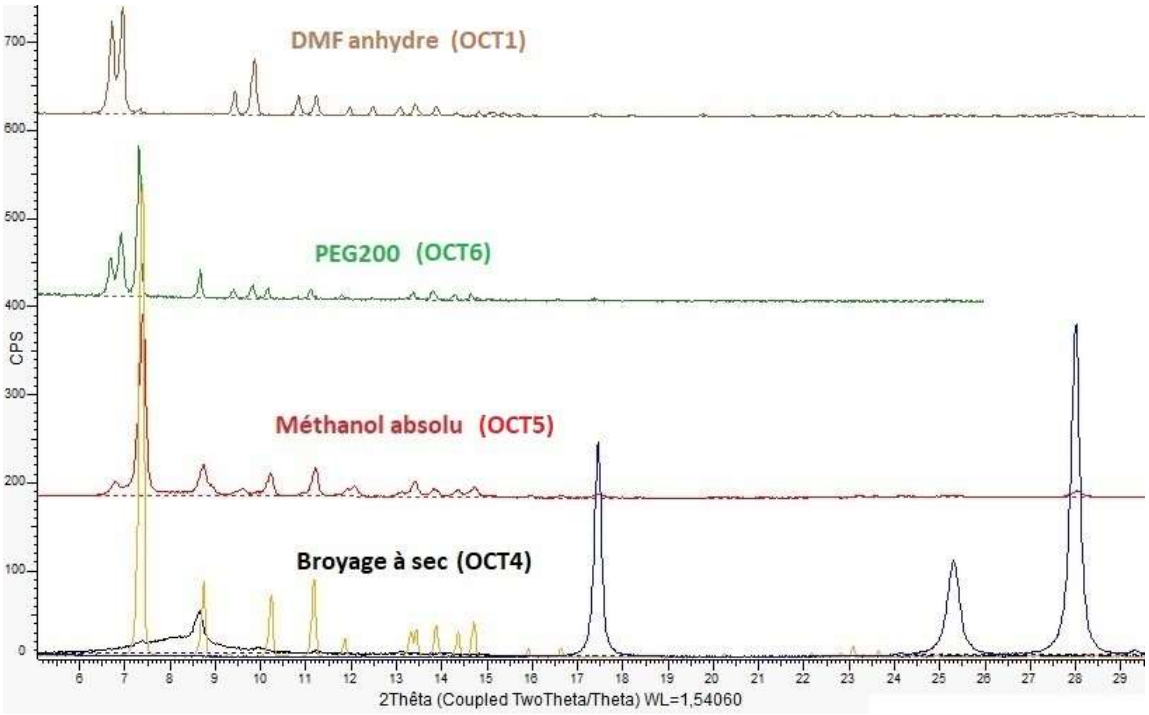


Figure 3.17: Diffractogrammes X par la poudre de produits obtenus pour une même masse de réactifs (0,125g), avec différents solvants ajoutés à la jarre de broyage, ou sans solvant, comparés au diffractogramme du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ broyé à sec (synthèse OC2) en jaune et de celui de l'acide téréphtalique broyé (synthèse OT1) en bleu.

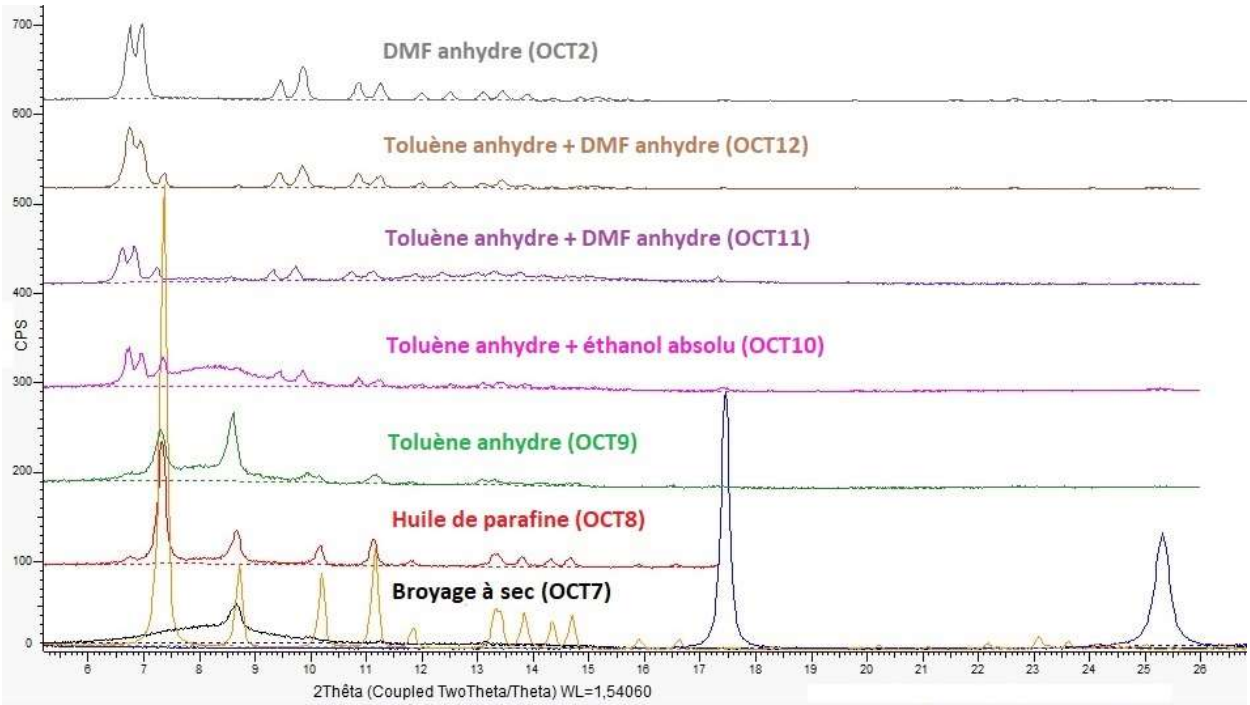


Figure 3.18 : Diffractogrammes X par la poudre des produits obtenus pour une même masse de réactifs (0,375g), avec différents solvants ajoutés dans la jarre de broyage, comparé aux diffractogrammes du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ broyé à sec (synthèse OC2) est représenté en jaune et de celui de l'acide téréphtalique broyé (synthèse OT1) est représenté en bleu.

Le constat des essais est que le broyage par LAG permet de cristalliser la nouvelle phase contrairement un broyage à sec. Nous savons qu'une réaction s'effectue tout de même par broyage sans solvant, mais avec obtention d'une phase quasiment amorphe (figures 3.18 ; OCT7 et 3.17 ; OCT4). En effet, lorsqu'il n'y a pas réaction, les raies de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ bien cristallisé apparaissent sur le diffractogramme du produit au moins jusque 17 minutes de broyage sans solvant (figure 3.17 ; synthèse OC2). Tous les types de solvant utilisés pour la réaction par LAG entre $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ et l'acide téréphtalique permettent d'observer l'apparition de la nouvelle phase cristallisée. Cela signifie que la nature du solvant utilisé n'a pas d'influence sur la nature de la phase cristalline synthétisée. Les rendements et les degrés de cristallinité sont cependant différents selon la nature du solvant ou du mélange de solvants. Le solvant DMF anhydre ou son mélange avec du toluène anhydre semble conduire aux meilleurs rendements de synthèse.

ii- Influence de la quantité de solvant DMF

Le DMF sec est un solvant capable de dissoudre le composé à cluster et l'acide téréphtalique. D'après le paragraphe i) précédent, il semble conduire au meilleur taux de

cristallinité et de réactivité parmi tous les solvants testés. Nous avons pourtant vu qu'un ajout direct du solvant DMF sur le mélange $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$/acide téréphtalique provoque une réaction menant à une phase amorphe (diffractogramme en figure 3.19 et cf. partie 1.2-1. figure 3.5). Lors d'une mécanosynthèse, il est possible que la grande surface des éléments de broyage et de la jarre permette de minimiser le contact entre DMF et grains des réactifs, et donc de limiter l'initiation de cette réaction.

Le solvant est ajouté en très petite quantité pour la réaction par LAG. Cette quantité est de quelques µL. Dans notre cas, seule une seringue de volume quantifié en mL permet de récupérer le DMF anhydre sur tamis moléculaire à partir du bouchon scellé et de le déposer dans la jarre de broyage. La manipulation doit s'effectuer rapidement pour limiter l'exposition du DMF à l'air. Le volume de DMF anhydre est alors quantifié en nombre de gouttes déposées dans la jarre avant synthèse, à partir de la seringue. Cela induit, en réalité, à une moindre précision sur le volume de DMF anhydre réellement ajouté dans la jarre. La figure 3.19 montre l'évolution de la cristallinité des produits de mécanosynthèse en fonction de la quantité de DMF anhydre ajoutée.

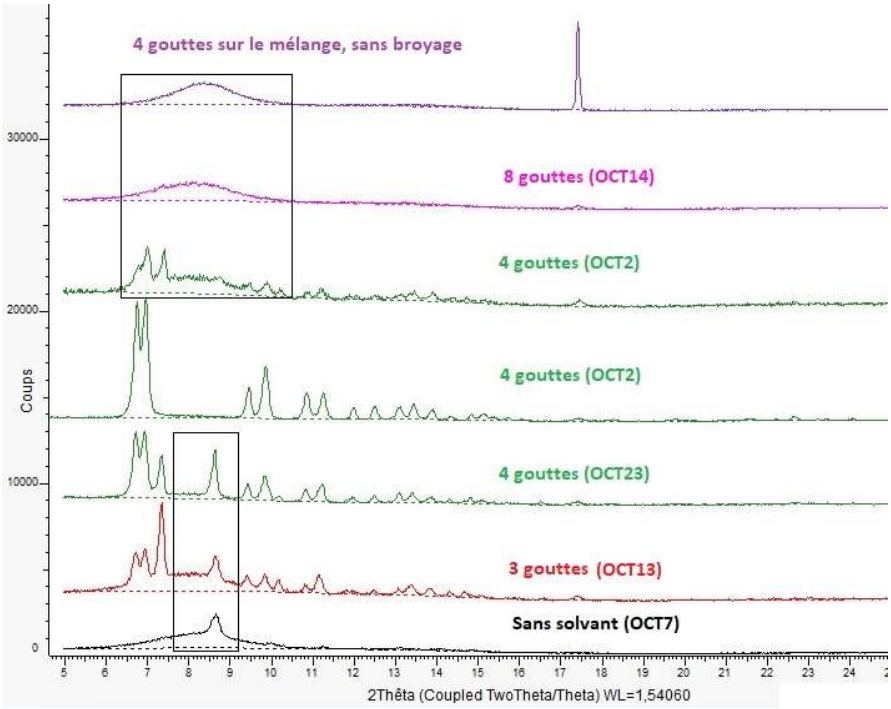


Figure 3.19: Comparaison des diffractogrammes obtenus en fonction de la quantité de DMF anhydre ajoutée pour la mécanosynthèse ou sans mécanosynthèse (en violet) (cf. § 1.2-1). Le rectangle noir en bas de la figure montre la partie du diffractogramme de la phase obtenue par broyage sans solvant qui est également visible sur d'autres diffractogrammes. Le rectangle noir en haut de la figure montre la partie du diffractogramme issu du composé obtenu par l'ajout direct de 4 gouttes de DMF anhydre sur le mélange, qui est également visible sur d'autres diffractogrammes.

En faisant varier le nombre de gouttes de DMF anhydre ajoutées dans la jarre du broyeur à oscillation, il est constaté que la quantité influe fortement sur la cristallinité du produit synthétisé (figure 3.19). Une légère variation va en effet avoir une influence conséquente sur le résultat de diffraction.

D'après le diffractogramme du composé obtenu par broyage sans solvant, un fond continu amorphe prononcé et quelques raies larges sont observées dont la plus intense se situe à 8,7°2θ (figure 3.19). Comme le montre le diffractogramme X par la poudre du composé issu de la synthèse OCT13 (figure 3.19), une phase quasiment amorphe avec une raie à 8,7° 2θ telle que celle observée lors du broyage à sec, apparait en plus de la phase bien cristallisée et des raies de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ en excès (figure 3.19 ; OCT13). L'hypothèse émise est que trois gouttes de DMF anhydre ne représentent pas une quantité suffisante pour recouvrir les cylindres. Ainsi, un broyage à sec sur une partie des cylindres aboutira à la formation de la phase quasi-amorphe formée sans solvant, en plus des phases cristallisés (figure 3.19 ; OCT13). Ensuite, huit gouttes semblent une quantité suffisante pour déclencher une réaction telle que celle observée lors d'un mélange direct DMF-réactifs (diffractogramme en figure 3.19 et cf. § 1.2-1. figure 3.5). L'utilisation d'une telle quantité conduit à une phase amorphe sans possibilité de retour à une phase cristallisée.

Les trois diffractogrammes de composés issus de synthèses avec 4 gouttes de DMF anhydre ajoutées sont représentés sur la figure 3.19. Ceux-ci montrent qu'il y a des écarts sur les synthèses à cause de la faible précision du mode d'ajout. En effet, l'une ou l'autre des phases correspondant à l'ajout d'un excès ou bien d'une quantité déficitaire de DMF peuvent apparaitre sur le diffractogramme du composé. Pour des tests réalisés avec 0,125g à 0,375g de réactifs présents dans la jarre, quatre gouttes de DMF anhydre s'avère être la quantité optimale afin d'avoir un compromis entre le minimum de lubrification et l'excès de DMF.

d- Influence du temps de broyage et de la quantité de réactifs

Les figures 3.20 et 3.21 présentent les diffractogrammes des produits des réactions selon le temps de broyage pour des quantités de réactifs de 0,125g et 0,375g. L'influence du temps de broyage sur le rendement de la réaction n'est pas toujours évidente à déterminer. Le temps de broyage pour obtenir la réaction la plus complète (le moins de raies des réactifs visibles sur le diffractogramme) s'allonge de manière non linéaire avec la quantité de réactifs dans le broyeur (figure 3.20 et 3.21). En effet, pour 0,125g de réactifs, trois minutes suffisent pour voir les raies

de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ disparaitre presque entièrement. Pour 0,375g, dans la limite du nombre de tests réalisés, les raies de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ n'apparaissent plus (ou avec une faible intensité) sur les diffractogrammes des composés, pour des synthèses de quinze minutes de broyage au minimum.

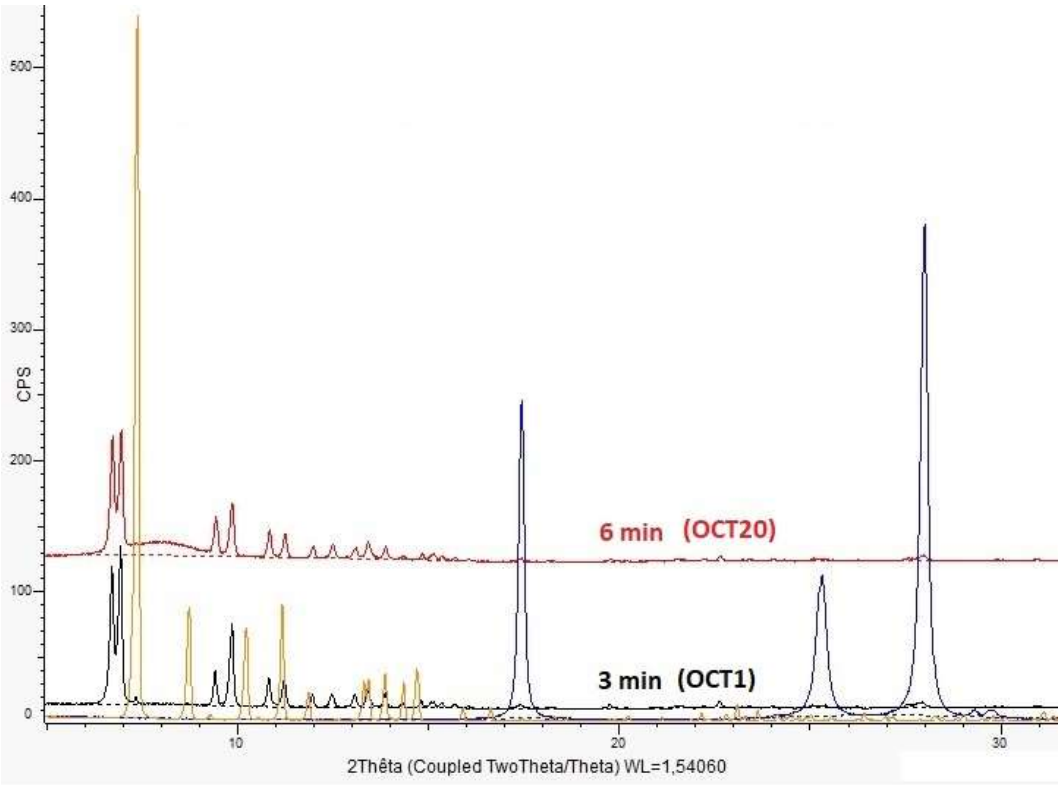


Figure 3.20: Diffractogrammes X de produit obtenu pour un broyage de 3 (OCT1 en noir) et 6 minutes (OCT20 en rouge) pour 0,125g de réactifs. Le diffractogramme X du produit du broyage du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ selon OC1 est en orange et celui de l'acide téréphtalique broyé selon OT1 est représenté en bleu.

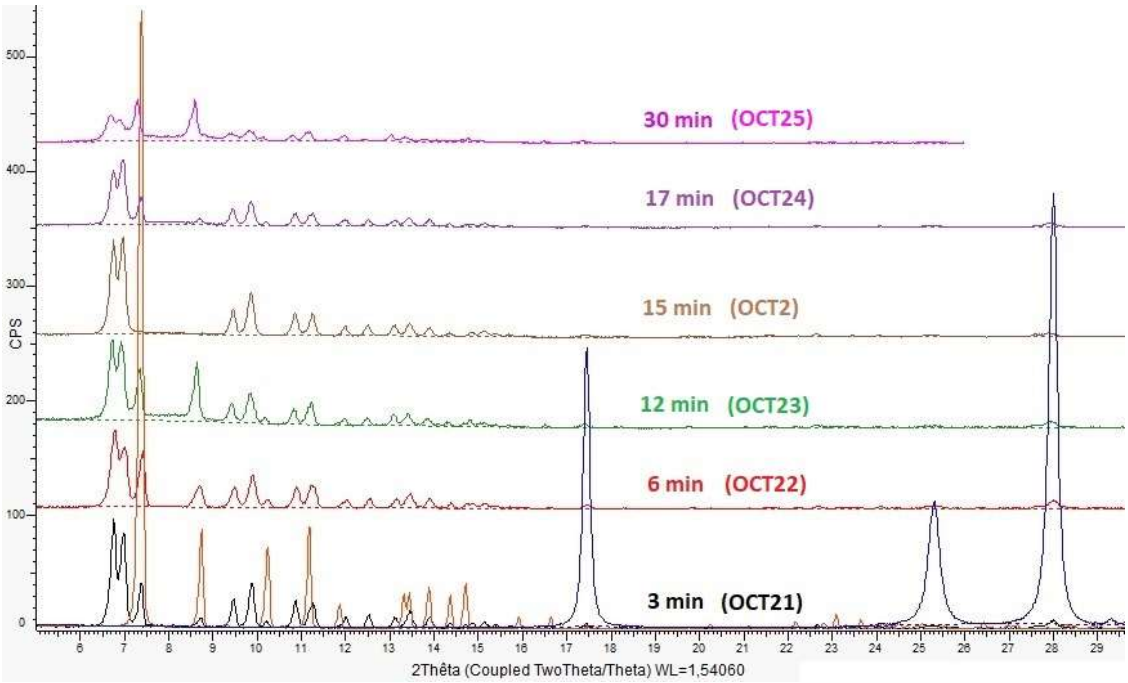


Figure 3.21 : Diffractogrammes X des produits de synthèse pour 3, 6, 12, 15, 17 et 30 minutes de broyage de 0.375g. Le diffractogramme X de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) est en orange et celui de l'acide téréphtalique broyé OT1 est en bleu.

Cependant, même si les temps optimaux pour une réaction complète sont appliqués, les raies du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, de l'acide téréphtalique ou des deux, peuvent apparaitre tout de même sur le diffractogramme. Ceci s'explique par le fait qu'au cours du temps, l'argon est probablement remplacé par de l'air dans la jarre du broyeur à oscillation (cf. annexes de ce manuscrit et chapitre II). Ainsi, quand il reste des réactifs et que la cinétique de réaction est pourtant nulle, le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ n'ayant pas réagi s'hydrate dans la jarre. Une fois formé, le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ doit moins bien réagir avec l'acide téréphtalique que $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ (cf. chapitre II-B). Il est donc difficile de voir la disparition progressive et linéaire des réactifs en fonction du temps de broyage sur plusieurs synthèses. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, il y a une imprécision sur le volume de DMF anhydre ajouté sur chaque synthèse et la cristallinité de la phase résultante y est très sensible. On peut noter cependant que pour 0,375g de réactif, une grande partie de la phase apparait déjà pour trois minutes de broyage (figure 3.21). Ainsi, la plus grande part de la réaction semble s'effectuer dans les premières minutes de broyage et la cinétique de réaction diminue par la suite.

1.2-6. Répétabilité des synthèses

Au-delà de l'effet de l'imprécision du volume de solvant DMF anhydre ajouté sur la cristallinité, le rendement de synthèse varie lorsqu'une même synthèse est répétée. La figure 3.22 présente les diffractogrammes de la synthèse OCT1 (0,125 g de réactifs dans la jarre) répétée deux fois, et la figure 3.23 présente les diffractogramme de la synthèse OCT2 (0,325g de réactifs dans la jarre) répétée cinq fois.

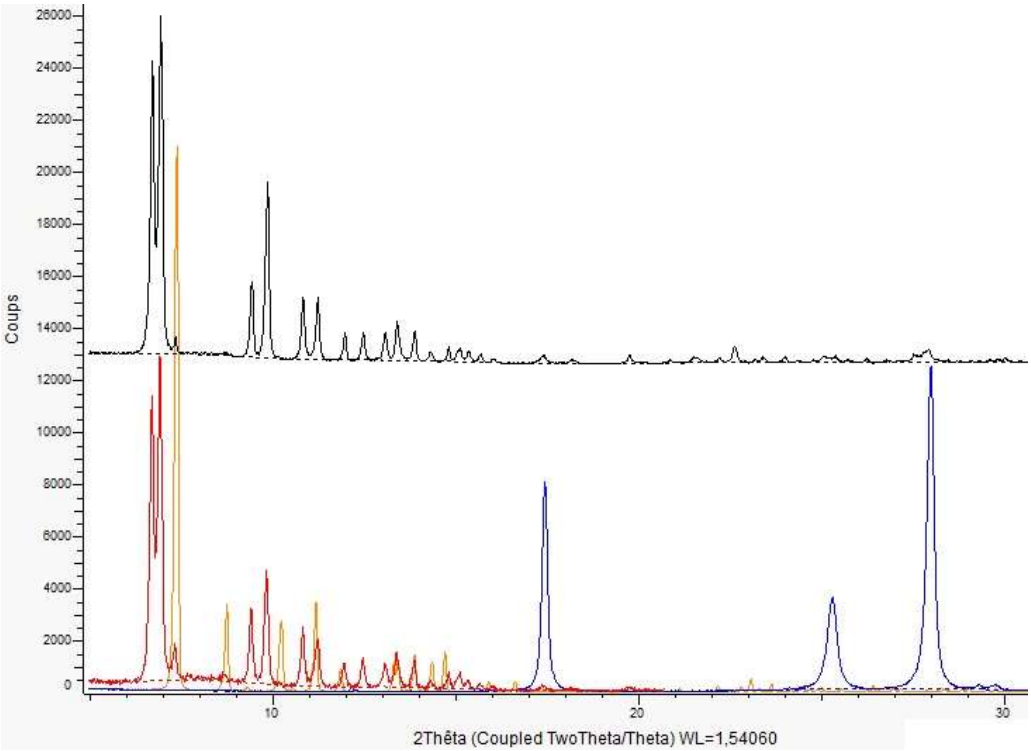


Figure 3.22: Diffractogrammes de la synthèse OCT1 (0,125 g de réactifs dans la jarre) répétée deux fois. Le diffractogramme X de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) est en orange et celui de l'acide téréphtalique broyé OT1 est en bleu.

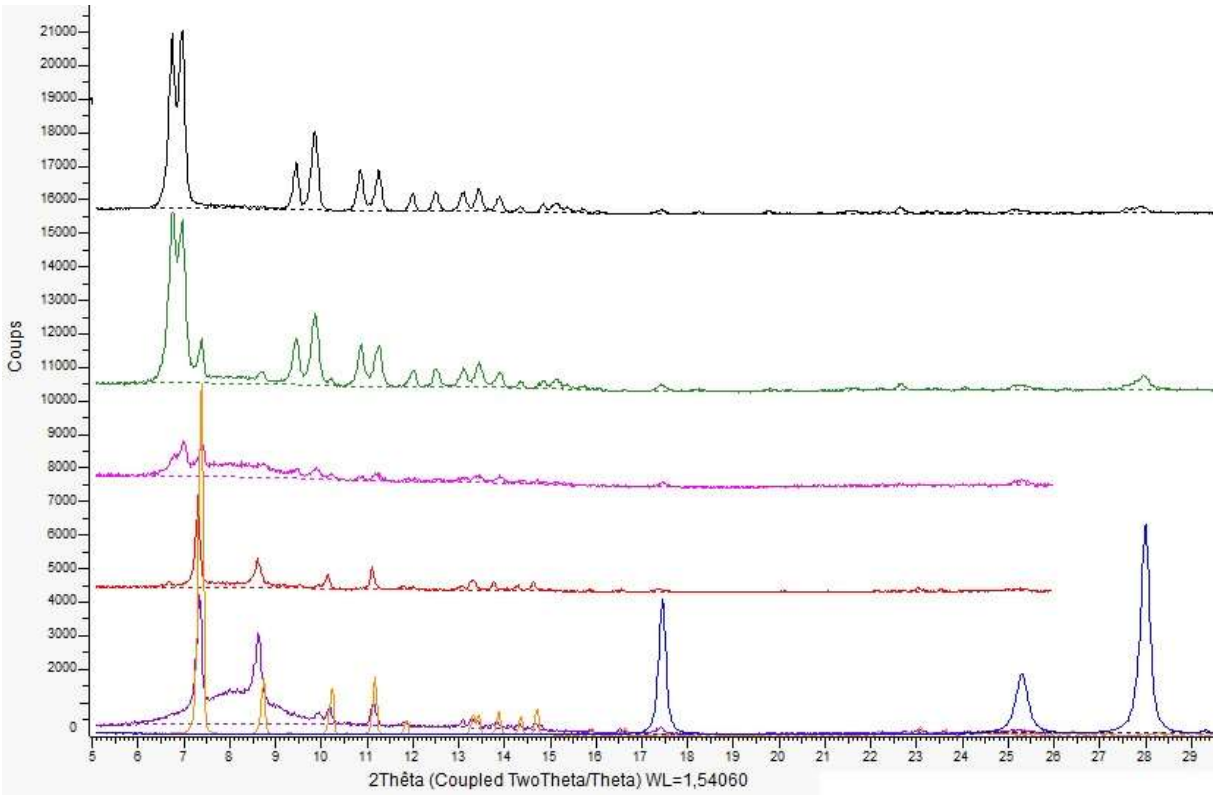


Figure 3.23: Diffractogramme de la synthèse OCT2 (0,325g de réactifs dans la jarre) répétée cinq fois. Le diffractogramme X de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) est en orange et celui de l'acide téréphtalique broyé OT1 est en bleu.

Nous avons vu précédemment pourquoi pour des mêmes conditions de synthèse OCT2, il peut y avoir une réaction complète ou non (figure 3.23). Les synthèses semblent plus reproductibles avec une plus petite quantité de réactifs et un temps de broyage court (figure 3.22). Cela va effectivement de pair avec la probabilité de fuite de l'argon (et son remplacement par de l'air) dans la jarre du broyeur à oscillation qui augmente au cours du temps de broyage. Le manque de répétabilité sur le rendement de synthèse s'explique ainsi par le fait que l'exposition à l'air du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ n'est pas un facteur que nous avons réussi à maitriser complètement (cf. chapitre II-B et annexes de ce manuscrit).

1.2-7. Conclusion

La synthèse par voie mécanochimique permet d'obtenir une nouvelle phase cristallisée. Cependant le rendement de synthèse est un facteur important à maitriser car les raies des réactifs/sous-produits de réaction ne doivent plus apparaitre sur les diffractogrammes des composés synthétisés. En effet, en vue d'une résolution structurale *ab initio* en utilisant les

données de diffraction des rayons X par la poudre, il est important d'isoler la phase afin que les raies associées aux sous-produits de réaction ne parasitent pas les affinements.

Les mécanosynthèses de réaction entre l'acide téréphtalique et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ ne permettent pas le contrôle de tous les paramètres. La connaissance globale des meilleures conditions de broyage nous a permis de trouver les compromis optimaux pour la synthèse de composés les plus purs possibles. Dans les composés les plus purs synthétisés subsistent cependant des impuretés tels que l'acide téréphtalique, $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ ou les deux et une phase amorphe. Le composé ne peut être lavé car les solvants détruisent la structure de la nouvelle phase. Les analyses physico-chimiques et la résolution structurale ont été réalisées sur ces composés. La connaissance des diagrammes des phases secondaires - acide téréphtalique et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ – nous permettra de nous affranchir de leur présence pour la résolution structurale.

1.3- Caractérisations physico-chimiques

Comme nous l'avons vu, les analyses physico-chimiques sont réalisées à partir de produits qui ne sont pas complètement purs. Les diffractions des rayons X nous donnent un indice sur les puretés des produits. Dans cette partie, les résultats des caractérisations physico-chimiques sont associés aux compositions observées à partir des DRX pour chaque échantillon.

1.3.1- Analyses EDS

Les analyses EDS sur des composés issus des réactions mécanochimiques sont réalisées pour vérifier, premièrement, que le pourcentage entre l'élément molybdène et l'élément brome correspond à celui du cœur du motif à cluster $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$. En effet, un rapport constant est le signe de la préservation du cluster. Le second objectif est de doser le fluor. En effet, lorsqu'il y a un remplacement des fluors apicaux, le fluorure d'hydrogène (HF) produit devrait être évaporé (T_{eb}=20°C). Nous nous attendons ainsi à une baisse ou une disparition du taux de fluor dans les échantillons. Cependant nous savons que le fluor est un élément léger, sur lequel le pourcentage obtenu par EDS pour les compositions chimiques est imprécis et peu significatif. Ces analyses sont réalisées afin simplement de savoir si le fluor est présent ou non.

Les analyses EDS ont été réalisées sur les produits de réactions qui ne présentent pas ou très peu l'impureté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (diffractogrammes représentés § 1.2-4. OCT2 en figure 3.10, 3.16, 3.18 et 3.21, OCT1 en figure 3.8, 3.10, 3.15, 3.17 et 3.20, OCT16 en figure 3.15, OCT20 en figure 3.20, OCT4 en figure 3.17). Le tableau 3.4 présente les résultats de ces analyses en fonction de l'échantillon.

Tableau 3.4 : Résultat des analyses EDS selon l'échantillon

Motif à cluster					Composition Mo/Br/F en pourcentage atomique	Ratio Mo/Br	Ratio F/Mo
$[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$					30%/40%/30%	0,75	1
Protocole de synthèse	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)				Composition Mo/Br/F mesurée (EDS) en pourcentage atomique	Ratio Mo/Br mesuré	Ratio F/Mo mesuré
	Nouvelle phase cristallisée	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide téréphtalique			
$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Non	Non	Oui	Non	**32%/41%/27%**	0,78	0,84
OCT2	Oui	Peu	Très peu	Très peu	**34%/40%/26%**	0,85	0,76
OCT1	Oui	Très peu	Très peu	Très peu	**34%/41%/25%**	0,83	0,73
OCT16	Oui	Peu	Très peu	Très peu	**36%/40%/24%**	0,9	0,67
OCT20	Oui	Peu	Non	Très peu	**35%/43%/22%**	0,81	0,63
OCT4	Non	Oui	Non	Très peu	**36%/43%/21%**	0,84	0,58

L'analyse EDS du composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O montre un écart de 3% sur la rapport Mo/Br et de 16% sur le rapport F/Mo en comparaison avec les rapports de pourcentages atomique théorique du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$. Ces écarts montrent l'imprécision sur la mesure, qui est d'autant plus grande que les éléments sont légers. Ainsi, même si une légère variation des taux molybdène, brome et fluor est observées sur les produits de réaction par rapport au composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, celle-ci n'est pas significative au vu de l'imprécision sur la mesure. La seule conclusion à laquelle nous pouvons aboutir ici est que le fluor est toujours présent dans les produits de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique.

1.3-2. Spectres infrarouge

La spectrométrie infrarouge est utilisée pour identifier les liaisons présentes dans la structure de la nouvelle phase obtenue par mécanochimie entre l'acide téréphtalique et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. Les spectres réalisés dans le moyen infrarouge (de 4000 à 400 cm^{-1}) permettent de détecter les déplacements des bandes d'absorption de vibration des liaisons du ligand, et les spectres d'absorption en infrarouges lointains (de 400 à 60 cm^{-1}) permettent l'observation des bandes d'absorption de vibration des liaisons des motifs à clusters.

Les bandes importantes à observer sur les spectres infrarouges des composés qui contiennent la nouvelle phase de réaction mécanochimique entre l'acide téréphtalique et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ sont :

- la bande large de vibration O-H des « dimères d'acide » entre 3100 et 2000 cm^{-1} dont la présence indique l'acide en excès ou une présence de dimères d'acides dans le composé ;
- les bandes de vibration des O-H libres indiquent la présence ou non de protons sur le téréphtalate. Ces O-H, qui sont dits libres, sont non engagés dans une liaison hydrogène avec un autre élément. L'absence de ces bandes peut signifier plusieurs choses : soit les fonctions COO^- du téréphtalate sont déprotonées, soit les fonctions COO^- du téréphtalate sont protonées (COOH) et le proton est engagé dans une liaison hydrogène forte avec un autre élément ;
- les bandes d'élongation C=O et C-O, dont le déplacement signifie qu'il existe une interaction de la fonction COO^- ou COOH avec un autre élément dans le composé ;
- les bandes de vibrations caractéristiques du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ dont l'absence ou le déplacement peut signifier plusieurs choses : soit le motif est présent avec un degré d'oxydation différent, soit les fluors apicaux du motif subissent une interaction forte de la part d'un autre élément, soit les fluors en position apicale du motif à cluster ont été remplacés en partie ou entièrement.

L'échantillon issu de la synthèse OCT1 dont les spectres sont présentés comporte le meilleur compromis que nous avons pu obtenir sur la composition. En effet il contient la nouvelle phase cristalline, très peu de phase amorphe, très peu de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et très peu d'acide téréphtalique (diffractogramme du produit de réaction OCT1 visible en partie 1.4-2. sur les figures 3.8, 3.10, 3.15, 3.17 et 3.20). Le tableau 3.5 résume les phases en présence sur ce composé.

Tableau 3.5 : Composition du produit de réaction mécanochimique analysé par spectroscopie infrarouge

Protocole de synthèse	Temps de broyage	Composition de l'échantillon (d'après DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase cristalline	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide téréphtalique
OCT1	3 min	Oui	Très peu	Très peu	Très peu

a- Spectres moyen-infrarouge

Le spectre infrarouge présenté en figure 3.24 a été réalisé en réflectance sur un dispositif ATR (Brucker FT-IR Vertex 70).

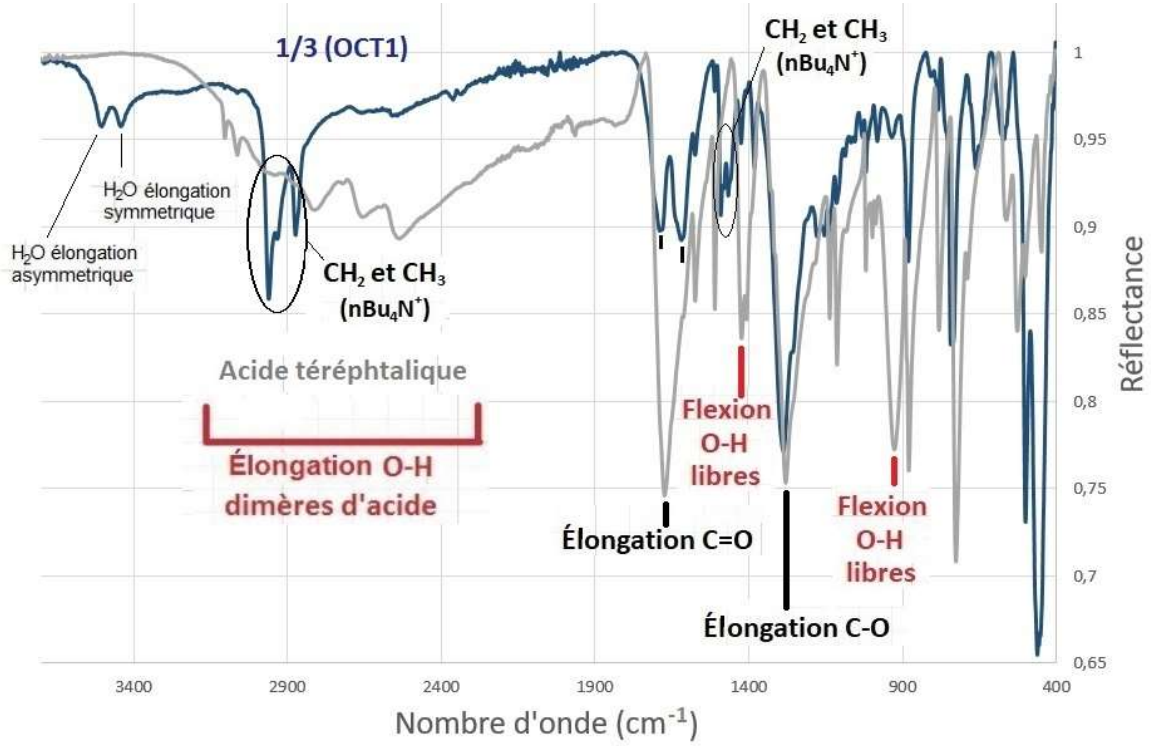


Figure 3.24 : Spectres infrarouge en réflectance entre 4000 et 400 cm^{-1} de l'acide téréphtalique (en gris) et du composé issu de la synthèse OCT1 (en bleu) qui présente un rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/3

Par comparaison entre les spectres mesurés en 'moyen infrarouge' du composé issu de la synthèse OCT1 et de celui de l'acide téréphtalique nous observons :

- une forte diminution de la bande large de vibration des liaisons O-H liés se trouvant entre 3100 et 2000 cm^{-1}. Ceci montre que l'acide téréphtalique a effectivement réagi avec le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et forme un nouveau composé dans lequel il n'y a pas ou peu de dimères d'acide. En effet, l'absorption de faible intensité observée pour cette bande provient de l'acide téréphtalique en excès (cf. tableau 3.5) ;

- que les bandes de vibration H_2O apparaissent, peu intenses, entre 3600 et 3300 cm^{-1}. La mesure en réflectance par le dispositif ATR se fait sans KBr hygroscopique. Cela montre que le produit de réaction lui-même contient des molécules d'eau en petite quantité. Cela peut être dû à la présence de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ en faible quantité dans celui-ci (cf. tableau 3.5) ;

- une forte diminution des bandes de vibrations des liaisons O-H libres. Cela suggère que les acides sont soit liés à un autre élément par liaison hydrogène, soit déprotonés ;

- qu'il reste de l'acide téréphtalique dans le composé en très petite quantité. La bande à 1672 cm^{-1} n'est pourtant pas visible, car elle est recouverte par deux nouvelles bandes d'absorption plus intenses. Ces deux nouvelles bandes de vibration apparaissent à 1686 cm^{-1} et 1618 cm^{-1} (figures 3.24 et 3.25) et sont déplacées par rapport à la bande de vibration C=O de l'acide téréphtalique (1672 cm^{-1}). Lorsque la fonction carboxylate est déprotonée, celle-ci devient symétrique (possède un axe C_2) et les deux bandes de vibration associées sont alors nommées élongation CO asymétrique et CO symétrique [U. Casellato *et al.*, 1978 ; E. G. Palacios *et al.*, 2004]. Ici, les deux bandes d'absorption visibles sont proches de la bande C=O de l'acide en nombres d'onde. Elles sont alors plus susceptibles de correspondre à une élongation CO asymétrique que symétrique, mais pourraient également correspondre à une élongation C=O d'une fonction carboxylique COOH en liaison hydrogène forte avec un autre élément, si le ligand n'est pas déprotoné. La présence de ces deux bandes signifie alors que les fonctions COO^- ou COOH du ligand interagissent selon deux types de liaison et/ou avec plusieurs fonctions chimiques dans le composé ;

- la bande intense présente à 1285 cm^{-1} n'est que très légèrement déplacée par rapport à la bande de vibration C-O de l'acide téréphtalique se situant à 1280 cm^{-1}. Cette bande correspond à une élongation C-O ou une élongation C=O symétrique associée à l'un des deux types de liaison détectés [U. Casellato *et al.*, 1978 ; E.G. Palacios *et al.*, 2004]. Une seconde bande associée au second type de liaison devrait apparaitre, mais celle-ci n'est pas observable. Il est possible qu'elle soit masquée par cette bande visible à 1285 cm^{-1}. Il reste de l'acide téréphtalique dans le composé (tableau 3.5) mais la bande d'élongation C-O associée, peu intense, est également recouverte par la nouvelle bande à 1285 cm^{-1}. La figure 3.25 montre la comparaison des bandes de vibration CO de l'acide téréphtalique et de ce composé.

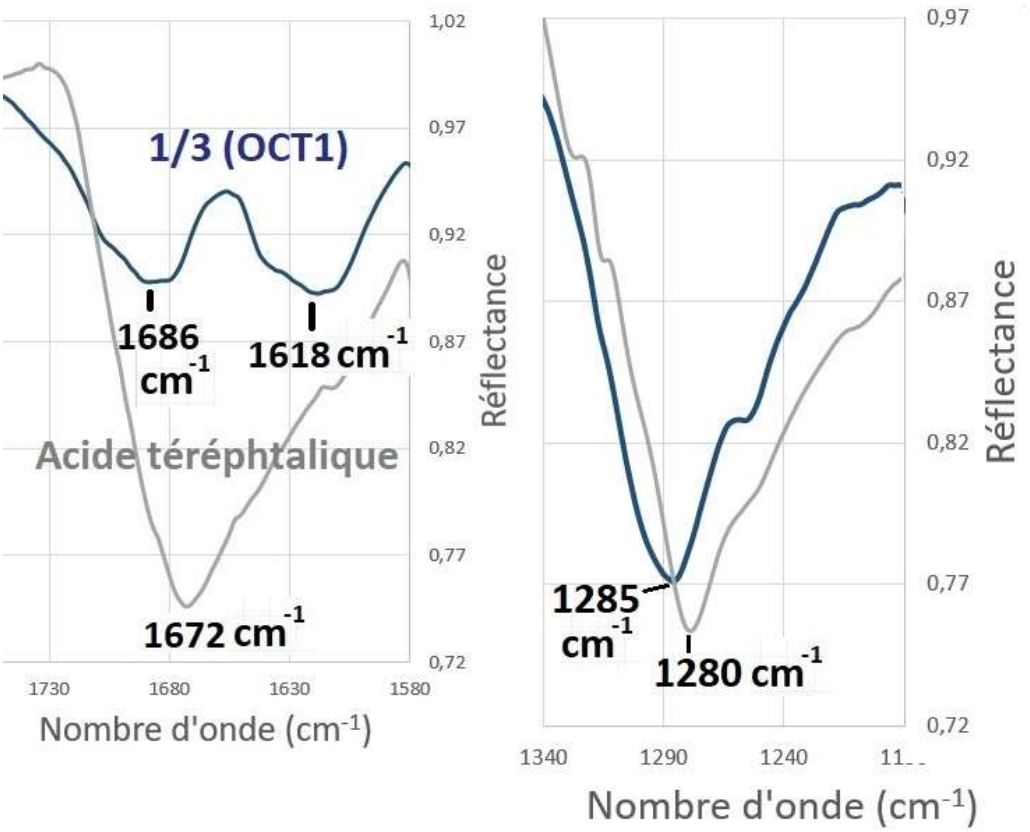


Figure 3.25 : Spectres infrarouge en réflectance entre 1720 et 1580 cm^{-1} et entre 1340 à 1170 cm^{-1} montrant les bandes d'élongation C=O et C-O de l'acide téréphtalique (en gris) et du composé issu de la synthèse OCT1 (en bleu foncé)

Comme évoqué dans le chapitre II, lors de l'attachement de ligands carboxylates R-COO^- au cœur cluster $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$, la bande d'élongation C=O est déplacée de 54 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde par rapport à celle du spectre de l'acide carboxylique correspondant R-COOH [A. Gandubert, 2016]. Des deux bandes de vibration visibles à 1686 et 1618 cm^{-1} sur le spectre infrarouge (figures 3.24 et 3.25), celle qui est la plus susceptible de représenter la vibration asymétrique de la fonction carboxylate attachée au cluster est donc la bande à 1618 cm^{-1}. En effet, celle-ci est déplacée de 54 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde par rapport à la bande de vibration C=O (1672 cm^{-1}) visible sur le spectre de l'acide téréphtalique.

La seconde bande à 1686 cm^{-1}, déplacée de 14 cm^{-1} vers les plus hauts nombres d'onde par rapport à la vibration C=O de l'acide téréphtalique, pourrait alors être associée à plusieurs possibilités d'interaction :

- si la fonction est déprotonée elle correspond à l'élongation asymétrique de COO^- en interaction avec le contre-cation tétrabutylammonium nBu_4N^+ ou des molécules d'eau/ions hydronium ;

- si la fonction n'est pas déprotonée, elle correspond à une élongation C-O de la fonction COOH interagissant par liaison hydrogène avec des fluors.

b- Spectres infrarouges lointains

La figure 3.26 représente les spectres infrarouges en réflectance entre 60 et 700 cm^{-1} de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et du composé issu de la synthèse OCT1. La comparaison de ces deux spectres permet d'évaluer les déplacements de bandes de vibration des liaisons au sein du motif à cluster.

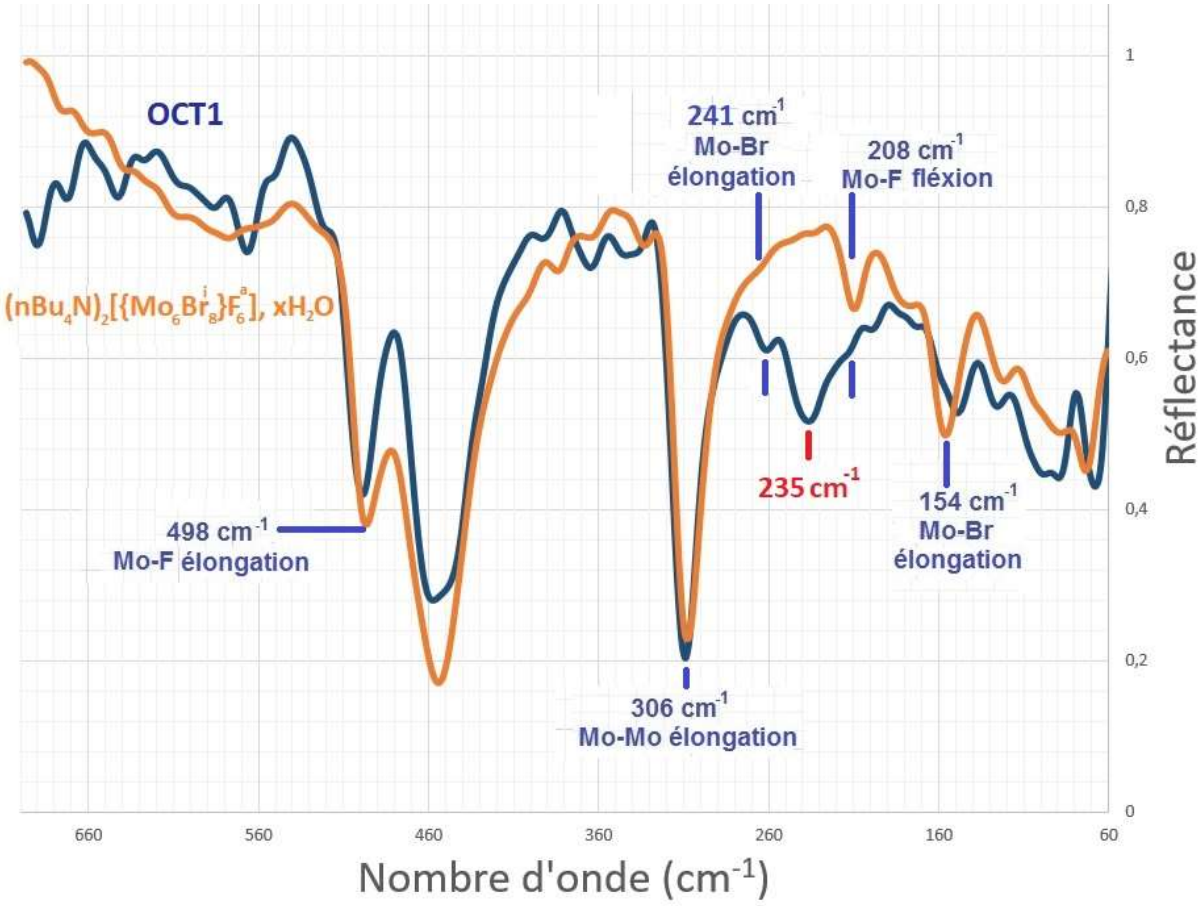


Figure 3.26 : Spectres infrarouges en réflectance entre 60 et 700 cm^{-1} de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O et du composé issu de la synthèse OCT1.

D'après la comparaison de ces spectres :

- les bandes de vibration du cœur du motif $\{Mo_6Br^a_8\}^{4+}$ sont visibles ce qui confirme que le motif est conservé dans le composé synthétisé ;
- la bande d'élongation Mo-F est visible sur le spectre du composé ce qui signifie qu'il reste des fluors sur le motif ;

- la bande de flexion Mo-F apparait, à 208 cm^{-1}, ce qui est en accord avec la conclusion que des fluors sont toujours présents sur le motif. Cependant, une nouvelle bande de vibration à 235 cm^{-1} apparait proche de celle-ci, et plus intense, ce qui montre une modification de vibration des liaisons dans le motif. Ce changement pourrait s'apparenter à un remplacement partiel des fluors dans le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ et/ou à une interaction forte de certains fluors du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec l'hydrogène d'une fonction COOH du téréphtalate non déprotoné. Cette bande caractéristique n'est pas rapportée dans la littérature.

1.3-3. Déplacement de l'émission de photoluminescence

La figure 3.27 représente les spectres d'émission de photoluminescence sous UV (330-380 nm) du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, de l'acide téréphtalique et de l'échantillon issu de la mécanosynthèse. La bande de luminescence de l'acide téréphtalique n'apparait pas sur le spectre du nouveau composé issu de la mécanosynthèse OCT1 car il n'y en a que très peu en excès, et probablement parce que le composé à cluster absorbe dans la gamme de longueur d'onde d'émission de l'acide téréphtalique. Une évolution du profil d'émission est observé (figure 3.27) entre les spectres du composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et ce composé.

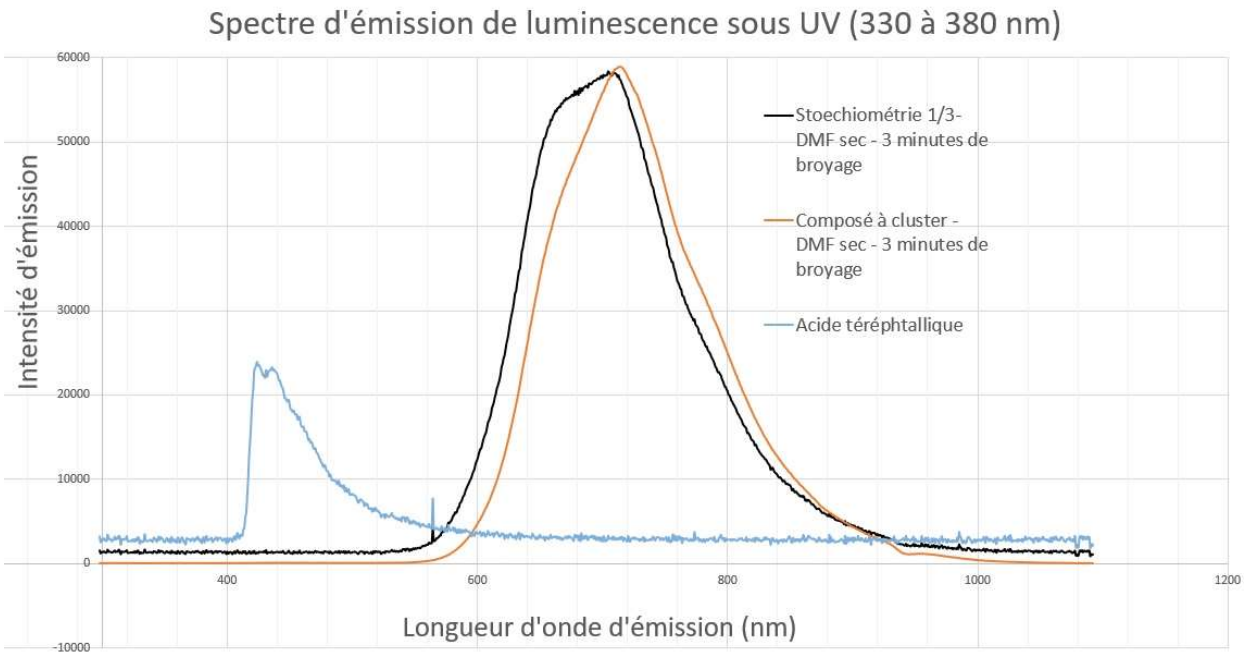


Figure 3.27 : Comparaison des spectres de luminescence de l'échantillon n°1 obtenu selon la synthèse OCT1 représenté en noir, du composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ obtenu par broyage OC1, représenté en orange, et celui de l'acide téréphtalique du commerce, représenté en bleu clair.

Cette évolution du profil d'émission signifie qu'il y a un déplacement des niveaux des orbitales moléculaires, ce qui confirmerait plutôt un remplacement partiel des ligands sur le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$.

1.4- Résolution structurale

1.4-1. Modèle partiel de structure à partir des données de DRX de laboratoire

L'échantillon utilisé pour la résolution de structure à partir des données de diffraction X sur poudre sur un diffractomètre de laboratoire (Brucker D8 Advance) a été synthétisé selon la procédure OCT2. Le tableau 3.6 présente la composition de l'échantillon en phases cristallisées et amorphes d'après son diffractogramme X. Le diffractogramme X utilisé pour la résolution structurale a été mesuré pour λ=1,54056 Å (Cu – $K_{\alpha 1}$) et avec un pas de 0,007°2θ.

Tableau 3.6 : Composition de l'échantillon issu de la synthèse OCT2 dont la DRX sur poudre est utilisé pour la résolution structurale

Protocole de synthèse	Stoechiométrie cluster/ligand	Composition de l'échantillon (d'après DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase cristalline	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide téréphtalique
OCT2	1/3	Oui	Peu	Non	Très peu

a- Affinement de Le Bail :

L'indexation des raies du diagramme de poudre du composé réalisée avec le logiciel Dicvol06 [A. Boultif *et al.*, 2004] conduit à une maille triclinique : a = 13,368(4) Å b = 13,080(3) Å c = 9,303(2) Å α = 78,24(2)°, β = 97,14(3)° γ = 93,90(3)°, V = 1578,63 Å^3, avec les facteurs d'accord M_{20} = 27 et F_{20} = 85 pour 99 raies indexées. Les raies de l'acide téréphtalique ont été prises en compte dans l'affinement des données. L'extraction des composantes individuelles par affinement de Le Bail a été réalisée avec le logiciel Fullprof [T. Roisnel et J. Rodríquez-Carvajal, 2001] (cf. annexes de ce manuscrit). La représentation graphique, avec le logiciel WinPlotR [J. Rodríquez-Carvajal et T. Roisnel, 2004], du résultat de l'affinement de Le Bail est donnée en figure 3.28. Cet affinement est réalisé dans le groupe d'espace *P*-1 jusque 110°2θ et pour 3948 réflexions.

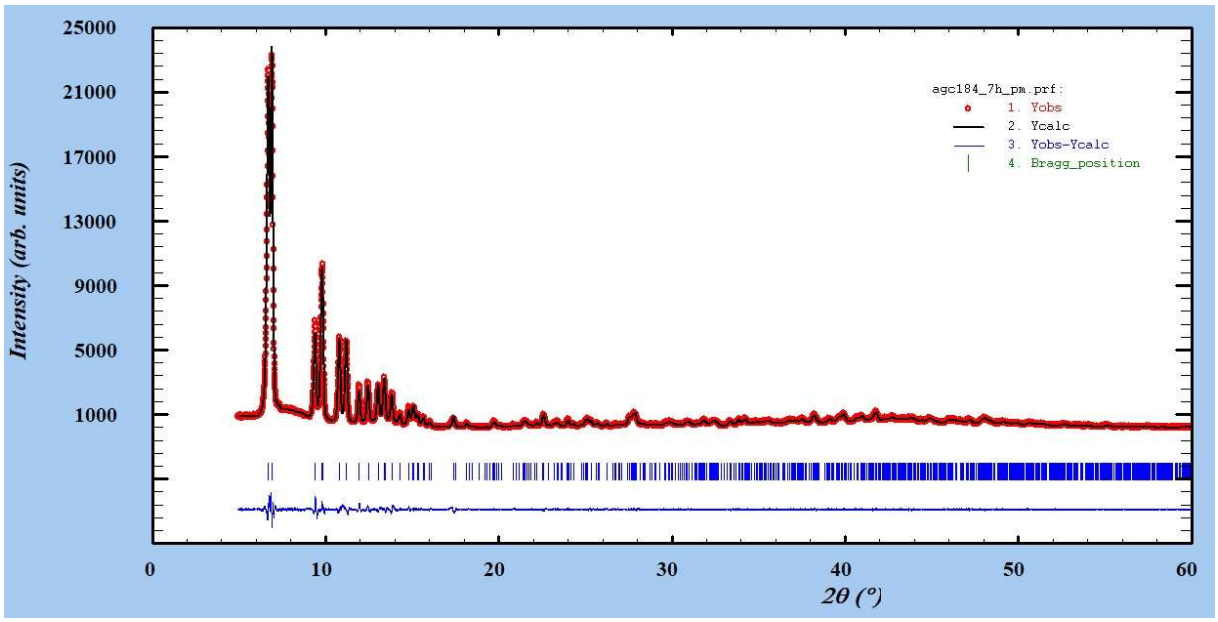


Figure 3.28 : Représentation graphique avec le logiciel WinPlotR du résultat de l'affinement des profils de raie réalisé par la méthode de Le Bail (Fullprof). Le diagramme expérimental Yobs est représenté en rouge, le diagramme calculé Ycalc est représenté en noir, et le tracé de la fonction Yobs-Ycalc est représentée en bleu foncé. Les positions angulaires des raies sont également représentées par des barres verticales en bleu foncé.

Les paramètres affinés sont le zéro du diagramme, les paramètres de maille, les paramètres de la fonction de Caglioti (U, V, W), l'asymétrie, les paramètres de la fonction Pseudo-Voigt et le fond continu. Le récapitulatif de l'affinement est donné en tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Récapitulatif de l'affinement en Le Bail

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; b ; c (Å)	13,3263(5) ; 13,0769(5) ; 9,2917(4)
α ; β ; Υ (°)	78,265(2) ; 97,160(2) ; 93,922(2)
Nombre de réflections	3948
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	48
χ2	1,56
Rp	4,15
Rwp	5,61
Rexp	4,49

b- Résolution structurale par les méthodes directes

Pour cette résolution structurale, nous n'avons pas la connaissance préalable de la composition chimique de la phase cristallisée et du contenu de la maille. Plusieurs compositions ont donc été testées pour les méthodes directes avec le logiciel Expo2009 [A. Altomare *et al.*, 2009] (cf. annexes de ce manuscrit) dans le groupe d'espace *P*-1, jusqu'à voir apparaitre les motifs à cluster. Les octaèdres Mo_6 apparaissent dans les modèles de structure avec les compositions décrites dans le tableau 3.8. Cinq modèles ont ainsi été obtenus.

Tableau 3.8 : Compositions permettant la génération de structures partielles en *P*-1 contenant des octaèdres de molybdène *via* le logiciel Expo2009

	Cœur du motif à cluster $\{Mo_6Br_8\}^{2+}$	Fluors apicaux F^-	nBu_4N^+ $C_{16}H_{36}N^+$	Téréphtalate $C_4H_6O_4^{2-}$	Protons sur le téréphtalate H^+	Nombre de motifs dans la maille z	Données d'entrée Formule brute
Modèle n°1	1	0	2	3	0	1	$Mo_6Br_8N_2O_{12}C_{56}H_{84}$
Modèle n°2	1	0	2	2	0	1	$Mo_6Br_8N_2O_8C_{48}H_{80}$
Modèle n°3	1	0	2	1	0	2	$Mo_{12}Br_{16}N_4O_8C_{80}H_{152}$
Modèle n°4	1	0	2	1	2	2	$Mo_{12}Br_{16}N_4O_8C_{80}H_{156}$
Modèle n°5	1	0	0	0	0	4	$Mo_{24}Br_{32}$

La figure 3.29 présente le modèle partiel n°2.

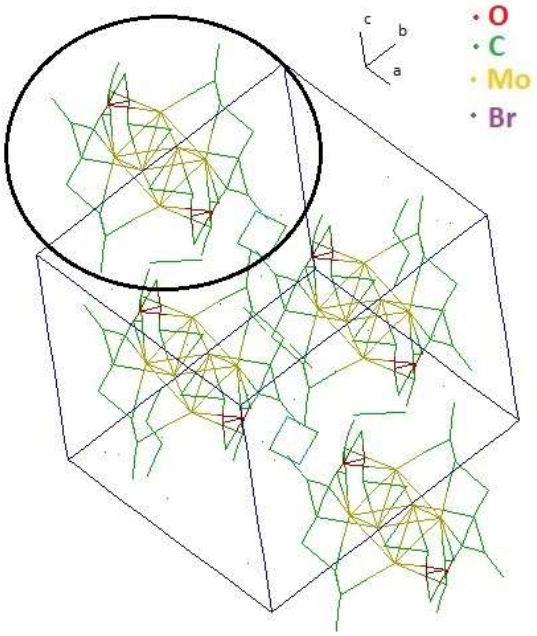


Figure 3.29: Représentation du modèle partiel de structure n°2 obtenu par Expo2009

Les calculs n'ont pas pu aboutir à l'obtention d'un modèle complet. Les données obtenues sont limitées à cause du contraste entre la densité d'électron du motif à cluster comparé aux molécules organiques. Toutefois, sur tous les modèles partiels obtenus, il apparait un cluster Mo_6 par maille, se plaçant au milieu de l'axe *b*. Les atomes de brome, qui ont pourtant une haute densité en électron, ne sont pas placés autour du cluster Mo_6 dans ces modèles. Cependant, des atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène autour du cluster Mo_6 sont placés à des positions équivalentes à celles des atomes de brome du cœur du motif $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$ autours du cluster Mo_6. Sur le modèle partiel de structure n°2 (figure 3.29) tous les atomes de brome sont positionnables autours du cluster à partir de positions d'atomes labellisés comme étant plus légers que le brome par le logiciel Expo2009 (O et C). Ce modèle est donc utilisé pour l'affinement de Rietveld à partir des positions des cœurs de motifs $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$ (après avoir renommé les atomes étiquetés O et C en Br) dans la maille.

c- Affinement du modèle partiel par la méthode de Rietveld

L'affinement de Rietveld a été réalisé à partir modèle partiel de structure n°2 directement obtenu par le logiciel Expo2009 en utilisant les positions des atomes de molybdène ainsi que celles des atomes de carbone et d'oxygène autour du cluster de molybdène, ces derniers étant re-labellisés en atomes de brome. L'affinement du modèle structural partiel par la méthode de Rietveld [H. M. Rietveld, 1967] (cf. annexes de ce manuscrit) jusque 110°2θ a été réalisé en contraignant les longueurs de liaison Mo-Mo et Mo-Br dans le cœur $\{Mo_6Br_8\}$ à 2,620 Å avec un écart-type de 0,008 Å. Ces longueurs de liaison sont celles mesurées à partir de la structure de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ (cf. Chapitre II). Les paramètres affinés, ainsi que les facteurs d'accord de l'affinement sont présentés dans le tableau 3.9. Les positions affinées des atomes de molybdène et de brome sont présentées dans le tableau 3.10.

Tableau 3.9 : Récapitulatif de l'affinement en Rietveld

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; *b* ; *c* (Å)	13,3263(5) ; 13,0769(5) ; 9,2917(4)
α ; β ; ϒ (°)	78,265(2) ; 97,160(2) ; 93,922(2)
Nombre de réflections	4471
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110
Nombre de contraintes sur les distances	24
Nombre de paramètres affinés	22
χ^2	22,5
R_B	30,5
R_F	35,7

Tableau 3.10: Positions affinées des atomes de molybdène et brome

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	2e	0,9049(4)	0,5101(4)	-0,1616(6)	1
Mo2	2e	0,9547(1)	0,3653(4)	0,0693(5)	1
Mo3	2e	1,0952(4)	0,4585(4)	-0,0940(5)	1
Br4	2e	0,9566(5)	0,3974(5)	0,3323(5)	1
Br5	2e	0,8514(4)	0,6925(4)	-0,1407(7)	1
Br6	2e	0,7660(1)	0,4177(4)	0,0021(7)	1
Br7	2e	0,9647(5)	0,3325(4)	-0,1876(6)	1

Les facteurs d'accords sont élevés, ce qui est relatif au fait que les seuls atomes de molybdène et de brome sont placés dans ce modèle. Le modèle avec les positions affinées est représenté sur la figure 3.30.

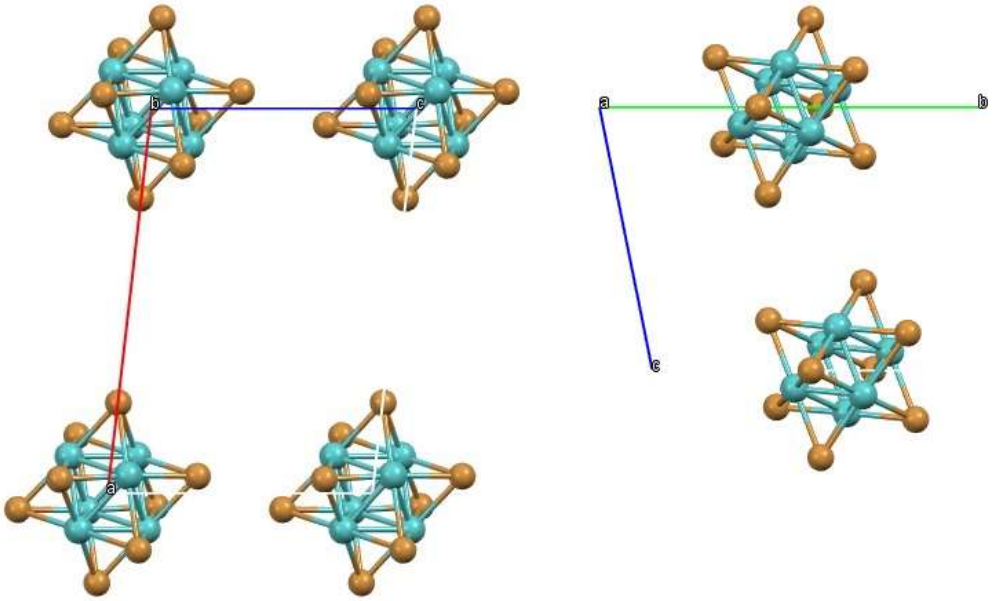


Figure 3.30 : Représentation du modèle de structure partiel avec le logiciel Mercury, avec les positions de $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$ vu en projection selon *b* (à gauche) et en projection selon *a* (à droite). Les atomes de molybdène apparaissent en cyan et les atomes de brome en marron clair.

1.4-2. Modèle partiel de structure à partir des données du synchrotron

Le tétrabutylammonium et les groupements téréphtalates ou acides téréphtaliques diffractent peu en comparaison du motif à cluster et les raies associées se trouvent majoritairement vers les hauts angles de Bragg où le recouvrement des raies est plus important. Les données de laboratoire n'ont ainsi pas permis une résolution structurale complète. Une expérience de diffraction des rayons X avec une plus haute énergie et une meilleure résolution, a été réalisée au synchrotron (cf. annexes de ce manuscrit). L'objectif est de faire ressortir les raies permettant d'obtenir les positions des groupes organiques.

L'échantillon utilisé pour la résolution de structure à partir des données de diffraction X sur poudre au synchrotron a été synthétisé selon la procédure OCT3. Les phases en présence dans cet échantillon sont présentées en tableau 3.11. La mesure a été réalisée pour λ=0,6717 Å et avec un pas de 0,003°2θ.

Tableau 3.11 : Phases en présence dans l'échantillon issu de la synthèse OCT3

Protocole de synthèse	Stoechiométrie cluster/ligand	Composition de l'échantillon (d'après DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase cristalline	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide téréphtalique
OCT3	1/4	Oui	Peu	Très peu	Peu

a- <u>Affinement de Le Bail :</u>

L'indexation des raies du diagramme de poudre de cet échantillon conduit à une maille similaire. Celle-ci est indexée dans le système triclinique : a = 13,473(6) Å b = 13,227(5) Å c = 9,413(5) Å, α = 78,25(5)°, β = 97,09(4)°, γ = 93,94(4)°, V = 1628,19 Å^3, avec les facteurs d'accord M_{20} = 19 F_{20} = 139 pour 113 raies indexées. L'affinement des profils de raies par méthode de Le Bail a été réalisé dans le groupe d'espace *P*-1. Des zones exclues ont été introduites dans l'affinement. Elles correspondent aux zones où de raies de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ sont présentes. L'affinement a été réalisé jusqu'à 75°2θ et pour 19670 réflexions. La représentation graphique, avec le logiciel WinPlotR, du résultat de l'affinement de Le Bail est donnée sur la figure 3.31.

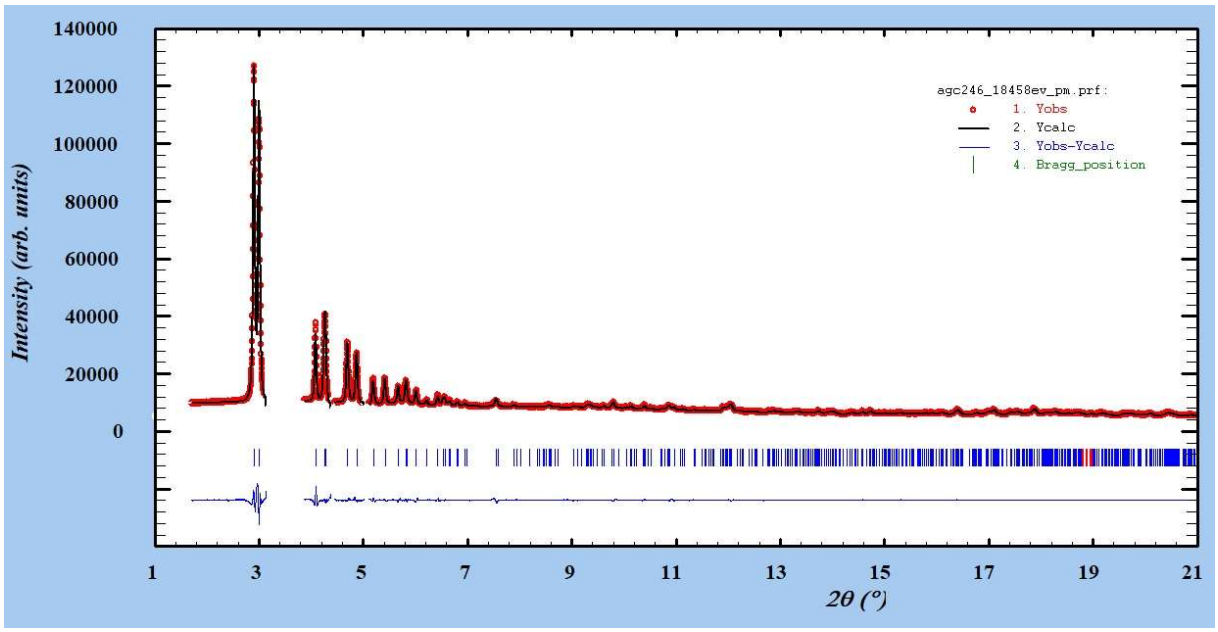


Figure 3.31: Représentation graphique avec le logiciel WinPlotR du résultat de l'affinement des profils de raie réalisée par la méthode de Le Bail (Fullprof). Le diagramme expérimental Yobs est représenté en rouge, le diagramme calculé Ycalc est représenté en noir, et le tracé de la fonction Yobs-Ycalc est représentée en bleu foncé. Les positions angulaires des raies sont également représentées en bleu foncé.

Les paramètres affinés sont le zéro du diagramme, les paramètres de mailles, les paramètres de la fonction de Caglioti (U,V,W), les paramètres de la fonction Pseudo-Voigt et le fond continu. Le récapitulatif de l'affinement est présentés dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : Récapitulatif de l'affinement en Le Bail

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; b ; c (Å)	13.3418(5) ; 13.0909(4) ; 9.3020(3)
α ; β ; ϒ (°)	78.253(2) ; 97.133(3) ; 93.985(2)
Nombre de réflections	19670
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	2-75
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	42
χ2	2,91
Rp	9,73
Rwp	10,40
Rexp	6,09

Avec ce jeu de données, du fait des impuretés dans l'échantillon, l'affinement par la méthode de Le Bail se trouve être moins bon qu'avec les données obtenues en laboratoire.

b- Résolution par les méthodes directes

Contrairement à la solution obtenue à partir des données de laboratoire, les octaèdres de molybdène correspondant au cluster Mo_6 sont apparus pour des compositions plus variées. Les résultats selon la composition sont exposés dans le tableau 3.13.

Tableau 3.13 : Compositions testées en *P*-1 permettant la génération de structures partielles contenant des octaèdres de molybdène, *via* le logiciel Expo2009

	Données d'entrées						
	Cœur du motif à cluster $\{Mo_6Br_8\}^{2+}$	Fluors apicaux F^-	nBu_4N^+ $C_{16}H_{36}N^+$	Téréphtalate $C_4H_6O_4^{2-}$	Nombre de motifs dans la maille z	Formule brute	Résultat
Modèle n°1	1	0	0	0	1	Mo_6Br_8	Fragments de motifs sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°2	1	0	0	0	2	$Mo_{12}Br_{16}$	Fragments de motifs sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°3	1	0	0	0	3	$Mo_{18}Br_{24}$	Fragments de motifs sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°4	1	0	0	0	4	$Mo_{24}Br_{32}$	Fragments de motifs sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°5	1	3	0	0	1	$Mo_6Br_8F_3O_3$	Motifs complets sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°6	1	4	0	0	4	$Mo_{24}Br_{32}F_{16}O_8$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°7	1	4	1	1/2	2	$Mo_{12}Br_{16}F_8O_4N_2C_{40}$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°9	1	4	2	1/2	1	$Mo_6Br_8F_4O_2N_2C_{36}$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe a
Modèle n°10	1	4	2	1	1	$Mo_6Br_8F_4O_4N_2C_{40}$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe a
Modèle n°11	1	4	2	2	1	$Mo_6Br_8F_4O_8N_2C_{48}$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe c
Modèle n°12	1	4	2	3	1	$Mo_6Br_8F_4O_{12}N_2C_{56}$	Octaèdre au milieu de la maille
Modèle n°13	1	4	2	1	2	$Mo_{12}Br_{16}F_8O_8N_4C_{96}$	Octaèdres au centre de la face ac
Modèle n°14	1	4	2	2	2	$Mo_{12}Br_{16}F_8O_{16}N_4C_{112}$	Octaèdre au milieu de la maille
Modèle n°15	1	4	2	3	2	$Mo_{12}Br_{16}F_8O_{24}N_4C_{128}$	Octaèdres sur 1/2 de l'axe c

La figure 3.32 présente le modèle partiel de structure n°1 où les motifs $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ complets apparaissent.

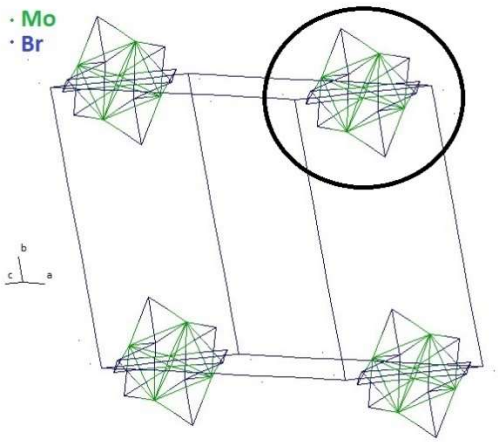


Figure 3.32: Représentation du modèle partiel de structure n°5 obtenu à l'aide d'Expo 2009. Le motif $\{Mo_6Br_8\}^{4+}$ apparait entièrement.

Les positions des clusters se retrouvent sur les axes *c* ou *a*, sur le centre de la face (*ac*) ou bien au centre de la maille selon les données d'entrées. Ces positions sont en réalité les mêmes, l'origine de la maille étant différemment placée selon les représentations. Elles correspondent également aux positions trouvées par résolution à partir des données de laboratoire.

De même qu'à partir des données de laboratoire, les calculs n'ont pu aboutir à l'obtention d'un modèle complet. Dans les modèles où la composition comprend les éléments des molécules organiques, les atomes de carbone et d'azote apparaissent mais ils ne forment pas les molécules de tétrabutylammonium ou de téréphtalate.

c- Affinement du modèle par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé à partir du modèle partiel de structure n°5, en utilisant les positions des atomes de molybdène et de brome directement obtenues par le logiciel Expo2009 et replacées en effectuant une translation selon ½ de l'axe *b* par rapport au modèle affiné à partir des données de laboratoire. Les longueurs des liaisons au sein du motif à cluster ont également été contraintes pour réaliser l'affinement des positions. L'affinement est réalisé dans le groupe d'espace *P*-1 jusque 75°2θ. Les paramètres affinés sont le facteur d'échelle et les positions des atomes. Le récapitulatif de l'affinement est donné dans le tableau 3.14. Les postions affinées des atomes de molybdène et de brome sont présenté dans le tableau 3.15.

Tableau 3.14 : Récapitulatif de l'affinement en Rietveld

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; *b* ; *c* (Å)	13.3418(5) ; 13.0909(4) ; 9.3020(3)
α ; β ; Υ (°)	78.253(2) ; 97.133(3) ; 93.985(2)
Nombre de réflections	23228
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	2-75
Nombre de contraintes sur les distances	26
Nombre de paramètres affinés	22
χ^2	46,9
R_B	37,5
R_F	75,2

Tableau 3.15 : Positions affinées des atomes de molybdène et brome

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	2e	0,8999(3)	0,5113(3)	-0,1610(5)	1
Mo2	2e	0,9550(1)	0,3656(4)	0,0711(5)	1
Mo3	2e	1,0914(4)	0,4534(4)	-0,1041(5)	1
Br4	2e	0,9645(5)	0,4022(5)	0,3338(5)	1
Br5	2e	0,8593(4)	0,6954(4)	-0,1246(7)	1
Br6	2e	0,7675(1)	0,4235(4)	0,0155(7)	1
Br7	2e	0,9475(5)	0,3273(4)	-0,1902(6)	1

Les facteurs d'accord sont moins bons que pour l'affinement réalisé à partir des données de diffraction X de laboratoire. La baisse de la qualité des affinements par rapport aux données laboratoire est seulement liée à la qualité de l'échantillon, puisque les résultats de résolution structurale obtenus à partir des données de laboratoire ou du synchrotron sont très similaires.

1.4-3. Analyses des distances interatomiques et placements possibles du ligand téréphtalates dans les modèles affinés

Dans les modèles obtenus nous avons positionné manuellement des atomes d'oxygène autours des clusters. Un affinement stable des positions des atomes d'oxygène avec une contrainte de distance de liaison Mo-O n'a cependant été possible qu'avec les données de laboratoire. Le tableau 3.16 présente le récapitulatif du nouvel affinement de Rietveld et le tableau 3.17 présente les nouvelles positions des atomes de molybdène, de brome et d'oxygène après affinement. La contrainte de distance de la liaison Mo-O est ici choisie à 2,250 Å avec un écart-type de 0,008 Å. En effet, la longueur de la liaison Mo-O peut s'étendre de 1,7 à 2,6 Å selon les composés [J. C. Bart *et al.*, 1979 ; F.D. Hardcastle *et al.*, 1990]. Celle-ci est par exemple de 2,109 Å dans le composé à cluster $(H_3O)_2[\{Mo_6Br^i_8\}(OH)^a_4(H_2O)^a_2],12H_2O$ [Gilles Daigre *et al.*, 2018].

Les distances entre les atomes d'oxygène de motifs adjacents sont ensuite mesurées pour savoir si le téréphtalate peut être placé de façon à lier les motifs à cluster. Pour rappel, la distance oxygène-oxygène maximale est de 7,3 Å entre les 2 atomes d'oxygène des fonctions carboxylates dans la molécule de téréphtalate. La figure 3.33 présente la distance correspondante entre deux atomes d'oxygène de motifs adjacents dans le modèle obtenu à partir des données de laboratoire. Cette distance de 7,130 Å est donc compatible avec la présence de ligands téréphtalates pontant des cœurs à clusters $\{Mo_6Br^i_8\}$.

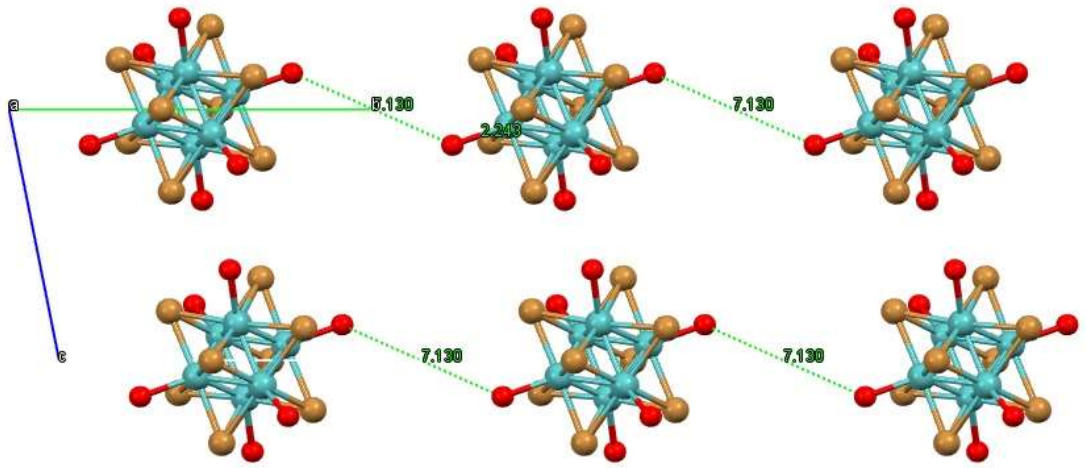


Figure 3.33 : Représentation du modèle affiné avec des atomes d'oxygène en position apicale du motif, en projection le long de *a*. Les atomes de molybdène apparaissent en cyan, les atomes de brome en marron clair, et les atomes d'oxygène en rouge.

Tableau 3.16 : Paramètres affinés et facteurs d'accord en Rietveld

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; *b* ; *c* (Å)	13,3263(5) ; 13,0769(5) ; 9,2917(4)
α ; β ; ϒ (°)	78,265(2) ; 97,160(2) ; 93,922(2)
Nombre de réflections	4739
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110
Nombre de contraintes sur les distances	39
Nombre de paramètres affinés	31
χ^2	23
R_B	31,2
R_F	33,9

Tableau 3.17 : Positions affinées des atomes de molybdène, brome et oxygène selon cet affinement

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	2e	0,9127(3)	0,5097(3)	-0,1479(4)	1
Mo2	2e	0,9547(1)	0,3687(3)	0,0633(5)	1
Mo3	2e	1,0932(3)	0,4554(4)	-0,0979(5)	1
Br4	2e	0,9573(3)	0,4010(4)	0,3273(5)	1
Br5	2e	0,8559(3)	0,6913(3)	-0,1288(5)	1
Br6	2e	0,7653(1)	0,4197(3)	0,0005(5)	1
Br7	2e	0,9559(3)	0,3295(4)	-0,1963(5)	1
O8	2e	0,9036(5)	0,2020(4)	0,1430(8)	1
O9	2e	0,7921(5)	0,5200(6)	-0,3618(6)	1
O10	2e	1,2068(5)	0,4001(6)	-0,2212(8)	1

Selon le modèle déterminé, la distance O-O la plus probable sur laquelle pourrait se placer le téréphtalate est de 7,13 Å. Ce placement forme des chaines clusters/téréphtalate en

zigzag le long de l'axe *b*. La distance Mo-O de liaison du molybdène à l'oxygène du téréphtalate potentiel apparait être de 2,24 Å sur le modèle affiné avec les atomes d'oxygène.

Le modèle est à nouveau affiné avec des atomes de fluor sur les positions apicales qui ne sont pas susceptibles de porter les oxygènes du téréphtalate. Les distances des liaisons Mo-F sont ici contraintes à 1,990 Å avec un écart-type de 0.008 Å. Ce sont en effet les longueurs de Mo-F dans la structure de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$. Le tableau 3.18 présente les paramètres affinés et les facteurs d'accord et le tableau 3.19 donne la position des atomes selon cet affinement.

Tableau 3.18 : Paramètres affinés et facteurs d'accord en Rietveld

Groupe d'espace	*P*-1 (n°2)
a ; *b* ; *c* (Å)	13,3263(5) ; 13,0769(5) ; 9,2917(4)
α ; β ; ϒ (°)	78,265(2) ; 97,160(2) ; 93,922(2)
Nombre de réflections	4739
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110
Nombre de contraintes sur les distances	39
Nombre de paramètres affinés	31
χ^2	23
R_B	30,8
R_F	32,9

Tableau 3.19 : Positions affinées des atomes de molybdène, brome, fluor et oxygène

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	2e	0,9092(3)	0,5107(4)	-0,1538(4)	1
Mo2	2e	0,9560(1)	0,3723(3)	0,0626(5)	1
Mo3	2e	1,0931(3)	0,4542(4)	-0,0988(5)	1
Br4	2e	0,9576(4)	0,4027(4)	0,3272(5)	1
Br5	2e	0,8566(3)	0,6914(3)	-0,1293(5)	1
Br6	2e	0,7664(1)	0,4226(3)	-0,0007(5)	1
Br7	2e	0,9553(3)	0,3310(3)	-0,1970(5)	1
O8	2e	0,9022(5)	0,2049(4)	0,1422(8)	1
F9	2e	0,8151(4)	0,5195(5)	-0,3223(6)	1
F10	2e	1,1829(5)	0,4105(5)	-0,1930(7)	1

Selon le nouveau modèle affiné, les distances entre les atomes d'oxygène en position apical des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4O^a_2]^{2-}$ est de 7,2 Å et la longueur de liaison Mo-O est de 2,26 Å, ce qui correspond à des distances attendues dans le cas où le téréphtalate lie effectivement les clusters. Il est ainsi probable que les téréphtalates forment des chaines avec les motifs à

cluster dans la phase obtenue. La figure 3.34 montre le placement des téréphtalates sur les motifs à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4O^a_2]^{2-}$.

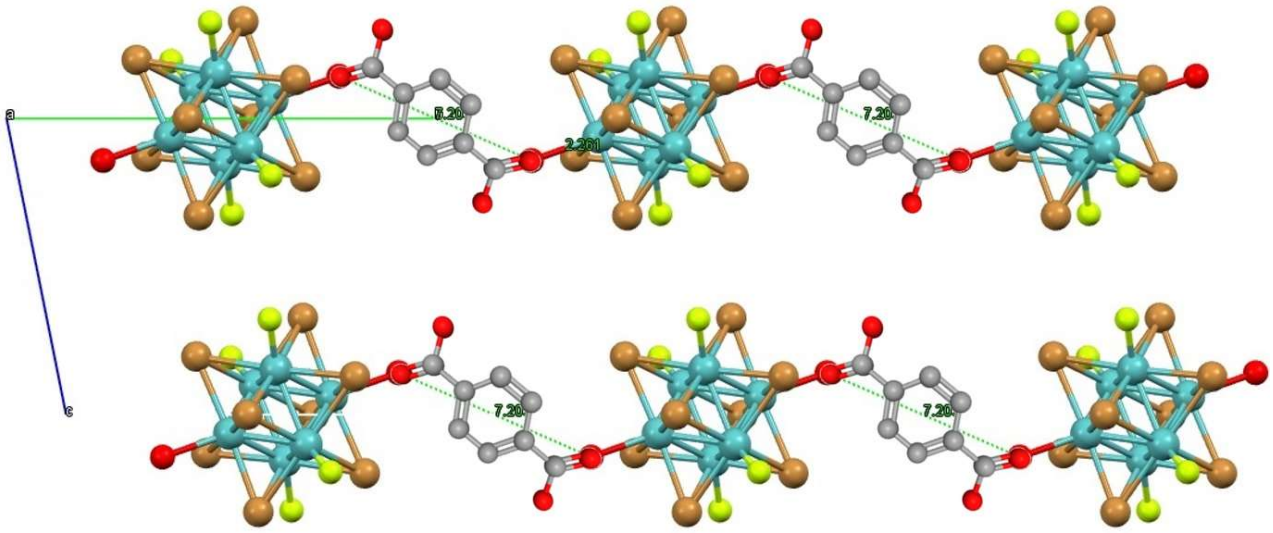


Figure 3.34 : Représentation du modèle proposé en projection le long de *a*. Les atomes de molybdène apparaissent en cyan, les atomes de brome en marron clair, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de fluor, en jaune et les atomes de carbone en gris.

1.4-4. Conclusion

Les mesures par diffraction des rayons X par la poudre et la résolution structurale *ab initio* ont permis d'obtenir une maille [a = 13,473(6) Å, b = 13,227(5) Å, c = 9,413(5) Å, α = 78,25(5)°, β = 97,09(4)°, γ = 93,94(4)°, V = 1628,19 Å^3], dans le groupe d'espace *P*-1 ainsi que les positions des motifs à clusters $\{Mo_6Br^i_8\}$. Les positions des molécules organiques (ligand et tétrabutylammonium) n'ont cependant pas pu être obtenues par ce biais.

Les mesures effectuées (EDS, spectroscopie infrarouge, spectroscopie de luminescence) indiquent le probable remplacement partiel des fluors en position apical du motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ lors de sa réaction en mécanochimie avec l'acide téréphtalique. Le croisement de ces informations avec les distances dans le modèle partiel de structure obtenu pour la phase cristallisée, laisserait apparaitre le positionnement des téréphtalates. Un polymère de coordination de structure unidimensionnelle avec des chaînes entre les téréphtalates et des cœurs à clusters $\{Mo_6Br^i_8\}$, et de formule développée $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4(C_{10}H_8O_4)^{a\text{-}a}{}_{2/2}]$, est alors probable. Le motif à cluster étant toujours chargé négativement, les contre-cations tétrabutylammonium sont probablement toujours présents dans la structure. D'après les conclusions tirées de l'analyse des spectres infrarouges des composés, les ligands téréphtalates/téréphtaliques interagissent également avec d'autres molécules ou bien avec un

motif à cluster. Cela indique que d'autres ligands téréphtalate/ acide téréphtalique seraient présents entre les chaines et en interaction avec le contre-cation tétrabutylammonium, des atomes de fluor du motif à cluster, ou des molécules d'eau. En prenant en compte le volume de la maille (1571,48 $Å^3$), sachant que le nombre de motifs par maille Z est de 1 et en considérant le motif à cluster comme une sphère (volume ≈ 350 $Å^3$), le tétrabutylammonium (volume ≈ 300 $Å^3$) et les groupes téréphtalate/téréphtalique comme des parallélépipèdes rectangle (volume (téréphtalate dans la chaine) ≈ 60 $Å^3$), le volume de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4(C_{10}H_8O_4)^{a-a}_{2/2}]$ calculé est de 1010 $Å^3$. En faisant l'hypothèse d'un taux de vide autour de 30% (correspondant en moyenne aux taux de vide calculés à partir des structures des composés $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2H_2O$), le volume occupé par $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4](C_{10}H_8O_4)^{a-a}_{2/2}$ dans la maille est d'environ 1450 $Å^3$, ce qui laisse un volume vacant pour une molécule d'acide téréphtalique, de téréphtalate ou de téréphatalate-1H au maximum (volume (acide téréphtalique) ≈ 100 $Å^3$; volume (1H-téréphtalate) ≈ 80 $Å^3$, volume (téréphtalate) ≈ 70 $Å^3$). Etant donné que la formule du composé doit être électriquement neutre, une molécule d'acide téréphtalique peut y être ajouté. Les molécules d'acide téréphtalique pourraient en effet se placer entre les chaînes et interagir avec les atomes de fluor des motifs $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4(C_5H_4O_2)^{a-a}_{2/2}]$. La formule complète serait donc $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4\ (C_5H_4O_2)^{a-a}_{2/2}],C_{10}H_{10}O_4$.

2- Résultats des synthèses issues de la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique

2.1- Synthèses par voie solvothermale

Comme dans la partie précédente pour la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, différentes conditions de synthèses solvothermales se différenciant par les stœchiométries, les natures de solvants, les températures, les temps de synthèses ou les concentrations utilisées ont été appliquées avec l'ajout ou non d'un additif. Les choix des paramètres de synthèses que nous avons utilisés sont résumés ci-dessous.

2.1-1. Choix des paramètres de synthèse

a- Choix des rapports stœchiométriques

Les rapports stœchiométriques entre le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique qui ont été utilisés sont 1/3 et 1/6.

b- Choix de la nature du solvant

Les solvants qui ont été utilisés sont les mêmes que ceux utilisés lors des réactions entre le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, soit le DMF anhydre et l'éthanol absolu.

c- Choix de la température de synthèse

Les températures de synthèse expérimentées sont 80°C, 100°C et 150°C avec les deux solvants, DMF anhydre et éthanol absolu. Le choix de ces températures de 80°C et 150°C a été argumenté dans la partie 1.1 de ce chapitre. La température intermédiaire de 100°C a également été expérimentée car nous avons observé des changements de coloration probablement dus à un changement du degré d'oxydation du cluster dès cette température.

d- Choix du temps de réaction

Les temps appliqués ont été les mêmes que pour les réactions entre le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique.

e- Choix des additifs

Les additifs expérimentés sont l'acide acétique, l'hydroxyde de sodium, et la di-éthylène triamine. Comme l'acide acétique, la di-ethylène triamine aura pour rôle de former un intermédiaire réactionnel en se coordinant au cluster. Nous savons également qu'elle peut réagir avec l'acide fumarique en formant un amide. Ainsi elle pourra servir de double intermédiaire.

f- Choix des concentrations

Pour chaque synthèse, deux concentrations ont été expérimentées en faisant varier le volume de réactifs à l'intérieur du réacteur solvothemal.

2.1-2. Résultats des synthèses

Comme nous en avons discuté dans la partie 1.1 de ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement aux précipités formés au cours des réactions solvothermales. Les aspects des précipités obtenus sont résumés dans le tableau 3.20.

Tableau 3.20 : Aspect des précipités obtenus lors des réactions solvothermales entre le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique.

	Précipité							
Solvant	DMF anhydre				Ethanol absolu			
Additif	Aucun additif	Acide acétique	Diethylène triamine	Hydroxyde de sodium NaOH	Aucun additif	Acide acétique	Diethylène triamine	Hydroxyde de sodium NaOH
Avant chauffage	Pas de précipité	Pas de précipité	Poudre blanche	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Poudre blanche	Pas de précipité
80°C	Pâte orange	Pas de précipité	Solide rouge foncé	Pâte jaune	Poudre jaune clair	Pas de précipité	Poudre rouge foncé	Poudre jaune + fumarate de disodium
100°C	Pâte noire	Pâte marron	Solide noir	/	Poudre	Poudre jaune orangé	Solide noir	/
150°C	Pâte noire	/	/	Solide noir	Poudre	/	/	Poudre kaki + fumarate de disodium

Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour les réactions entre le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X des produits de réaction ne se sont pas avérés exploitables et les synthèses avec le solvant DMF anhydre produisent des produits de réaction de couleur marron/noir, ce qui dénote d'une certaine dégradation et ceci dès 100°C.

2.2- Synthèses par voie mécanochimique

De même que pour les réactions entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, la voie de synthèse mécanochimique a été employée afin d'obtenir un produit cristallisé correspondant à la réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique. La suite du travail mené a eu pour objectif de chercher à connaitre la structure de la/des nouvelle(s) phase(s) obtenue(s). Comme argumenté dans la partie 1.2 de ce chapitre, l'obtention d'échantillons les mieux cristallisés et les plus purs possibles est nécessaire pour permettre la résolution structurale. Ainsi les conditions expérimentales ont été optimisées afin d'obtenir les produits de réaction les plus purs possibles.

Le tableau 3.21 indique les paramètres des mécanosynthèses de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique. Les résultats des caractérisations par diffraction des rayons X par la poudre des produits de réaction en fonction des synthèses sont présentés au cours de cette partie.

Tableau 3.21 : Paramètres des synthèses mécanochimiques et références associés à chaque synthèse. Les références des synthèses sont constituées des lettres O pour « oscillations », P pour « planétaire », C pour « cluster » et F pour « fumarique ». Les lignes en couleur orange montrent les synthèses qui ont permis d'obtenir les produits de réaction les mieux cristallisés.

	Stœchiométrie cluster/ligand	Masse de réactifs dans la jarre	Solvant	Quantité de solvant	Broyeur utilisé	Temps de broyage	Référence de la synthèse
Tests broyage réactifs	Acide fumarique seul	0,2g	DMF anhydre	8 gouttes	Oscillation	6 minutes	OF1
Synthèses avec différents volumes de DMF	1/4	0,25g	Sans solvant	/	Oscillation	10 minutes	OCF3
	1/4	0,25g	DMF anhydre	8 gouttes	Oscillation	10 minutes	OCF4
	1/2	0,225	DMF anhydre	9 gouttes	Oscillation	10 minutes	OCF5
Synthèses avec différentes stœchiométries	1/2	0,169	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillation	3 minutes	OCF6
	1/3	0,119	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillation	3 minutes	OCF7
	1/1,5	0,219	DMF anhydre	8 gouttes	Oscillation	6 minutes	OCF8
	1/2	0,169	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillation	6 minutes	OCF9
Synthèses avec différents temps de broyage	1/0,7	0,235	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillation	6 minutes	OCF13
Synthéses conduisant aux échantillons les mieux cristallisés	1/2	0,225	DMF anhydre	5 gouttes	Oscillation	10 minutes	OCF1
	1/0,7	0,235	DMF anhydre	4 gouttes	Oscillation	3 minutes	OCF2

2.2-1. Tests préliminaires

a- Broyage du précurseur acide fumarique

L'acide fumarique a été broyé avec quelques gouttes de solvants pendant six minutes (OF1 cf. tableau 3.23). Le diffractogramme des rayons X par la poudre du produit obtenu est présenté sur la figure 3.35.

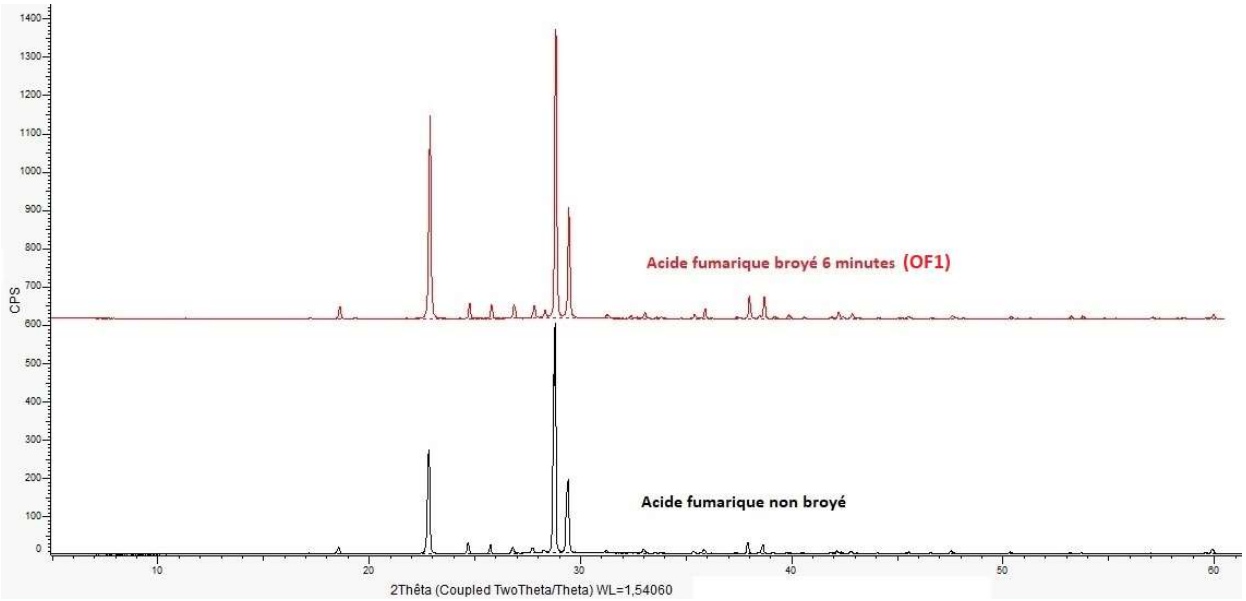


Figure 3.35 : Diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (en rouge) comparé au diffractogramme de l'acide fumarique non broyé (en noir).

Pour six minutes de broyage avec six gouttes de DMF, le diffractogramme de l'acide fumarique présente le même diffractogramme X que l'acide fumarique non broyé. Ainsi, pour moins de 6 minutes de broyage, l'acide fumarique n'évolue pas.

b- Réactivité mécanochimique entre le tétrabutylammonium et l'acide fumarique

Lors de la mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique, il y a possibilité de former une phase par réaction de l'acide fumarique avec le contre cation tétrabutylammonium plutôt qu'avec le motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$. Aussi, du fluorure de tétrabutylammonium $(nBu_4N)F,3H_2O$ a été broyé avec l'acide téréphtalique, sans les précautions accordées au composé à cluster (préparation réalisée sous air). Les paramètres de synthèse sont consignés dans le tableau 3.22.

Tableau 3.22 : Paramètres des synthèses mécanochimiques pour la réaction entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique. Les lettres utilisées dans les références des synthèses sont O pour « oscillations », Sf pour «sel de fluorure» et F pour « fumarique ».

Stœchiométrie $(nBu_4N)F$, $3H_2O$/ligand	Masse de réactifs dans la jarre	Solvant	Quantité de solvant	Broyeur utilisé	Temps de broyage	Référence de la synthèse
2/3	1,034g	Aucun	/	Oscillation	20 minutes	OSfF1
1/2	0,903g	Aucun	/	Oscillation	20 minutes	OSfF2
OSfF2 recristallisé dans de l'éthanol technique						OSfF2c

i- Résultats des expériences de diffraction des rayons X par les poudres

Les résultats des expériences de diffraction des rayons X par les poudres obtenus sont représentés sur la figure 3.36.

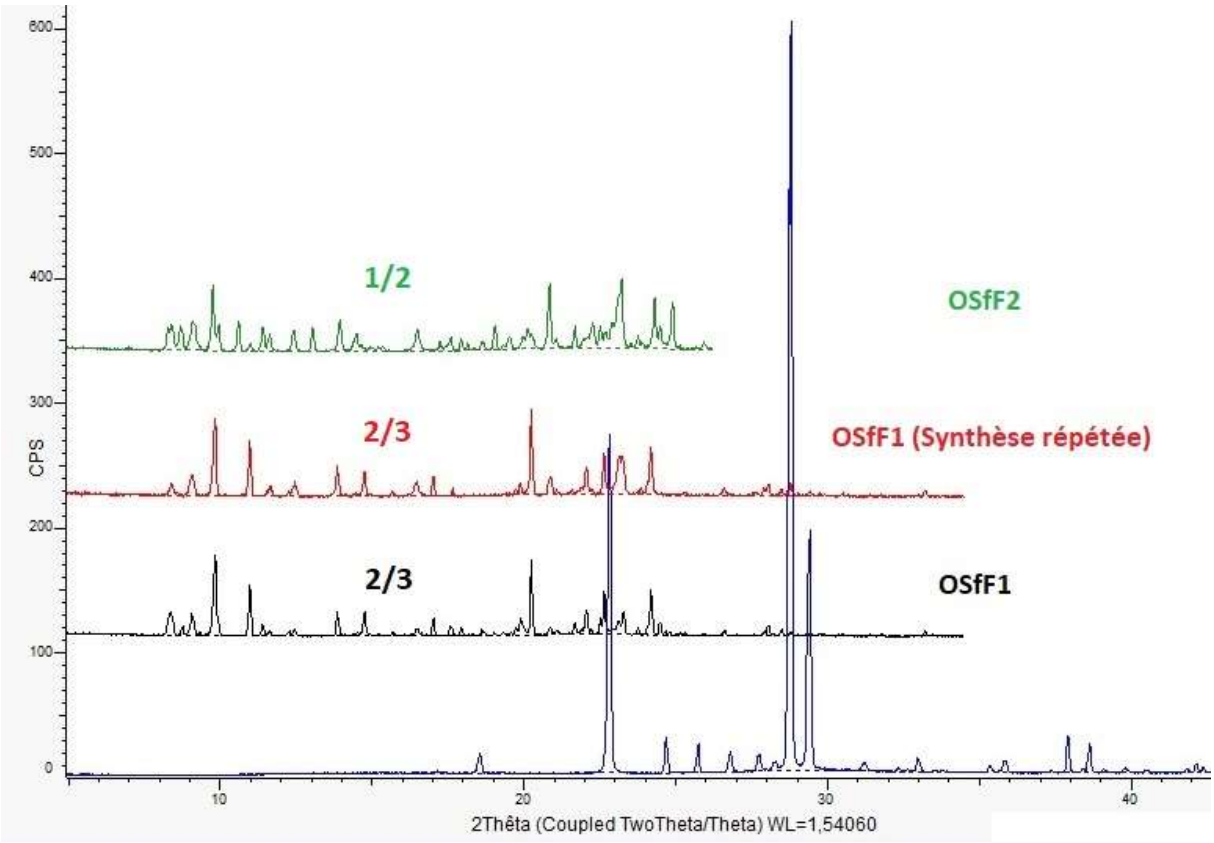


Figure 3.36 : Diffractogrammes des produits de réaction entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique. Les diffractogrammes des réactifs sont présentés en bas de la figure, en noir pour $(nBu_4N)F,3H_2O$ et en bleu pour l'acide fumarique broyé (OF1).

D'après les diffractogrammes, de nouveaux produits de réaction cristallisés sont obtenus par réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique. Le diffractogramme

diffère pour des rapports stœchiométriques entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique de 2/3 (1/1,5) et 1/2. Cela signifie que des phases différentes peuvent être obtenues selon ce rapport stœchiométrique. De plus, pour un rapport stœchiométrique de ½ il semble rester plus d'excès d'acide que pour un rapport stœchiométrique de 2/3, ce qui est logique puisque dans ce deuxième cas, plus d'acide a été ajouté au départ.

a. Analyse par diffraction des rayons X par le monocristal du fumarate-1H de tétrabutylammonium hydraté $(nBu_4N)(C_4H_5O_5),H_2O$

Le produit de réaction OSfF2 a pu être recristallisé pour faire une mesure de diffraction des rayons X par le monocristal. Pour ce faire, le produit a été dissous dans de l'éthanol technique jusqu'à obtenir une solution saturée. Les monocristaux ont ensuite été obtenus par évaporation lente du solvant. La mesure a été réalisée à une température de 150 K et avec une longueur d'onde de 0,71073 Å. Les cristaux ont été prélevés directement dans la solution d'éthanol technique et placés dans de la graisse Paratone car ils ne sont pas stables à l'air. La structure a été déterminée à l'aide du logiciel ShelXT [G. M. Sheldrick, 2015] (cf. annexes de ce manuscrit). L'affinement structural a ensuite été réalisé avec le logiciel ShelXL [G. M. Sheldrick, 2015-2]. Les facteurs d'accord sont résumés dans le tableau 3.23. La structure se décrit convenablement comme étant une alternance de feuillets de cations tétrabutylammonium et des feuillets d'anions fumarate et d'eau. Ces feuillets sont représentés en figure 3.37. Au sein des feuillets de molécules de téréphtalate, des chaines sont observables. La figure 3.38 représente une chaine et les interactions potentielles entre les différentes fonctions chimiques, déterminées d'après les distances intermoléculaires observées expérimentalement et comparées avec la bibliographie sur le sujet [E. Bozkurt et al. ; 2008].

Tableau 3.23 : Récapitulatif des paramètres de maille et des paramètres d'affinement de $(C_4H_9)_4N)C_4H_3O_4,H_2O$, conditions d'affinement et facteurs d'accord pour le composé OSfF2c

Formule brute empirique	$C_{80}H_{164}N_8O_{20}$
Formule développée empirique	$(C_{16}H_{36}N)_4(C_4H_3O_4)_4$, $4H_2O$
Couleur du cristal	Incolore
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	*P-1* (n°2)
a ; *b* ; *c*	13,201(1) Å ; 14,694(2)Å ; 24,870(3)Å
α ; β ; ϒ	80,730(5)° ; 82,819(5)° ; 81,293(5°
Volume	4681,23 $Å^3$
Z	2
Longueur d'onde de mesure (Å)	0,71073
Coefficient d'absorption μ (mm^{-1})	0,205
Nombre de réflexion collectées	103387
Données / contraintes / paramètres affinés	20870/0/1026
Goodness-of-fit sur les F^2	1,770
R1 ; wR2 (toutes les données)	0,2541 ; 0,5105
Densité electronique résiduelle positive et négative ($e.A^{-3}$)	2,490 ; -0,705

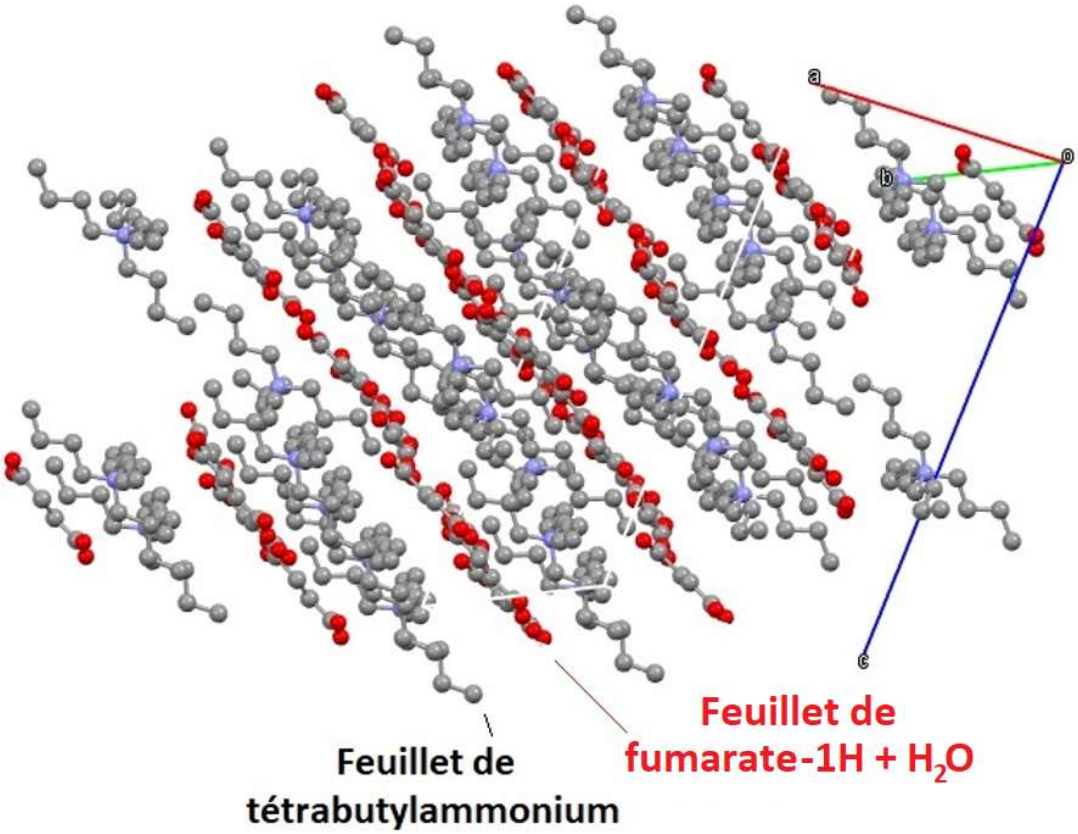


Figure 3.37 : Représentation la structure du composé OSfF2c. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés ici par souci de clarté.

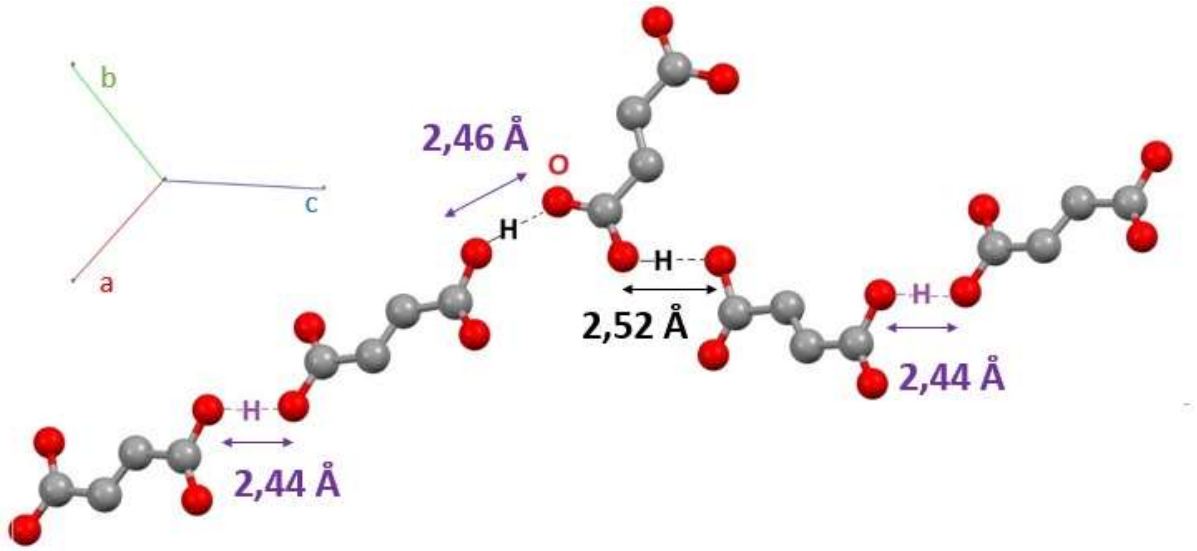


Figure 3.38 : Représentation d'une couche de molécules fumarate hydrogénés et des interactions probables ayant lieu entre les molécules. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés ici.

Des distances réduites de 2,437(7) Å ; 2,444(7) Å ; 2,456(9) Å et 2,52(1) Å apparaissent entre les oxygènes des fonctions carboxylates des ligands. Or, des distances similaires entre deux molécules du fumarate apparaissent d'après la littérature lorsqu'un seul hydrogène est partagé sur les deux fonctions carboxylates du fumarate hydrogénés [Esat Bozkurt *et al.,* 2008]. (structure CCDC KADNAD01) [Esat Bozkurt *et al.* ; 2008]. Les distances caractéristiques de ces deux types de liaison sont donc retrouvées ici. Cela signifie que les ligands possèdent chacun un unique proton dans la structure de OSfF2c. Ainsi la formule est électriquement neutre. De plus, le tétrabutylammonium se trouve dans une stœchiométrie équivalente à celle du téréphtalate (rapport 1/1) et le fluor n'est pas présent dans la structure du cristal OSfF2c. Ainsi une réaction de déprotonation d'une seule fonction carboxylate par ligand semble effectivement avoir lieu par interaction avec le fluor du $(nBu_4N)F,3H_2O$, en produisant du fluorure d'hydrogène (HF). Le HF formé s'est probablement évaporé (Teb = 20°C). Le composé serait donc le fumarate-1H de tétrabutylammonium hydraté avec pour formule $((C_4H_9)_4N)(C_4H_3O_4),H_2O$ (qui peut s'écrire $(nBu_4N)(C_4H_3O_4),H_2O$).

Une interaction faible entre l'oxygène des fonctions carboxylate et certains hydrogènes des méthyls des tétrabutylammonium est également supposée au sein de cette structure [Bozkurt *et al.,* 2008].

b. Résultats des spectroscopies infrarouges

Une mesure par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur OSfF2c. Les cristaux de $(nBu_4N)(C_4H_3O_4),H_2O$ ont été récupérés dans la solution puis le solvant a été évaporé avant d'enregistrer le spectre correspondant à ce composé. L'échantillon OSfF2c qui contient les cristaux désolvatés de $(nBu_4N)(C_4H_3O_4)$ n'est pas pur car il contient aussi des cristaux d'acide fumarique, et les cristaux du produit sont déshydratés. Le spectre des cristaux OSfF2c ($((C_4H_9)_4N)(C_4H_3O_4)$ et acide fumarique) est présenté avec le spectre du produit issu de la synthèse OSfF2 (produit non recristallisé) et le spectre de l'acide fumarique dans la figure 3.39.

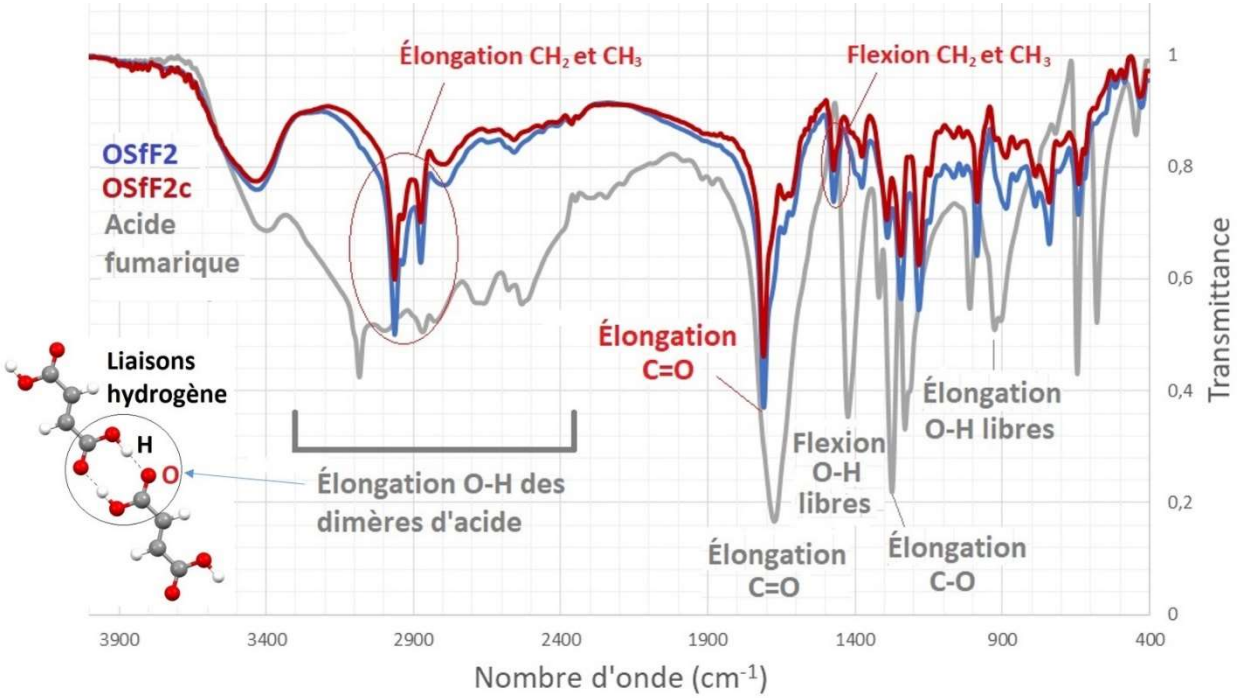


Figure 3.39 : Comparaison des spectres des produits issus de OSfF2 et OSfF2c ($(nBu_4N)(C_4H_3O_4)$ et acide fumarique) et du spectre du précurseur acide fumarique

Les spectres d'OSfF2 et OSF2c se superposent ce qui montre que les liaisons dans le cristal OSfF2c désolvaté et les liaisons dans la structure de la/des phase(s) obtenues après mécanosynthèse sont les mêmes. Par comparaison du spectre du produit de réaction OSfF2 avec le spectre de l'acide fumarique, les conclusions sont les mêmes que pour le spectre du produit de réaction entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique OSfT1 (cf. § 1.2-1.d). La bande de vibration C=O bien visible, est cette fois déplacée de 1680 cm^{-1} vers 1709 cm^{-1} entre le spectre de l'acide fumarique et le spectre du produit. Cette bande, qui se déplace dans le spectre en fonction des interactions des fonctions carboxylate, est dans ce cas-ci très probablement liée à la liaison hydrogène entre des molécules de fumarate-1H.

2.2-2. Mise en évidence d'une nouvelle phase après réaction par mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique

Une nouvelle phase est obtenue par réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique. En effet, le diffractogramme X par la poudre du composé présente les raies de diffraction d'une phase (indexation cf. partie 2.4) qui ne correspond ni à celle du composé à cluster de départ $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ ou hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, ni au composé issu de la réaction entre l'acide fumarique et le fluorure de tétrabutylammonium (synthèse OSfF2, § 2.2-1. tableau 3.22), ni à tout autre composé connu dans les bases de données cristallographiques. Le diffractogramme présentant les raies de cette nouvelle phase est donnée en figure 3.40 (synthèse OCF2). Sur le diffractogramme du composé issu de la synthèse OCF1, la nouvelle phase apparait. Les échantillons obtenus qui contiennent cette phase sont de couleur orange foncé. Comme pour le produit de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, les échantillons semblent en partie insolubles dans les solvants méthanol anhydre, acétone anhydre, méthanol anhydre. Cependant l'interaction du nouveau composé avec ces solvants conduit à son amorphisation. Seul le DMF permet de dissoudre la nouvelle phase.

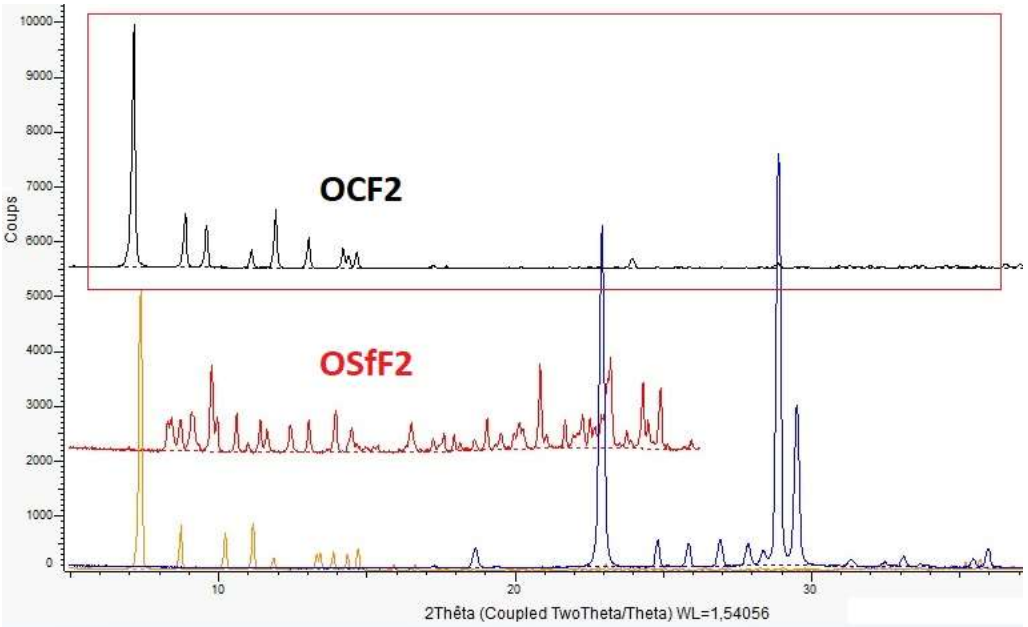


Figure 3.40 : Diffractogramme X du composé issu de la réaction mécanochimique entre $[nBu_4N]_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique (synthèse OCF2) représenté en noir et encadré rouge comparé avec le diffractogramme X du composé OSfF2 (cf. tableau 1-b) représenté en rouge; le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) représenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6],xH_2O$ (cf. § 1.2-1.) représenté en orange.

Les diffractogrammes X permettent de détecter les impuretés dans les échantillons. Celles-ci sont, de manière similaire aux produits de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, le composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$, le précurseur acide fumarique et/ou une phase amorphe. À titre de comparaison, sur le diffractogramme de l'échantillon issu de la synthèse OCF2, la nouvelle phase apparait pure.

Note : Le $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ apparait dans les échantillons seulement pour des synthèses avec des masses de plus de 0,3g de réactifs dans la jarre de broyage. Les résultats avec ces échantillons ne sont pas présentés au cours de cette partie.

2.2-3. Influence des paramètres de mécanosynthèse

a- Influence de la quantité de DMF anhydre

Deux figures sont présentées pour évaluer l'effet de la quantité de solvant DMF anhydre sur le produit de réaction : la figure 3.41 présente les diffractogrammes X pour des échantillons avec un rapport stœchiométrique entre le cluster et l'acide fumarique de 1/2 et la figure 3.42 présente les diffractogrammes X pour des échantillons avec un rapport stœchiométrique de 1/4.

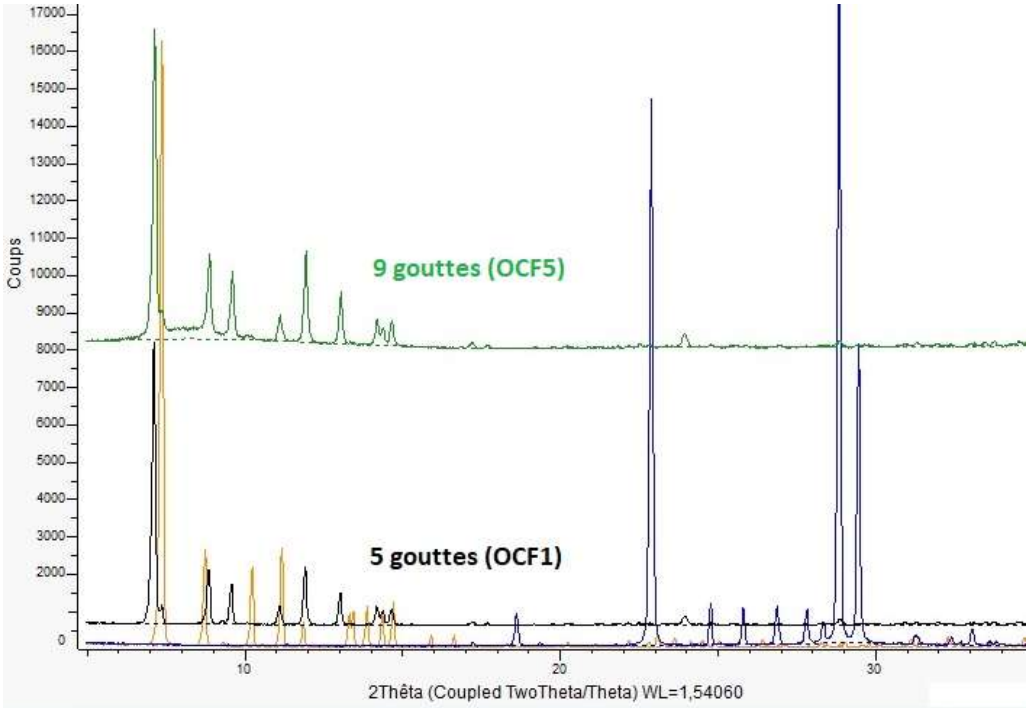


Figure 3.41 : Comparaison des diffractogrammes X des échantillons obtenus pour un rapport stœchiométriques cluster/ligand de 1/2 et pour différentes quantités de DMF anhydre. Le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) est présenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (cf. partie 1.2, § 1.2-1.) est présenté en orange.

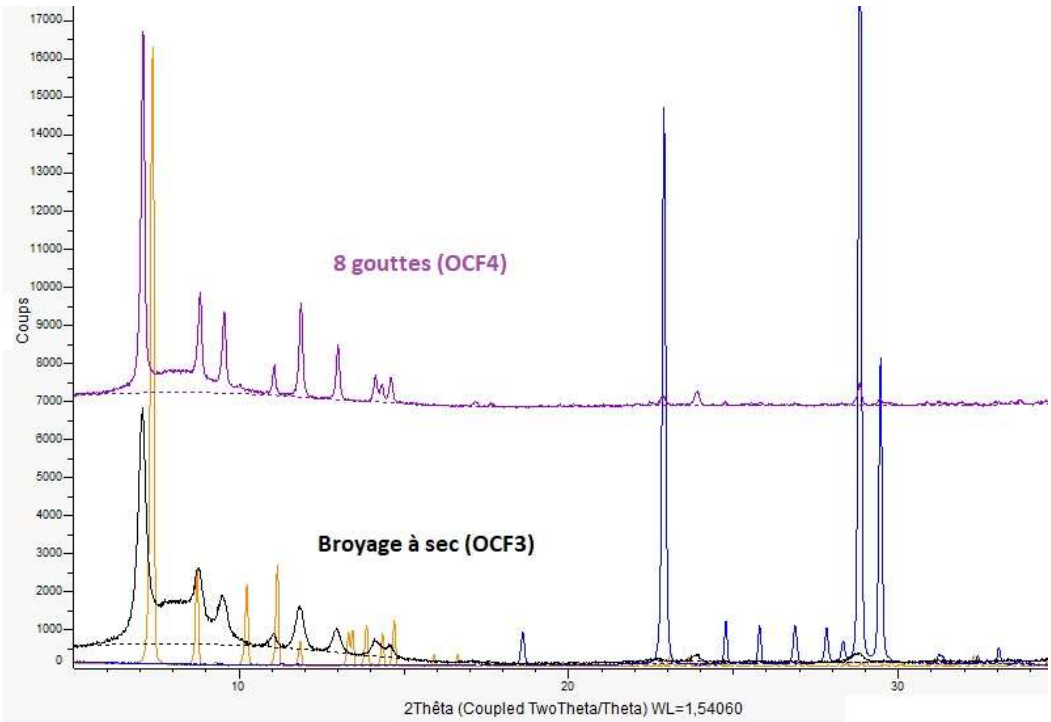


Figure 3.42 : Comparaison des diffractogrammes X des échantillons obtenus pour un rapport stœchiométriques cluster/ligand de 1/4 et pour différentes quantités de DMF anhydres. Le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) est présenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (cf. § 1.2-1.) est présenté en orange.

L'effet de la quantité de solvant sur le produit de réaction obtenu est moins critique que pour la réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. En effet, dans le cadre de la réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique, la nouvelle phase peut se former sans solvant. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.41, 5 gouttes semble être la quantité optimale de DMF anhydre pour obtenir un échantillon bien cristallisé et sans phase amorphe.

b- Influence de la stœchiométrie et du temps de broyage

i- Influence de la stœchiométrie pour un même temps de broyage

La figure 3.43 montre la comparaison des diffractogrammes des produits de réaction obtenus avec différents rapport stœchiométriques pour un même temps de broyage.

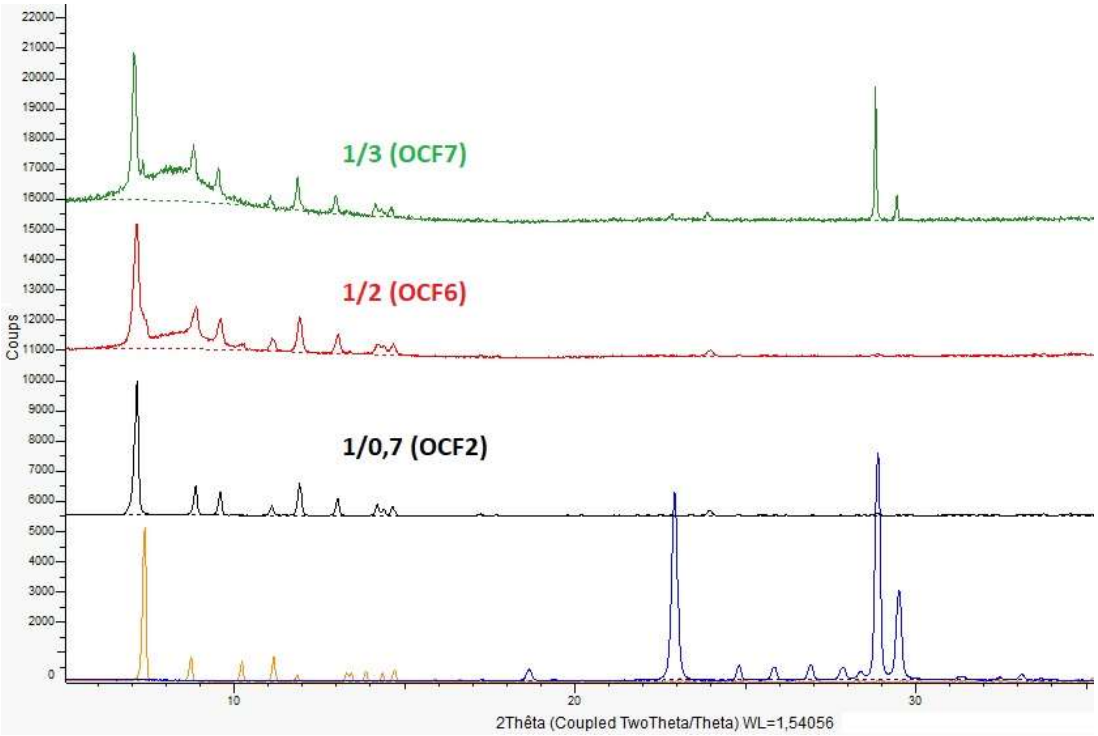


Figure 3.43 : Comparaison des diffractogrammes d'échantillon obtenu pour différentes stœchiométries et pour 3 minutes de broyage. Le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) est présenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (cf. partie 1.2, § 1.2-1.) est présenté en orange.

D'après la figure 3.43, la nouvelle phase est totalement formée à partir d'un rapport 1/0,7 et le diffractogramme de l'échantillon obtenu pour ce rapport stœchiométrique selon la synthèse OCF2 ne présente aucune phase amorphe. L'augmentation du rapport stœchiométrique cluster/ligand conduit à une augmentation de la phase amorphe. Cette

augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la quantité d'acide fumarique par équivalent cluster. Etant donné que l'acide fumarique est stable pour au moins six minutes de broyage, il ne peut pas se trouver sous forme amorphe dans les produits de ces synthèses. Cela signifie qu'au-dessus de 0,7 équivalent acide fumarique pour un équivalent cluster et pour trois minutes de broyage, l'acide fumarique a continué de réagir avec la phase à cluster en formant une phase amorphe.

ii- Influence du temps de broyage pour un rapport stœchiométrique 1/0,7

Nous avons précédemment vu que pour un rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/0,7 et 0,2 g de réactif dans la jarre, la nouvelle phase est complètement formée au bout de trois minutes de broyage (synthèse OCF2). Un broyage de six minutes a été réalisé dans les mêmes conditions, selon la synthèse OCF13. Les diffractogrammes des deux produits de réaction issus des synthèses OCF2 et OCF13 sont présentés dans la figure 3.44.

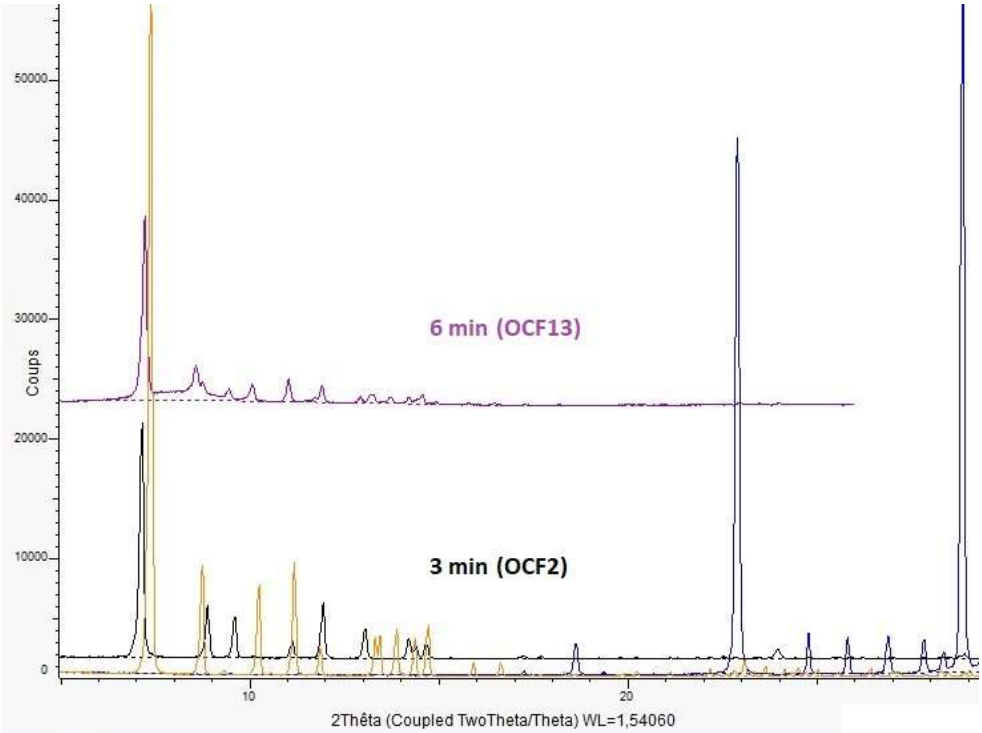


Figure 3.44 : Comparaison des diffractogrammes des produits de synthèse pour un rapport stœchiométrique 1/0,7 et un temps de broyage de 3 et de 6 minutes. Le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) est présenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (cf. partie 1.2, § 1.2-1.) est présenté en orange.

D'après la comparaison des diffractogrammes obtenus pour 3 et pour 6 minutes de broyage, une fois la réaction terminée pour 3 minutes de broyage, la phase obtenue s'amorphise lorsque le broyage est prolongé. Cet effet en mécanochimie est expliqué dans le chapitre II.

iii- Influence du temps de broyage pour un rapport stœchiométrique 1/2

Nous avons vu précédemment que pour un rapport stœchiométrique au-dessus de 1/0,7 et pour des temps compris entre 3 et 6 minutes de broyage, le produit de réaction présente toujours un diffractogramme avec un profil amorphe visible sous les raies de diffraction (figure 3.42 et 3.43). Un broyage selon des conditions similaires a également été réalisé pendant dix minutes selon la synthèse OCF1. Le diffractogramme X de ce produit est présenté avec les diffractogrammes à trois et six minutes de broyage sur la figure 3.45, afin de déterminer l'influence du temps avec un rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/2.

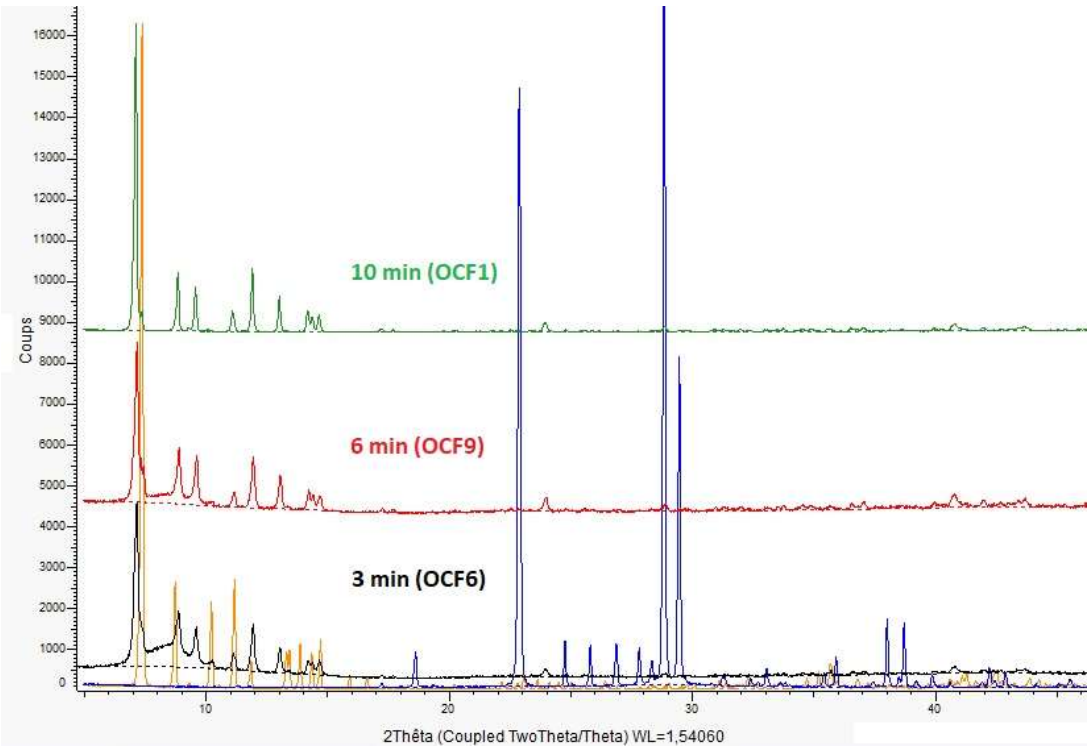


Figure 3.45 : Comparaison des diffractogrammes des produits de synthèse pour un rapport stœchiométrique 1/2 et un temps de broyage de 3, 6 et 10 minutes. Le diffractogramme de l'acide fumarique broyé OF1 (cf. § 2.2-1) est présenté en bleu ; le diffractogramme de OC1 correspondant à $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (cf. partie 1.2, § 1.2-1.) est présenté en orange.

D'après les diffractogrammes de la figure 3.45, pour un broyage de trois à dix minutes, le profil de phase amorphe observé sur les diffractogrammes des produits de réaction s'atténue en fonction du temps de broyage. Pour dix minutes de broyage, la phase amorphe n'est plus observée. Cet effet, expliqué dans le chapitre II, est dû à la croissance des cristallites de la nouvelle phase de réaction. Ainsi, pour ce rapport stœchiométrique, le produit n'est complétement cristallisé que pour 10 minutes de broyage.

iv- Conclusion sur l'influence de la stœchiométrie sur le temps de broyage

Par comparaison entre les diffractogrammes des produits de synthèse pour un rapport stœchiométrique de 1/2 et ceux des produits de synthèse pour un rapport stœchiométrique de 1/0,7 (cf. ce paragraphe, point ii. et iii.), nous pouvons dire que le temps de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique dépend de la stœchiométrie. Cela explique que la quantité de phase amorphe pour un même temps de broyage est croissante pour une quantité croissante d'acide par équivalent cluster (ce paragraphe point i, figure 3.43). Il est à noter que la phase se forme déjà complètement pour un rapport stœchiométrique de 1/0,7 (OCF2, figure 3.44). Ainsi, au-dessus de 0,7 équivalents acide fumarique pour un équivalent cluster, l'acide fumarique réagit toujours avec la phase. Cela signifie que la phase cristallisée est formée avec plus ou moins de ligands selon le rapport stœchiométrique cluster/ligand. Par ailleurs, à partir d'un rapport stœchiométrique de 1/2, une nouvelle raie apparait toujours à 7,3°2θ, proche de la position de la raie la plus intense du diffractogramme de $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6],xH_2O$, à 7,4°2θ. Cette raie fait probablement partie des raies de la nouvelle phase obtenue. Celle-ci pourrait dénoter de la présence plus ou moins conséquente du ligand dans la phase cristalline. Nous verrons, en effet, que cette raie peut s'indexer avec les autres raies de la phase (cf. partie 2.4).

2.2-4. Synthèse mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide succinique, un ligand de structure analogue à l'acide fumarique

Les molécules d'acide fumarique et d'acide succinique possèdent une structure et des distances intramoléculaires similaires. Ces deux molécules et leurs longueurs sont représentées sur la figure 3.46. Une synthèse de réaction mécanochimique entre l'acide succinique et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ a été réalisée selon la synthèse OCS décrite dans le tableau 3.24. La phase obtenue, comptant des impuretés (un excès d'acide succinique et une impureté inconnue) a été lavée au toluène. Les diffractogrammes du produit de réaction OCS et du produit après lavage sont représentés en figure 3.48, en comparaison du diffractogramme d'un produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique réalisé selon la synthèse OCF2.

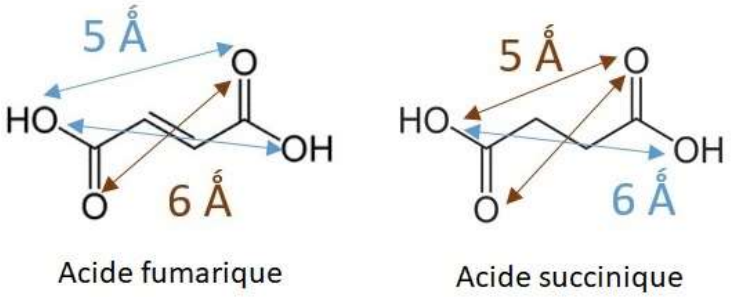


Figure 3.46 : Représentation topologique des molécules d'acide fumarique et d'acide succinique avec leurs longueurs

Tableau 3.24 : Caractéristiques de la synthèse mécanochimique réalisée à partie de l'acide succinique et du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. S et utilisé pour signifier « succinique ».

Stœchiométrie Cluster/ligand	Masse de réactifs dans la jarre	Solvant	Quantité de solvant	Broyeur utilisé	Temps de broyage	Référence de la synthèse
1/3	0,243g	DMF anhydre	10 gouttes	Oscillation	6 minutes	OCS

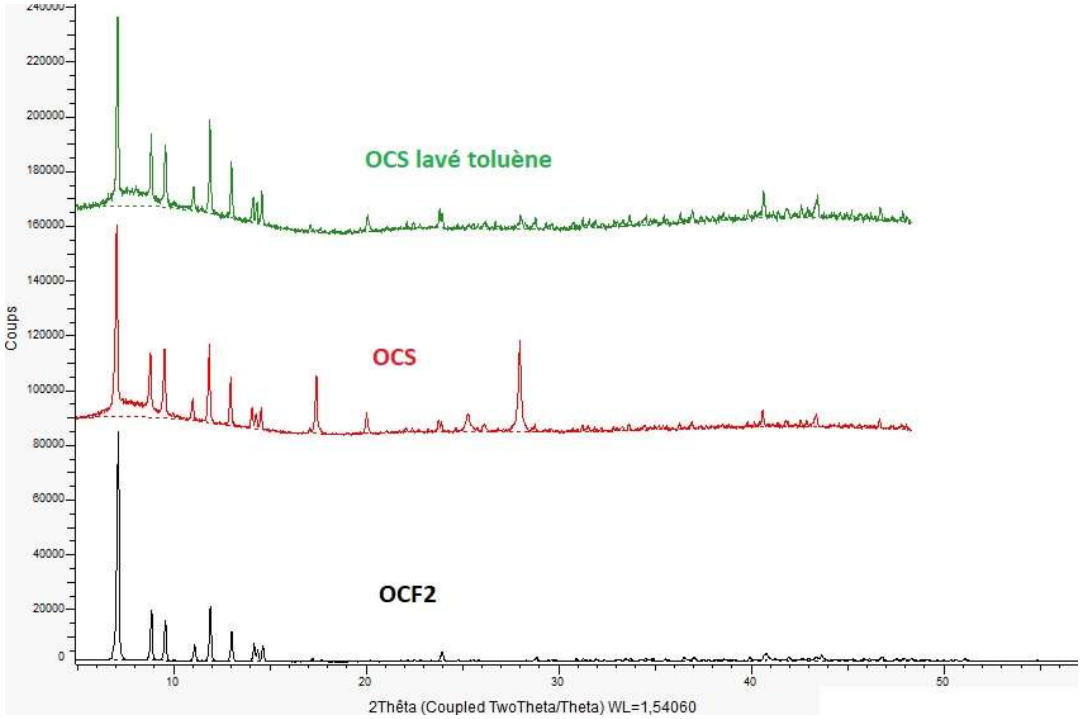


Figure 3.47 : Comparaison des diffractogrammes des produits de réaction entre $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ et l'acide succinique (en rouge et vert) et le diffractogramme du produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique selon OCF2 (en noir).

D'après la figure 3.47, le diffractogramme de la nouvelle phase cristallisée obtenue par réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide succinique ressemble fortement à la phase obtenue par réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique.

En effet, non seulement les raies de cette nouvelle phase se trouvent aux mêmes positions angulaires 2θ, mais elles possèdent des intensités similaires aux raies de la phase obtenue par réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique. Cela signifie que par réaction mécanochimique avec $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, les analogies de structure moléculaire des ligands fumarate et succinate conduisent à des analogies structurales dans les phases cristallisées formées. Le résultat de l'indexation du diagramme de poudre obtenu sur le produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ et l'acide succinique est donnée dans les annexes de ce chapitre dans le tableau A.5.

2.3- Caractérisations physicochimiques

Comme nous l'avons vu, il est possible que la composition de la phase cristalline soit modifiée en fonction du rapport stœchiométrique utilisé lors de la synthèse mécanochimique (cf. § 2.2.3-b). Ainsi, dans ce paragraphe, les résultats des caractérisations sont associés aux stœchiométries des échantillons.

2.3-1. Analyses EDS

Le tableau 3.25 présente les phases en présence dans l'échantillon en fonction du protocole de synthèse, du rapport cluster/ligand ainsi que les résultats des analyses EDS.

Tableau 3.25 : Résultat des analyses EDS selon l'échantillon

Motif à cluster						Composition Mo/Br/F en pourcentage atomique	Rapport Mo/Br	Rapport F/Mo
$[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$						30%/40%/30%	0,75	1
Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)				CompositionMo/Br/F mesurée (EDS) en poucentage atomique	Rapport Mo/Br mesuré	Rapport F/Mo mesuré
		Nouvelle phase cristallisée	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide fumarique			
$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$,	/	/	/	Oui	/	**32%/41%/27%**	0,78	0,84
OCF2	1/0,7	Oui	Non	Non	Non ou très peu	29%/37%/34%	0,86	1,17
OCF8	1/1,5	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	33%/40%/27%	0,82	0,81
OCF1	1/2	Oui	Non	Non	Non ou très peu	32%/42%/26%	0,76	0,81
OCF1	1/2	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	35%/44%/21%	0,79	0,6
OCF4	1/4	Oui	Oui	Non	Oui	37%/47%/16	0,78	0,43
OCF4	1/4	Oui	Oui	Non	Oui	38%/48%/14%	0,79	0,37

D'après les analyses EDS, le fluor est toujours présent dans les produits de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ et l'acide fumarique. Le pourcentage de fluor tend néanmoins à être moins élevé lorsque le nombre de ligands augmente pour un équivalent cluster.

2.3-2. Spectres infrarouge

Les deux échantillons sélectionnés pour les analyses IR sont ceux qui présentent le moins d'impuretés d'après leurs diffractogrammes X. Les spectres réalisés présentent ainsi les vibrations des liaisons de la nouvelle phase obtenue en fonction du rapport stœchiométrique cluster/acide fumarique. Le tableau 3.26 rapporte les rapports stœchiométriques cluster/ligand et les phases en présence dans les deux échantillons analysés par spectroscopie infrarouge.

Tableau 3.26 : Composition des produits de réaction mécanochimique analysés par spectroscopie infrarouge

Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide fumarique
OCF2	1/0,7	Oui	Non	Non	Non ou très peu
OCF1	1/2	Oui	Non	Non	Non ou très peu

a- Spectres moyen-infrarouge

i- Spectre infrarouge du produit de synthèse OCF2

Le spectre de l'échantillon présenté en figure 3.48 a été réalisé en transmittance dans une pastille de KBr (Brucker FT-IR Equinox 55). Un agrandissement sur les bandes de vibration caractéristiques aux fonctions carboxylates est présenté dans la figure 3.49 qui montre, pour comparaison, les bandes caractéristiques du spectre du produit de réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)F,3H_2O$ et l'acide fumarique selon OSfF2 (cf. § 2.2-1.b).

D'après la comparaison du spectre de l'acide fumarique et celui du produit OCF2, des conclusions similaires à celles données en paragraphe 1.3.2.a peuvent être données pour le produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique. Ici le composé semble contenir lui-même des molécules d'eau puisque le composé ne contient pas de produit de départ $(nBu_4N)_2[Mo_6Br^i_8F^a_6]$ d'après son diffractogramme X (présenté en figure 3.40 cf. § 2.2-2). Les deux bandes d'élongation C=O et/ou COO asymétrique de la nouvelle phase de l'échantillon OCF2 se situent à 1709 cm^{-1} et 1617 cm^{-1}. Celle qui correspondrait à une liaison avec le cluster est celle à 1617 cm^{-1} déplacée de 54 cm^{-1} vers les plus petits nombres d'onde par rapport à la bande d'élongation C=O de l'acide. Par ailleurs la bande visible à 1709 cm^{-1}

correspond à celle observée sur le spectre du produit de réaction de OSfF1. Les deux bandes d'élongation C-O ou COO symétriques correspondantes sont visibles et se situent à 1299 cm^{-1} et 1277 cm^{-1} décalées par rapport à la bande d'élongation C-O qui se situe à 1273 cm^{-1} sur le spectre de l'acide fumarique.

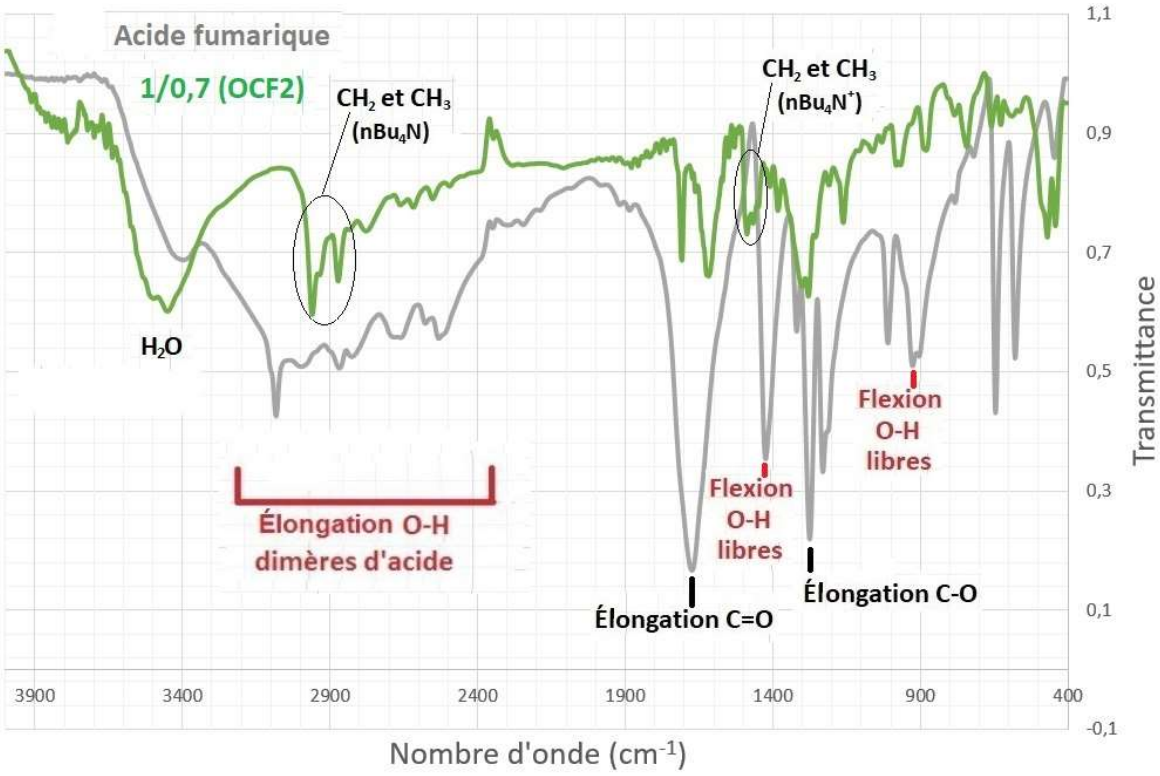


Figure 3.48 : Spectres infrarouge en transmittance entre 4000 et 400 cm^{-1} de l'acide fumarique (en gris) et du composé issu de la synthèse OCF2 (en vert) qui présente un rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/0,7

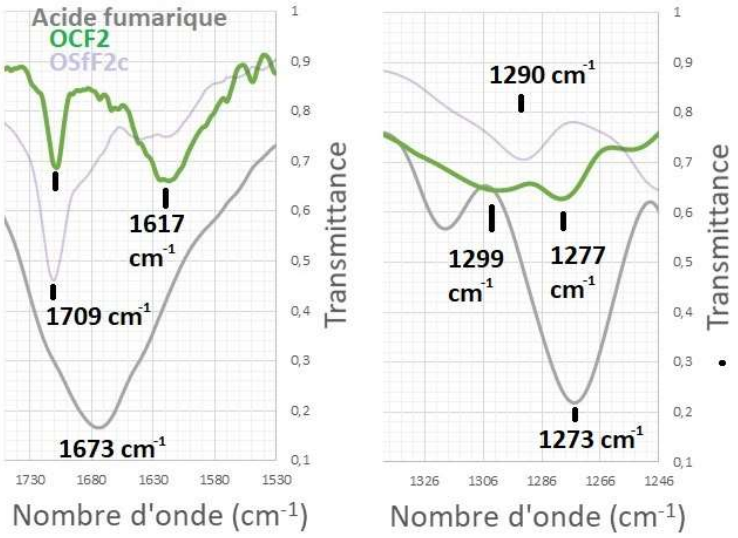


Figure 3.49 : Spectres infrarouge en transmittance entre 1740 et 1530 cm^{-1} et entre 1340 et 1250 cm^{-1} montrant les bandes d'élongation C=O et C-O de l'acide fumarique (en gris) et du composé issu des synthèses OCF2 (en vert) et OSfF2 (cf. 2.2.1b) (en violet).

ii- Spectre infrarouge du produit de la synthèse OCF1

Le spectre de l'échantillon présenté en figure 3.50 et 3.51 a été réalisé en réflectance sur un dispositif ATR (Brucker FT-IR Vertex 70).

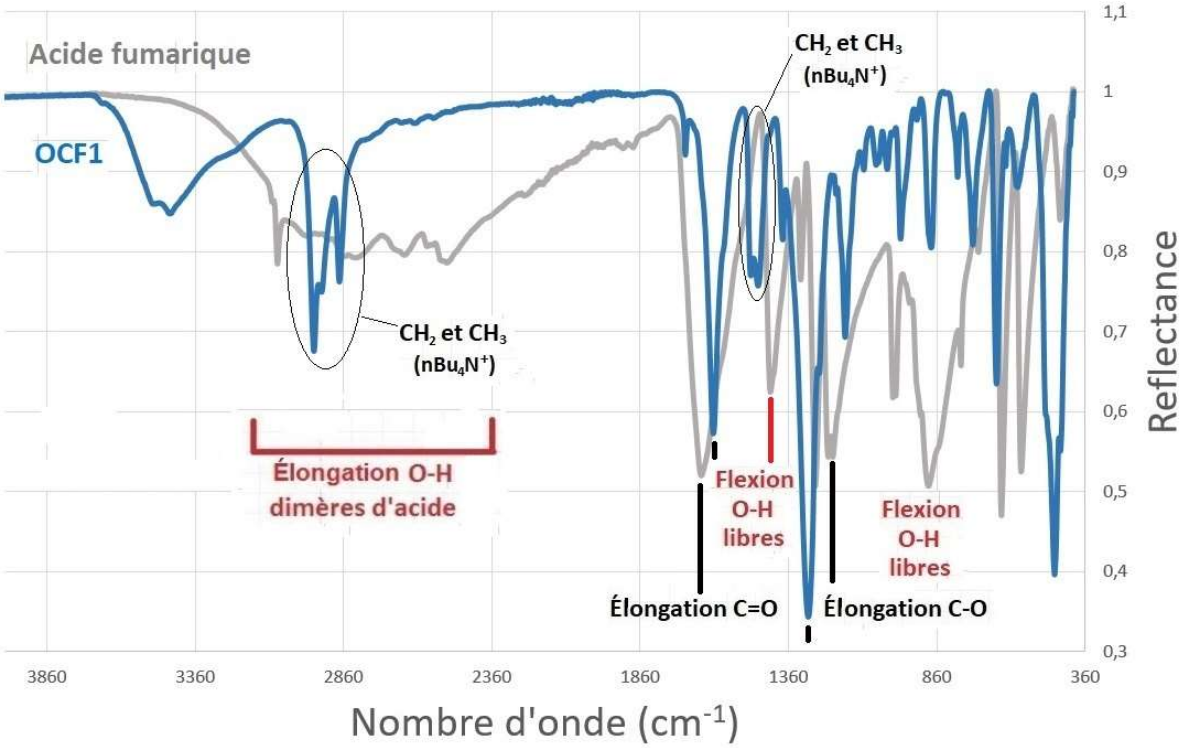


Figure 3.50 : Spectres infrarouge en réflectance entre 4000 et 400 cm^{-1} de l'acide fumarique (en gris) et du composé issu de la synthèse OCF1 (en bleu) qui présente un rapport stœchiométrique cluster/ligand de 1/2

D'après la comparaison entre le spectre de l'acide fumarique et celui du produit de mécanosynthèse OCF1, les conclusions à tirer sont les mêmes que pour le spectre de OCF2 excepté que :

- nous pouvons voir que la bande d'élongation COO asymétrique à 1612 cm^{-1} due à une possible liaison entre le fumarate et le cluster est très intense comparé à la bande de vibration C=O à 1702 cm^{-1}. Cela signifierait que le nombre de liaison cluster-ligand est plus important dans le produit de réaction OCF1 que dans le produit de réaction OCF2 ;
- La bande d'élongation COO symétrique qui augmente proportionnellement en intensité est situé à 1293 cm^{-1}. Cela signifie que cette bande à 1273 cm^{-1} est liée à la

même interaction du carboxylate que celle qui provoque la bande à 1612 cm^{-1}, c'est-à-dire une liaison entre le carboxylate et le cluster.

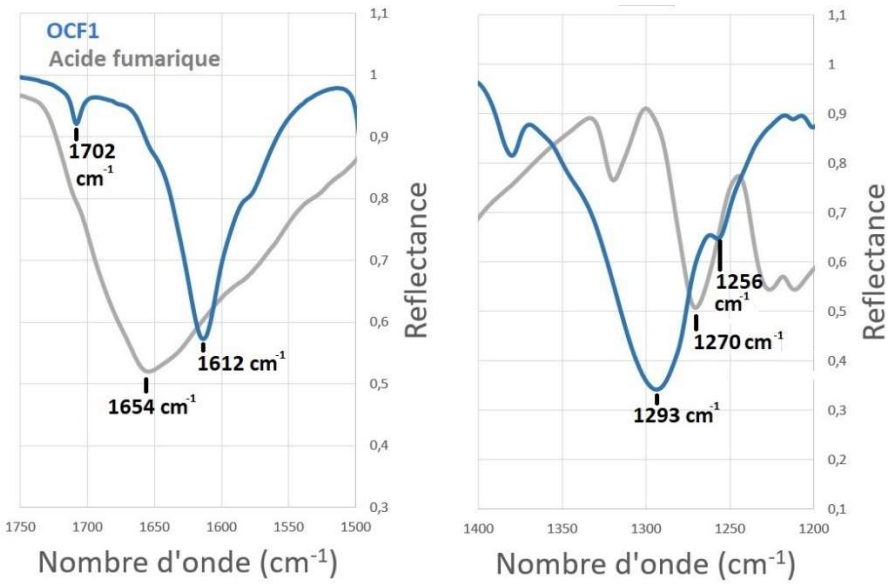


Figure 3.51 : Spectres infrarouge en réflectance entre 1720 et 1580 cm^{-1} et entre 1340 à 1170 cm^{-1} montrant les bandes d'élongation C=O et C-O de l'acide fumarique (en gris) et du produit de la synthèse OCF1

Le déplacement $\Delta\nu$ COO = 319cm^{-1} entre les bandes d'élongation asymétrique à 1612 cm^{-1} et symétrique à 1293 cm^{-1} montre que les fonctions carboxylate du fumarate seraient liées *via* une liaison monodentate sur le cluster Mo_6.

b- <u>Spectres infrarouge lointain</u>

La figure 3.52 représente les spectres infrarouges en réflectance entre 60 et 700 cm^{-1} de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et des composés issu des synthèses OCF1 et OCF2.

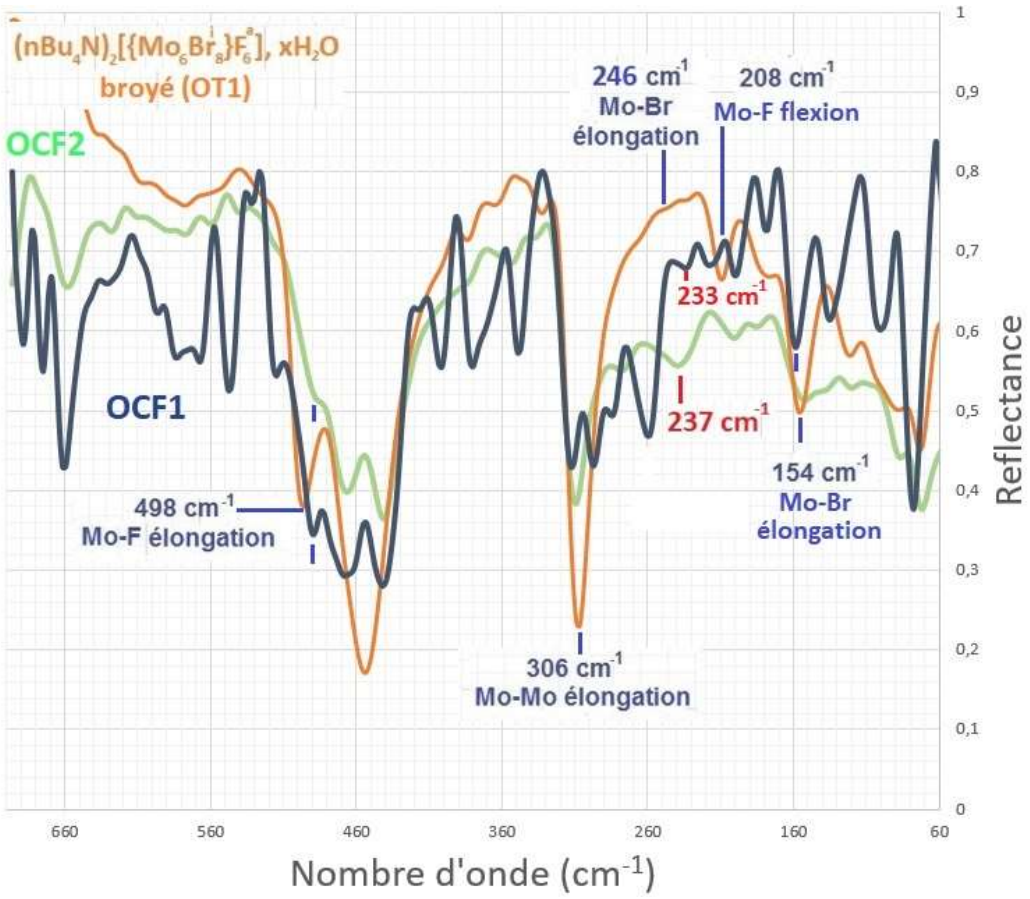


Figure 3.52 : Spectres infrarouges en réflectance entre 60 et 700 cm^{-1} de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O et des composés issu des synthèses OCF1 et OCF2.

Bien que les spectres OCF1 et OCF2 semblent différer, les vibrations de liaisons internes au cœur du motif à cluster sont retrouvées. Les Liaisons Mo-F sont toujours visibles ce qui signifie qu'il reste des fluors sur le cluster, cependant une nouvelle bande située à 233 cm^{-1} sur le spectre de OCF1 et située à 237 cm^{-1} apparaissent sur le spectre de OCF2. Comme nous l'avons vu précédemment pour le spectre d'un produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique (cf. § 1.3.2), cette bande pourrait être associée à la vibration Mo-O de la liaison entre le cluster et la fonction carboxylate.

2.3-3. Déplacement de l'émission de photoluminescence

La figure 3.53 représente les spectres d'émission de photoluminescence sous UV (330-380 nm) du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1), de l'acide fumarique et des échantillons issu des mécanosynthèse OCF1 et OCF2.

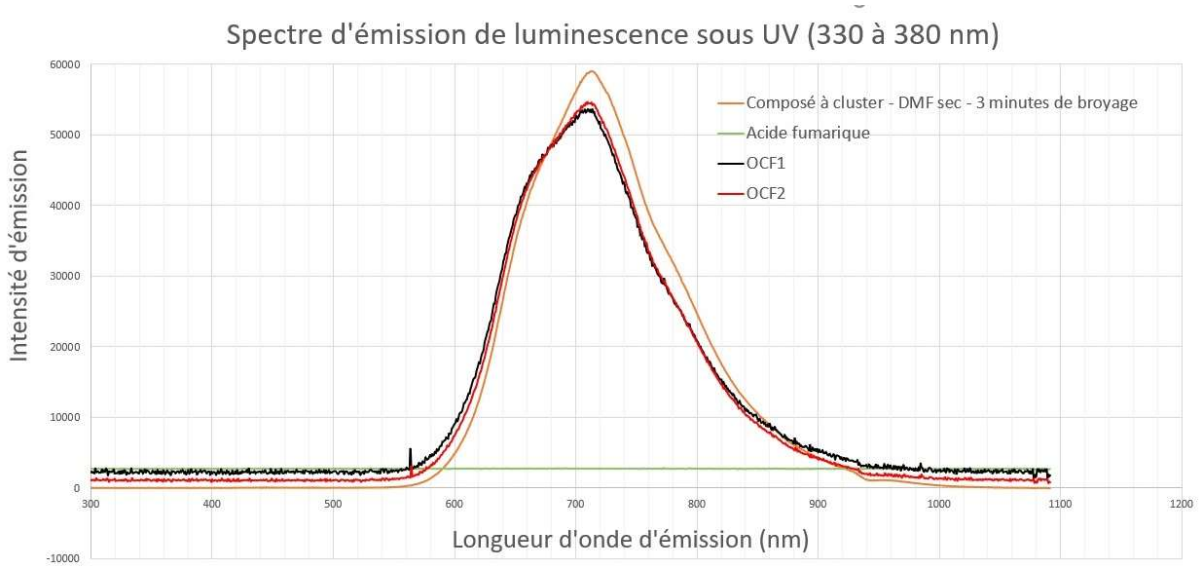


Figure 3.53 : Comparaison des spectres de photoluminescence sous UV (330 à 380 nm) des produits de réaction des synthèses OCF1 et OCF2, du $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ (OC1) et de l'acide fumarique.

Même si leur spectre infrarouge lointain semble différer, les spectres de luminescence des produits de réaction issus d'OCF1 et OCF2 se superposent. Une évolution du profil est observé (figure 3.53) entre les spectres du composé à cluster hydraté $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$ et ceux des produits de réaction OCF1 et OCF2. Comme pour le spectre du composé issu de la réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique OCT1 (cf. § 1.3.3), le profil des spectres des produits de réaction issus d'OCF1 et OCF2 est modifié par rapport à celui du spectre de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],xH_2O$. Cela confirmerait, de même que pour le produit issu de OCT1 en partie 1.3, plutôt un remplacement partiel des ligands fluor sur le motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ par des ligands fumarate.

2.4- Résolution structurale

2.4.1- Modèle partiel de structure à partir des données de DRX de laboratoire

Les indexations et les affinements ont été réalisés sur les diffractogrammes de plusieurs produits de réactions mécanochimiques entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique avec différents rapports stœchiométriques. Les compositions de ces produits de réaction ainsi que les conditions d'enregistrement de leur diffractogramme sont présentées en annexe.

La résolution structurale la plus aboutie est présentée dans cette partie. Le diffractogramme qui a permis cette résolution a été obtenu à partir d'un échantillon synthétisé selon le protocole OCF8. La composition de cet échantillon est donnée dans le tableau 3.27. L'expérience de diffraction des rayons X par la poudre a été réalisée sur un diffractomètre D8 Advance, avec la longueur d'onde Kα1 du cuivre (1,54056 Å) et un pas angulaire de 0,008°2θ.

Tableau 3.27 : Composition de l'échantillon conduisant à la résolution structurale la plus aboutie à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre.

Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide fumarique
OCF8 + 2 mois	1/1,5	Oui	Oui	Non	Non ou très peu

a- Affinement de Le Bail

Les résultats des indexations sur tous les échantillons pour des rapports stœchiométriques clusters/ligands allant de 1/0,7 à 1/2 sont similaires. Ceux-ci sont décrits dans le tableau A.6 en annexe de ce chapitre. D'après l'indexation des raies de diffraction du produit de réaction obtenu par la synthèse OCF8 (rapport stœchiométrique de 1/1,5), la maille qui semble appropriée pour décrire la nouvelle phase obtenue est, dans le système orthorhombique : a = 20,162(7) Å ; b = 18,622(5) Å ; c = 16,074(4) Å ; V = 6035,52Å^3 ; M_{20} = 23 ; F_{20} = 65 pour 39 raies indexées.

Comme nous n'avons pas connaissance du groupe d'espace sans ambiguïté les affinements ont été réalisés pour plusieurs groupes d'espace compatibles avec les extinctions systématiques observées. Les groupes *Icma* (n°72) et *Ic2a* (n°45), permettent la meilleure correspondance

avec les extinctions de raies visibles sur le diffractogramme. Les affinements des mêmes paramètres que ceux décrits dans la partie 1.4.1-c ont été réalisés (le zéro du diagramme, les paramètres de mailles, les paramètres de la fonction de Caglioti (U,V,W), les paramètres de la fonction Pseudo-Voigt et le fond continu). Le tableau 3.28 présente le récapitulatif des affinements du diffractogramme du produit de réaction OCF8 pour les deux groupes d'espace possibles d'après les extinctions et pour le groupe *Pmmm* utilisé ici comme référence (aucune extinction). Les tableaux A.7 et A.8 en annexes de ce chapitre présentent les affinements obtenus à partir des diffractogrammes des autres échantillons.

Tableau 3.28 : Récapitulatif des affinements par la méthode Le Bail pour différents groupes d'espace

Groupe d'espace	*Pmmm* (n°47)	*Icma* (n°72)	*Ic2a* (n°45)
a ; b ; c (Å)	20,1323(3) ; 8,5950(3) ; 16,0467(3)	20,1429(9) ; 18,6010(9) ; 16,0496(7)	20,1407(8) ; 18,5993(9) ; 16,0477(6)
α ; β ; Υ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	4246	1979	1978
Nombre de points du fond continu	22	22	22
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110	5-110	5-110
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	23	23	23
χ2	1,734	6,938	6,447
Rp	6,9	11,5	11,3
Rwp	7,95	15,4	15,2
Rexp	6,04	5,85	5,99

D'après le tableau 3.28, l'affinement qui présente les meilleurs facteurs d'accord est étonnamment celui réalisé dans le groupe d'espace *Pmmm*.

b- Résolution structurale par les méthodes directes

Comme nous l'avons discuté dans la partie 1.4 pour le produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique, nous n'avons pas la connaissance préalable de la composition chimique de la phase cristallisée et du contenu de la maille. Ainsi plusieurs compositions ont été testées pour les trois différents groupes d'espace présentés précédemment (tableau 3.28). Les résolutions dans les différents groupes d'espace ont permis d'observer des

groupements d'atomes analogues. Sur plusieurs modèles, ces groupements d'atomes semblent être liés par les ligands selon l'axe *b*. La figure 3.54 présente l'un de ces modèles.

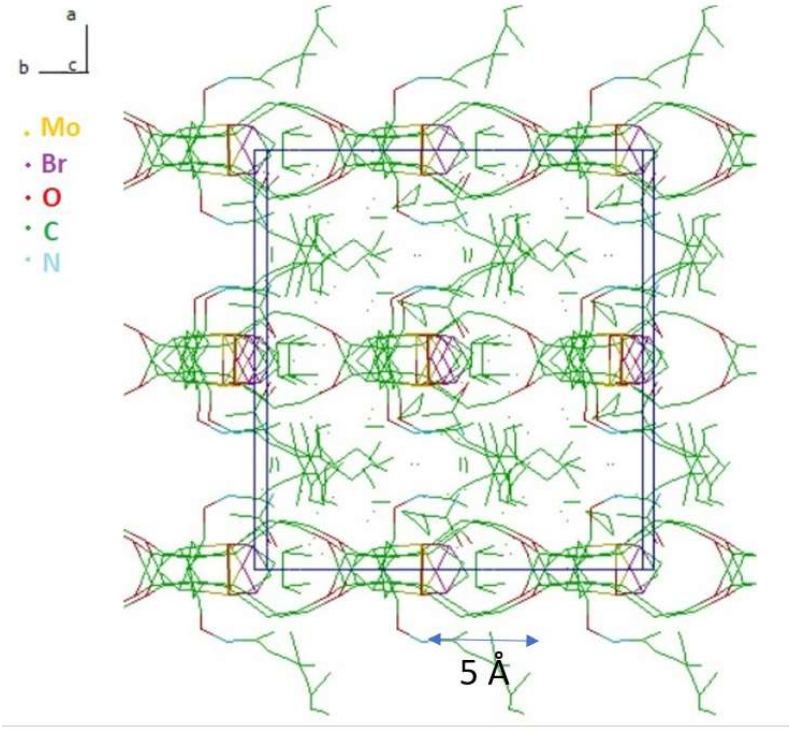


Figure 3.54 : Modèle de structure partiel dans le groupe d'espace *Ic*2*a* obtenu directement par les méthodes directes (logiciel Expo2009). Des fragments de clusters et de ligands (dimension du ligand de 5 Å à 6 Å entre les oxygènes des deux fonctions carboxylates de 5 Å à 6 Å, cf. Chapitre II) sont visibles de chaque côté des clusters et forment des chaines le long de l'axe *b* et des fragments de tétrabutylammonium semblent apparaitre entre les chaines de motifs.

Le groupe d'espace *Ic*2*a* est le seul à avoir permis d'obtenir une solution comprenant des octaèdres Mo_6 complets. Cependant, la résolution dans ce groupe d'espace n'a pas permis d'obtenir les positions des atomes de brome ni celles de ligands ou de tétrabutylammonium complets. Sur les modèles partiels obtenus, les clusters Mo_6 apparaissent alignés le long de l'axe *b* selon une séquence un sur deux pour deux différentes orientations des clusters. Ces alignements de clusters sont situés sur les côtés et au centre de la maille à ½ selon *a* et ½ selon *c* les uns des autres. La figure 3.55 présente la position des clusters dans un modèle structural partiel dans le groupe d'espace *Ic*2*a* issu de calculs avec le logiciel Expo2009. Le modèle qui a été utilisé afin d'extraire les positions des octaèdres de molybdène dans la maille est présenté en figure A.16 en annexes de ce chapitre. La figure 3.55 présente les positions extraites des atomes de molybdène à partir de ce modèle.

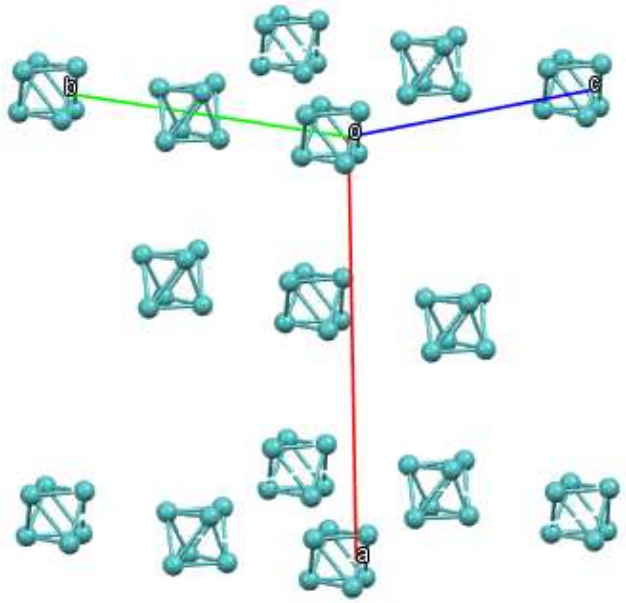


Figure 3.55 : Représentation du modèle structurale partiel dans le groupe d'espace *Ic*2*a*. Les positions des atomes de molybdène obtenues directement par le logiciel Expo 2009 sont représentées en cyan.

Ce modèle structural partiel dans le groupe d'espace *Ic*2*a* est celui qui a été retenu pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

c- Affinement du modèle par la méthode de Rietveld

Les atomes de brome ont été ajoutés manuellement et l'affinement par la méthode de Rietveld a été réalisé avec les mêmes contraintes sur les longueurs de liaison que celles que nous avons utilisées dans la partie 1.4 de ce chapitre. Le facteur d'échelle et des positions des atomes ont été affinés. Le récapitulatif de l'affinement est donné dans le tableau 3.29. Les positions affinées des atomes de molybdène et de brome sont données dans le tableau 3.30.

Tableau 3.29 : Récapitulatif des paramètres de mailles, des paramètres d'affinement par la méthode de Rietveld et facteurs d'accord.

Groupe d'espace	*Ic 2a* (n°45)
a ; b ; c (Å)	20,1407(8) ; 18,5993(9) ; 16,0477(6)
α ; β ; Υ (°)	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	2562
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-110
Nombre de contraintes sur les distances	24
Nombre de paramètres affinés	22
χ2	43,1
R_B	30,1
R_F	23,6

Tableau 3.30 : Positions affinées des atomes de molybdène et de brome

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	8c	-0,05567(2)	-0,16631(3)	-0,04157(3)	1
Mo2	8c	0,04674(2)	-0,23638(2)	-0,10060(3)	1
Mo3	8c	0,05624(3)	0,19438(3)	-0,04102(3)	1
Br4	8c	-0,06706(3)	0,26106(3)	0,18255(3)	1
Br5	8c	0,04857(3)	0,12489(3)	0,09920(3)	1
Br6	8c	0,15966(2)	0,26728(4)	0,01729(3)	1
Br7	8c	0,04332(3)	0,40222(3)	0,10224(3)	1

2.4.2- Modèle structural partiel obtenu à partir des données du synchrotron

L'échantillon utilisé pour la résolution de structure à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre enregistrées au synchrotron SOLEIL sur la ligne Cristal, a été synthétisé selon la procédure OCF2. La mesure a été réalisée pour la longueur d'onde λ = 0,6717 Å et avec un pas angulaire de 0,003°2θ. Les phases en présence dans cet échantillon sont présentées dans le tableau 3.31.

Tableau 3.31 : Rapport stœchiométrique cluster/ligand et phases en présence dans l'échantillon dont le diffractogramme a été enregistré au synchrotron.

Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)			
		Nouvelle phase	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide fumarique
OCF2 (échantillon n°2)	1/0,7	Oui	Non	Non	Non

a- Affinement par la méthode de Le Bail

L'indexation des raies du diagramme a été réalisée avec le logiciel DicVol04 et conduit aux paramètres de maille suivants dans une maille orthorhombique : a = 20,289(8) Å, b = 18,745(4) Å, c = 16, 172(6) Å, V = 6150,58 Å^3, M_{20} = 12, F_{20} = 80 pour 128 raies indexées. Les valeurs relatives aux affinements de Le Bail dans différents groupes d'espace sont récapitulées dans le tableau 3.32.

Tableau 3.32: Récapitulatif des affinements réalisés par la méthode Le Bail pour différents groupes d'espace.

Groupe d'espace	*Pmmm* (n°47)	*Ic2a* (n°45)	*Imma* (n°74)
a ; b ; c (Å)	20,3336(7) ; 18,7778(6) ; 16,1702(5)	20,3169(9) ; 18,7545(7) ; 16,1511(8)	20,1379(7) ; 18,5951(6) ; 16,0185(6)
α ; β ; Υ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	20308	9682	9762
Nombre de points du fond continu	21	30	31
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	2-32	2-75	2-75
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	31	38	39
χ2	10,2	17,7	12,5
Rp	9,62	22,6	18,8
Rwp	14	27,5	23,2
Rexp	4,39	6,55	6,55

Les facteurs d'accord sur les affinements sont beaucoup moins bons qu'avec les données de laboratoire. Comme discuté dans la partie précédente (1.4), l'échantillon sur lequel les données ont été enregistrées au synchrotron n'est pas le même que celui qui a été affiné avec l'instrument de laboratoire. Comme dans le paragraphe précédent, le groupe d'espace *Pmmm* permet étonnamment le meilleur affinement sur les premières raies (tableau 3.32).

d- Résolution structurale par les méthodes directes

Comme pour la résolution précédente décrite en § 2.4-1.c, la résolution est réalisée avec le logiciel Expo 2009 dans les trois groupes d'espaces *Pmmm* , *Ic2a* et *Imma*. Pour tous les modèles, des groupements d'atomes apparaissent toujours aux mêmes positions dans la

maille. Des chaines de clusters sur l'axe *b* apparaissent pour tous les modèles. L'un de ces modèles est représenté sur la figure 3.56.

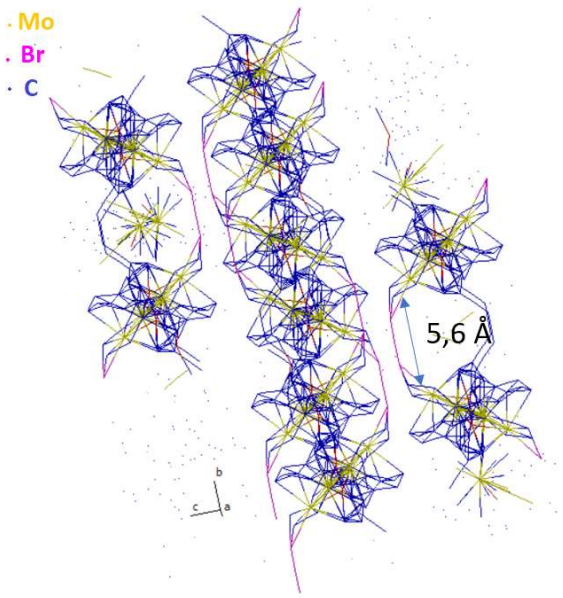


Figure 3.56 : Modèle de structure partiel dans le groupe d'espace *Imma* obtenu par le logiciel Expo2009. Des fragments de cluster et de ligand (dimension du ligand entre les oxygènes des deux fonctions carboxylates de 5 Å à 6 Å cf. Chapitre II-A) sont visibles. Ils forment des chaines le long de l'axe *b*. Un rapport correspondant à un ligand par cluster est observé dans la chaine.

La résolution structurale dans le groupe d'espace *Ic2a* permet de positionner les cœurs de motifs à cluster $\{Mo_6Br^i_8\}^{4+}$ complets. Ces positions seront utilisées pour l'affinement structural par la méthode de Rietveld. La représentation du modèle à partir duquel sont extraites les positions des atomes de molybdène et de brome est donnée dans les annexes de ce chapitre sur la figure A.17.

b- Affinement du modèle par la méthode de Rietveld

L'affinement des mêmes paramètres que ceux décrits dans la partie 1.4.2-c est réalisé. Le récapitulatif de l'affinement est donné dans le tableau 3.33 et les positions affinées des atomes de molybdène et de brome sont données dans le tableau 3.34.

Tableau 3.33 : Récapitulatif des paramètres d'affinement utilisés, des mailles obtenues par affinement structural par la méthode de Rietveld et facteurs de mérites associés.

Groupe d'espace	*Ic 2a* (n°45)
a ; *b* ; *c* (Å)	20,3169(9) ; 18,7545(7) ; 16,1511(8)
α ; β ; Υ (°)	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	11462
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	2-32
Nombre de contraintes sur les distances	24
Nombre de paramètres affinés	22
χ^2	123,9
R_B	33,3
R_F	35

Tableau 3.34 : Positions affinées des atomes de molybdène et de brome

Atome	Site	x	y	z	Occ
Mo1	8c	-0,05560(2)	-0,16681(3)	-0,04041(3)	1
Mo2	8c	0,04524(2)	-0,23647(2)	-0,09955(3)	1
Mo3	8c	0,05584(3)	0,19425(3)	-0,04015(3)	1
Br4	8c	-0,06705(3)	0,26266(3)	0,18021(3)	1
Br5	8c	0,04581(3)	0,12504(3)	0,09965(3)	1
Br6	8c	0,15720(2)	0,26476(4)	0,01923(3)	1
Br7	8c	0,04399(3)	0,40196(3)	0,10068(3)	1

2.4-3. Analyses des distances interatomiques et positionnements possibles du ligand fumarate dans les modèles affinés

Sur le modèle obtenu à partir des données de laboratoire, une distance de 6,84 Å est mesurée entre les atomes de molybdène les plus proches entre deux clusters Mo_6. Un angle de 55,94° est calculé entre l'axe de la mesure de la distance Mo-Mo dans le cluster et l'axe de la liaison Mo-atome en position apicale. Une distance de 6,90 Å est mesurée et un angle de 51,16° est calculé pour le modèle obtenu à partir de données acquises au synchrotron. Ce qui a permis de calculer les angles cités (51,16° ; 55,4°) est que nous savons que l'axe de la liaison formée entre l'atome de molybdène et l'atome situé en position apicale se trouve à 90° des liaisons Mo-Br adjacentes sur le motif à cluster pour des raisons stériques. Si nous considérons une longueur de liaison Mo-O de 2 Å pour le premier modèle, par extrapolation nous déduisons la longueur du ligand fumarate. La longueur approximative extrapolée est de 5 Å. Dans le second modèle, la longueur trouvée est de 4,4 Å ce qui permet également de placer le ligand fumarate. Les modèles plaçant les ligands fumarate entre les clusters Mo_6 sont représentés sur les figures 3.57 et 3.58.

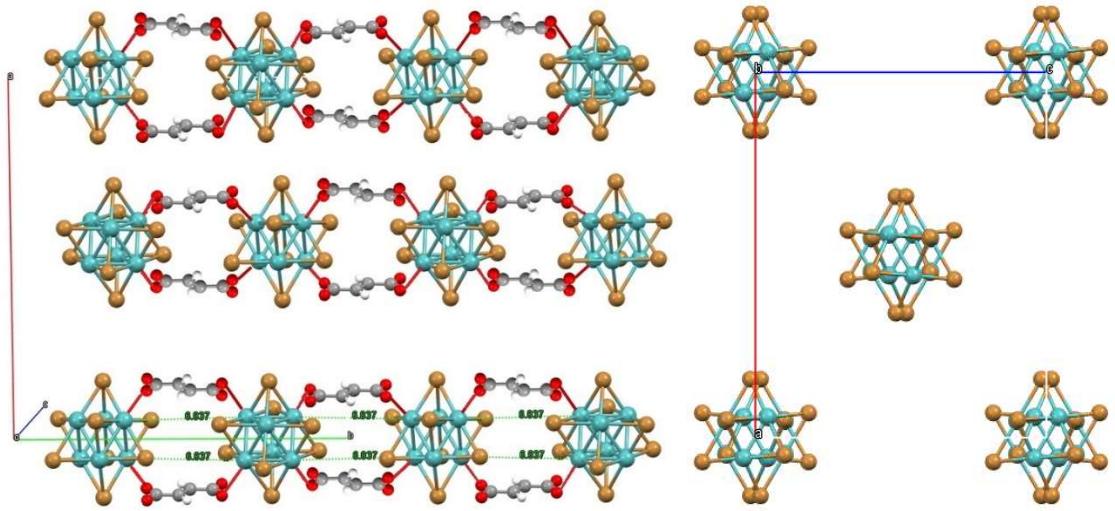


Figure 3.57 : Représentation du modèle proposé à gauche et vu selon b du modèle partiel affiné, à droite. Les atomes de molybdène apparaissent en cyan, les atomes de brome en marron clair, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone, en gris. Les deux atomes de fluor en position apicale du cluster ne sont pas représentés.

Le modèle proposé permet d'expliquer pourquoi une même phase cristalline peut être obtenue avec une quantité variable de ligands. De plus, cela pourrait également expliquer pourquoi une baisse de la quantité de fluor est observée lorsque la quantité de ligand par cluster augmente (cf. § 2.2.1). En effet, qu'il y ait un ou deux ligands par cluster ne changerait pas fondamentalement la structure en chaines, dès lors que la charge est compensée, mais une plus grande quantité de ligands dans la chaine fait baisser le taux de fluor. En effet, le fluor en position apicale du cluster est remplacé par l'oxygène de la fonction carboxylate. La figure 3.58 présente le modèle proposé pour une chaine avec un rapport d'un ligand pour un cluster.

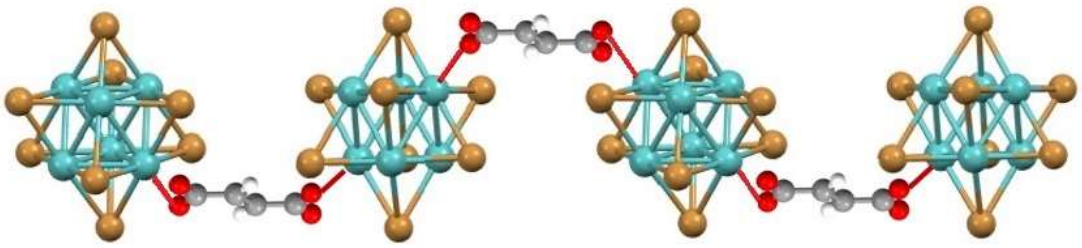


Figure 3.58 : Représentation du modèle proposé pour une chaine de cluster le long de b possédant un rapport cluster/ligand de 1/1. Les quatre atomes de fluor en position apicale du cluster ne sont pas représentés.

Même si la structure en chaine semble similaire dans les cas d'un ou deux ligands par cluster, deux ligands pour un cluster dans la chaine serait cependant le gage d'une plus grande stabilité de la structure que le rapport d'un ligand pour un cluster.

2.4-4. Conclusion

Les données obtenues par diffraction des rayons X puis leur traitement ont permis d'obtenir deux mailles dans le système orthorhombique avec des paramètres similaires (a = 20,1407(8) Å, b = 18,5993(9) Å, c = 16,0477(6) Å, V = 6007,14 Å^3 et a = 20,3169(9) Å, b = 18,7545(7) Å, c = 16,1511(8) Å, V = 6154,88 Å^3). La résolution structurale dans le groupe d'espace *Ic2a* a permis quant à elle d'accéder aux positions atomiques des atomes de molybdène et de brome et ainsi de positionner les cœurs $\{Mo_6Br^i_8\}$ des motifs à cluster.

Similairement à ce qui a été discuté dans la partie 1 de ce chapitre, le croisement des informations des caractérisations physico-chimiques et les distances entre les clusters mesurées dans les modèles obtenus conduisent à émettre l'hypothèse de la formation de chaines de cluster liés entre eux par des ligands fumarate. Cette fois, le rapport stœchiométri que clusters/ligand dans les chaines pourrait varier de 1/1 à 1/2, formant un polymère de coordination de structure unidimensionnelle avec des chaines de formule développée $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}(C_4H_2O_4)^a_{(2+x)/2}]$. Le motif à cluster étant toujours chargé négativement, les contre-cations tétrabutylammonium sont également probablement toujours présents dans la structure. D'après les conclusions tirées de l'analyse des spectres infrarouges des composés, les ligands fumarates interagissent également avec les motifs à cluster par des liaisons hydrogène. Nous connaissons le volume de maille (6007,14 Å^3 ou 6154,88 Å^3) et le nombre de motifs dans la maille (Z = 4). Si le volume du motif à cluster est approximé avec une sphère (V_{VDW} ($[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}O^a_{2+x}]^{2-}$) ≈ 350 Å^3), les volumes des groupes fumarate/fumarique et du tétrabutylammonium avec des parallélépipèdes rectangles [V (fumarate lié par liaison forte) ≈ 30 Å^3 ; V (fumarate lié par liaison faible) ≈ 40 Å^3 ; V (fumarate-1H) = 70 Å^3 ; V (acide fumarique) ≈ 90 Å^3 et V (tétrabutylammonium) ≈ 300 Å^3], alors le volume calculé de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}(C_4H_2O_4)^a_{2//2}]$ est d'environ 1010 Å^3. En faisant l'hypothèse d'un taux de vide d'environ 30% (cf. ce chapitre paragraphe 1.4.4), le volume occupé dans la maille par $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}(C_4H_2O_4)^a_{2//2}]$ est d'environ de 1450 Å^3. En considérant ces approximations, une seule molécule de fumarate, de fumarate-1H ou d'acide fumarique par cluster au maximum pourra être insérée en plus dans la maille. L'acide fumarique étant, l'hypothèse est faite que des molécules d'acide fumarique, électroniquement neutre, se trouverais entre les chaines de motifs et interagirait avec les atomes de fluor restants en position apicale. Sachant que la chaîne peut contenir un à deux ligands par cluster, la formule complète serait donc $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}(C_4H_2O_4)^a_{(2+x)/2}],C_4H_4O_4$.

Références

A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst*., 2009, 42, 1197

J. C. Bart, V Ragani, *Inorg. Chimica Acta*, 1979, 36, 261

A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst*., 2004, 37, 724

E. Bozkurt, I. Uçar, I. Kartal, A. Bulut, O. Büyükgüngör, *J. Phys. and Chem. of Solids*, 2008, 69, 2109

U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.*, 1978, 26, 85

G. Daigre, J. Cuny, P. Lemoine, M. Amela-Cortes, S. Paofai, N. Audebrand, A. Le Gal La Salle, E. Quarez, O. Joubert, N. G. Naumov, S. Cordier, *Inorg. Chem*., 2018, 57, 9814

F. Dalu, Mariano A. Scorciapino, C. Cara, A. Luridiana, A. Musinu, M. Casu, F. Secci, C.Cannas, *Green Chem*., 2018, 20, 375

G. Demazeau, *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 2104

R. Ediati, S. K. Dewi, M. R. Hasan, M. Kahardina, *Rasayan J. Chem*., 2019, 12, 1653

C. Falaise, J.-S. Charles, C. Volkringer, T. Loiseau, *Inorg. Chem.* 2015, 54, 2235

T. Friscic, dans "Metal-Organic Frameworks: Design and Applications", L.R. MacGillivray, *John Wiley & Sons, Inc.*, 2010, chapitre 9

T. Friscic, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2020, 59, 1018

A. Gandubert, Thèse de l'université de Rennes 1, Rennes, 2016

F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. of Raman Spectroscopy*, 1990, 21, 683491

A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bulletin*, 1988, 23, 447

M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi, S. Uemiya; *CrystEngComm*, 2015, 17, 3422

P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, R. Banerjee, *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 1215

E. G. Palacios, G. Juárez-López, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy*, 72, 2004, 139

H. M. Rietveld, *Acta Cryst*., 1967, 22, 151

J. Rodríquez-Carvajal, T. Roisnel, *Mater. Sci. Forum*, 443-444, 123

T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, 2001, 378-3, 118

G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2015, 71, 3

G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 2015, 71, 3

D. Tan, F. García, *Chem. Soc. Rev*., 2019, 48, 2274

C. Zhang, L. Ai, J. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3**,** 3074

CHAPITRE IV

Simulations

Pour aller plus loin dans la résolution structurale, nous avons mené des calculs de simulation en collaboration avec le Dr Aziz Ghoufi de l'Institut de Physique de Rennes. Ces calculs de simulation ont été entrepris afin de déterminer les modèles complets de structures des produits de réactions entre $(nB_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique ou l'acide téréphtalique. Ils ont été réalisés, soit à partir des modèles de structure partielles obtenus au chapitre III sur lesquelles des calculs quantiques sont réalisés pour quantifier la réactivité cluster/acide directement au sein du système, soit de manière *ab initio* à partir des interactions physiques entre les molécules. Nous verrons dans ce chapitre, que les résultats des simulations qui sont encore en cours, sont encourageants et valident la stratégie de synthèse employée.

1- Calculs et simulations à partir des modèles de structure

Les interactions moléculaires peuvent être classées en deux ensembles : les interactions liées et les interactions non-liées. Les premières peuvent être subdivisées en interactions covalentes, ioniques, métalliques, etc. les secondes en interactions de transfert de charge, liaisons hydrogène, dipolaires et en force de London (cf. annexes de ce manuscrit). L'analyse de ces interactions est primordiale car elle permet de comprendre comment se forment les liaisons.

L'objectif de ce travail théorique consiste à explorer la réactivité entre le cluster et le ligand organique par le biais de calculs quantiques. Un des paramètres clé permettant de prédire la réactivité est la polarisation portée par chaque atome. Nous avons donc commencé par évaluer la polarisation des atomes composant le cluster de molybdène ainsi que celles des ligands. A cet effet nous avons mené des calculs de charges partielles par l'intermédiaire du logiciel CASTEP [S. J. Clark, 2005]. En effet, les charges partielles permettent de rendre compte de la polarisation locale d'une molécule. Les charges partielles proviennent d'une asymétrie de la distribution des électrons d'une liaison chimique. Les charges partielles qui en résultent sont une propriété locale des zones couvertes par la distribution et non de l'ensemble total. Quand un atome (électriquement neutre) se lie chimiquement à un autre atome plus électronégatif, ses électrons sont partiellement attirés par ce dernier le long de la liaison. Il en résulte une région avec une plus faible densité d'électrons qui possède alors une charge partielle positive, et une charge partielle négative sur l'atome qui a attiré des électrons (chargés négativement). Dans une telle situation, la somme des charges partielles distribuées est toujours un nombre entier de charges élémentaires. Les charges partielles permettent donc une compréhension qualitative des

structures et de la réactivité des molécules. CASTEP permet d'optimiser une structure en réduisant son énergie. La position des atomes est modifiée autour de leur position initiale en leur appliquant une force et l'énergie de la nouvelle configuration calculée, cela plusieurs fois jusqu'à atteindre le seuil de convergence fixé c'est-à-dire la conformation la plus stable. Il est également possible de libérer les paramètres de maille (vecteurs de maille et volume de la cellule). Le calcul de charge a été effectué en réalisant dans un premier temps une optimisation de géométrie du ligand et du cluster pris séparément et en considérant le cluster et le ligand à greffer. Dans un second temps, nous avons mené le calcul de charges à partir des géométries optimisées. Les calculs quantiques d'optimisation ont été réalisés en considérant la fonctionnelles PW91/GGA en incluant une double base contenant des fonctions de polarisations [A. Ghoufi *et al.*, 2012]. Les corrections de gradient non-local : corrélation de Perdew [P. Perdew *et al.*, 1996] et échange de Becke [A. D. Becke, 1993], ont été incluses dans l'approximation de densité locale. La configuration initiale du ligand a été construite de manière *ad-hoc* puis optimisée en utilisant CASTEP. Concernant le cluster nous sommes partis de la structure affinée par diffraction des rayons X. Enfin nous avons considéré l'acide fumarique et l'acide téréphtalique comme ligands. Nous rapportons dans le tableau 4.1 les distances caractéristiques obtenues à la suite de l'optimisation de géométrie. Notons que, dans cette première étude, la géométrie du cluster seul a été optimisée en phase gaz et non dans sa maille élémentaire. Le tableau 4.1 montre que les distances Mo-Br, Mo-Mo et Mo-F obtenues par le calcul sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui nous permet de valider les fonctionnelles utilisées.

Tableau 4.1 : Distances expérimentales et calculées à partir de l'optimisation de géométrie.

Type	Calculée	Expérience (ce travail)
Mo-F	1,990	1,994(6)
Mo-Br	2,698	2,621(1)
Mo-Mo	2,652	2,623(1)

Nous rapportons dans le tableau 4.2 les valeurs des charges partielles. Le calcul des charges a été réalisé par la méthode de MULLIKEN [R. S. Mulliken, 1955] basé sur l'exploitation de la matrice de densité de charge qui permet de reproduire convenablement les charges partielles de clusters inorganiques dans les systèmes Cr-O, V-O, Fe-C-F, etc. [A. Gabriel *et al.*, 2015]. Cette méthode robuste permet de reproduire convenablement l'ionicité d'une liaison. Le tableau 4.2 montre une charge positive pour le Mo et des charges négatives pour le

brome et le fluor indiquant une liaison polarisée impliquant ainsi une certaine réactivité donc une tendance pour les liaisons Mo-F à se dissocier. Notons que cette méthode de calcul permet de montrer que la liaison Mo-F est plus polarisée que Mo-Br. Ce résultat semble indiquer que la liaison Mo-F du motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ est plus réactive que la liaison Mo-Br. De la même manière nous avons réalisé le calcul de charge sur les deux ligands considérés. Les résultats qui sont rapportés dans le tableau 4.2 montrent que la liaison O-H est fortement polarisée. Ces résultats de calculs de charges laisseraient présager une réactivité en faveur des dissociations Mo-F et O-H pour former les liaisons H-F et Mo-O. Des calculs similaires ont été réalisés avec les motifs à clusters $[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]^{2-}$ et $[\{Mo_6I^i_8\}Cl^a_6]^{2-}$. Les valeurs moyennes des charges partielles sur les atomes Mo, Br, I et Cl sont rapportées dans le tableau 4.2. Comme le montre ce tableau, la liaison Mo-F semble être la liaison la plus polarisée ce qui suggère que le $[\{Mo_6Br_8\}F_6]^{2-}$ est probablement le motif à cluster le plus pertinent dans le cas où l'on souhaite une réactivité sur les positions apicales.

Tableau 4.2 : Charges moyennes calculées à partir de l'optimisation de géométrie. (Les charges entre parenthèses correspondent aux charges de Mulliken). Les trois colonnes correspondent aux 3 cas ; cluster seul, cluster+1 ligand, cluster+1 ligand + 2 TBA. Pour l'acide fumarique nous avons considéré le dernier cas.

Motif à cluster $[Mo_6X^i_8Y^a_6]^{2-}$	Charges moyennes (Coulomb)								
	Mo			X			Y		
$[Mo_6Br_8F_6]^{2-}$	0,411	0.421	0.352	-0,131	-0.142	XX	-0,541	-0.541	-0.561
$[Mo_6Br_8Cl_6]^{2-}$	0,190	-	-	-0.09	-	-	-0.388	-	-
$[Mo_6I_8Cl_6]^{2-}$	0.010	-	-	-0.070	-	-	-0.360	-	-
	Charges moyennes (Coulomb)								
	O (OH)					H(OH)			
Acide téréphtalique	-0.578	-0.578	-0.620			0.419	0.413	0.460	
Acide fumarique	-0.406					0.429			

Les calculs précédents ont été réalisés en considérant les molécules prises séparément en phase gaz. Afin de conforter les résultats obtenus en termes de calculs de charges et d'optimisation de géométrie nous avons réalisé un calcul en considérant l'acide téréphtalique et le motif à cluster $[\{Mo_6Bri_8\}F^a_6]^{2-}$ dans la même cellule. La structure la plus aboutie expérimentalement (DRX) étant celle correspondant au complexe $\{[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}, C_8H_6O_4\}$, nous l'avons donc considéré. Notre point de départ a été la structure obtenue par l'expérience

et affinée dont les paramètres de maille sont donnés dans le tableau 4.3. A partir de cette structure nous avons inséré une molécule d'acide téréphtalique. L'insertion ne s'est pas réalisée de manière *ad-hoc* puisque nous avons réalisé une simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique en fixant la quantité adsorbée à 1 molécule. Notons qu'il s'agit d'une première approche ou les contre ions ne sont pas considérés. L'objectif est de rendre compte de l'influence de la prise en compte du couple {cluster, ligand} dans la même cellule sur les valeurs des charges partielles et des distance Mo-F et O-H. La simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique consiste en une simulation moléculaire où les mouvements de translation, de rotation et d'insertion/destruction sont pris en compte avec les fréquences suivantes, 0,2 ; 0,2 et 0,6 (cf. annexe 3.6 de ce manuscrit). Notons que la structure de l'acide téréphtalique est considérée rigide étant donné la présence du cycle benzénique et que la simulation est réalisée à volume constant. Les interactions intermoléculaires ont été prises en compte par le biais du champ de force universelle (UFF [A. K. Rappe *et al.*, 1992]). Le champ de force représente les paramètres empiriques permettant de tenir compte des interactions intermoléculaires de van der Waals et électrostatiques (cf. annexes de ce manuscrit). Comme le montre le tableau 4.1 les charges partielles obtenues dans cette configuration ne sont pas très différentes de celles obtenues dans les cas précédents. Cela valide le mode de calcul en phase gaz qui est quatre fois moins long que dans le cas {$[Mo_6Br_8F_6]^{2-}$, $C_8H_6O_4$}. Contrairement aux calculs menés en phase gaz le système est ici périodique avec comme point de départ la structure et les paramètres de maille obtenus expérimentalement. L'optimisation de géométrie a donc été réalisée en libérant les paramètres de maille (évolution de ces derniers durant l'optimisation). Nous rapportons les paramètres de maille de la cellule contenant le cluster et l'acide téréphtalique dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Paramètres de maille de la structure expérimentale et simulée obtenue par optimisation de géométrie.

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	α (°)	β(°)	γ(°)
Exp. {$[Mo_6Br_8F_6]^{2-}$, $C_8H_6O_4$, $C_8H_{6+y}O_4$, 2 $nBuN^+$}	13,120	13,469	9,987	77,243	96,496	92,542
Sim. {$[Mo_6Br_8F_6]^{2-}$,$C_8H_6O_4$ }	13,351	13,527	9,945	76,357	96,931	93,472
Sim. {$[Mo_6Br_8F_6]^{2-}$,$C_8H_6O_4$, 2 $nBuN^+$}	12,371	12,728	8,862	78,197	96,806	94,282

Comme le montre le tableau 4.3 les paramètres de maille obtenus par optimisation de géométrie sont proches des valeurs expérimentales. Le bon accord entre l'expérience et la simulation semblerait valider les paramètres de maille de la structure affinée obtenue à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre. Notons que la distance H-F est de 2,659 Å, après optimisation de géométrie, ce qui est en accord avec le calcul des charges partielles des structures en phase gaz. Cette distance, bien qu'un peu plus élevée qu'une liaison hydrogène (2,5 Å), montre néanmoins des interactions physiques favorables pouvant conduire à de la réactivité chimique induisant la formation de HF et donc la formation de la liaison Mo-O.

Afin d'être en accord avec l'expérience et d'être plus quantitatif, nous avons mené un calcul d'optimisation de géométrie et de charges partielles en considérant le contre-cation nBu_4N^+. Afin de respecter l'électro-neutralité nous avons inséré deux ions nBu_4N^+ en utilisant une simulation Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) avec le logiciel Sorption [Biova®, 2020] via l'utilisation du champ de force UFF (principes en annexes). Comme précédemment nous avons considéré un système périodique en accord avec la structure affinée expérimentalement dont les paramètres de maille sont rapportés dans le tableau 4.3. Dans ce calcul GCMC nous avons considéré les charges partielles obtenues en phase gaz. Une fois les deux ions $nBuN^+$ insérés nous avons procédé à l'insertion d'une molécule d'acide téréphtalique par GCMC. A partir de cette configuration nous avons réalisé une optimisation de géométrie suivie d'un calcul de charges partielles (voir figure 4.1). Comme le montre le tableau 4.2, les charges obtenues ne sont pas très éloignées de celles calculées en phase gaz ce qui valide le calcul de charges de molécules isolées et met en évidence le faible impact de la présence de l'ensemble des molécules réactives sur la polarisation de la liaison. Par ailleurs nous montrons que la présence simultanée des réactifs dans la cellule a une influence non négligeable sur les paramètres de maille. En effet la contraction observée pourrait bien être la conséquence d'interactions favorables entre les différentes espèces.

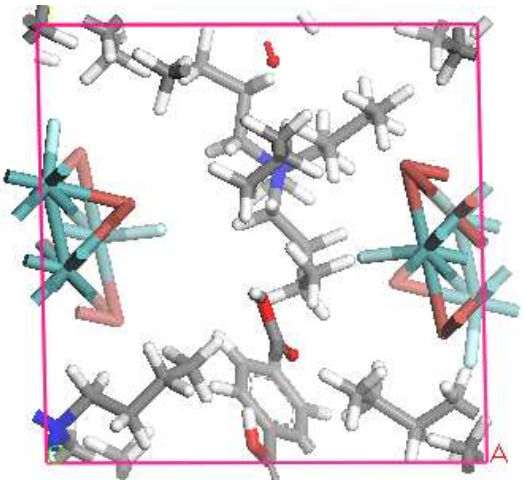


Figure 4.1 : Illustration de la configuration finale obtenue après optimisation de géométrie vue selon l'axe *b*. La distance entre l'atome de fluor et l'atome d'hydrogène est de 2,641Å

Ces calculs ont permis de mettre en évidence i) une forte polarisation de la liaison Mo-F suggérant une possible réactivité avec le groupement OH de l'acide téréphtalique, ii) de corroborer les paramètres de maille obtenus à partir de l'affinement du diagramme de poudre. Notons que des résultats similaires ont été obtenus avec l'acide fumarique.

Des calculs sont en cours pour vérifier la réactivité du système en procédant à un calcul de dynamique quantique. Le calcul est réalisé avec le logiciel CASTEP sur la maille comprenant le motif à cluster, le cation nBu_4N^+ et le ligand.

2- Simulation en empilement et dynamique moléculaire

En parallèle, des calculs d'empilement (packing) ont été réalisés à l'aide du logiciel Polymorph [Biova®, 2017]. Ces calculs permettent de prédire des structures à partir de l'assemblage des molécules. Ils ont été réalisés ici à partir du motif à cluster partiellement défluoré, du tétrabutylammonium, et du fumarate. Le principe de ces calculs est donné en annexe de ce manuscrit. La stabilité dynamique de l'empilement a été vérifiée au moyen de la dynamique moléculaire.

Le résultat, représenté en figure 4.2, présente l'arrangement dynamiquement stable du système le plus probable à partir d'interactions électrostatiques et de van der Waals entre les molécules. Le modèle de structure obtenu avec un ligand $(C_4H_4O_4)^{2-}$ pour un motif $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4]$ et deux nBu_4N^+ ne correspond pas au modèle expérimental mais montre que $(C_4H_4O_4)^-$ se place entre les clusters, formant ainsi des chaines. Le système cristallin et les paramètres de maille de cette structure calculée sont dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Paramètres de maille du modèle de structure calculé comparé au modèle de structure obtenu par l'expérience

	Modèle de structure calculé	Modèle de structure obtenu par l'expérience
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P\,2_12_12_1$	$Ic\,2a$
a ; b ; c (Å)	13,5572 ; 23,4423 ; 20,5407	20,1407(8) ; 18,5993(9) ; 16,0477(6)
α ; β ; γ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
V	6528,08	6007,14

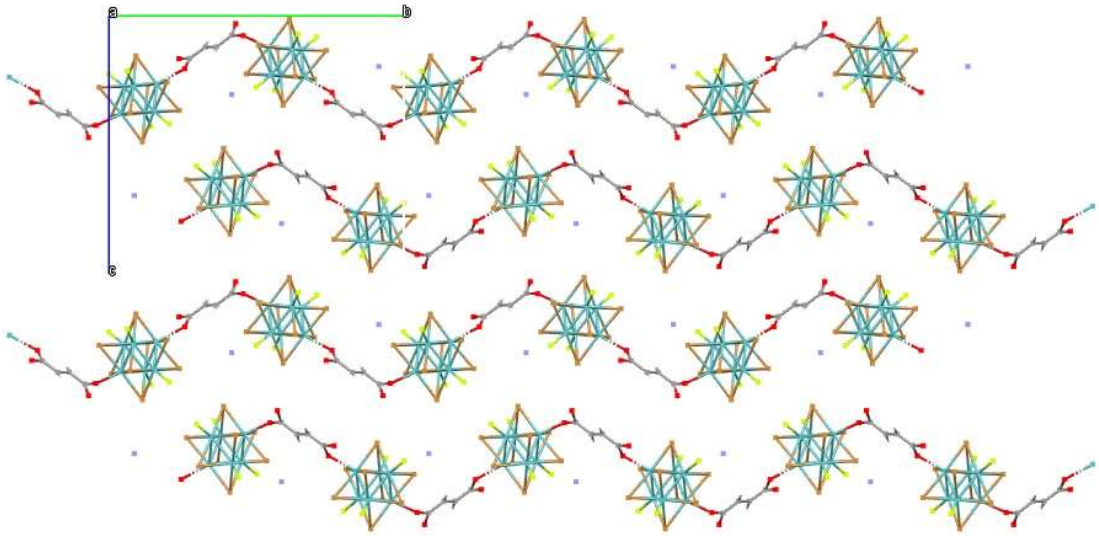


Figure 4.2 : Représentation du modèle de structure calculé en empilement vu selon l'axe *a*. Pour plus de clarté, les carbones et les hydrogènes du tétrabutylammonium ne sont pas représentés

Ces calculs mettent ainsi en évidence la tendance du fumarate à se placer de manière à former des chaines cluster-fumarate.

Références

S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. für Krist.*, 2005, 220, 567

A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648

Biova®, Polymorph Predictor™, 2017, Cambridge, Angleterre, Royaume-Uni

Biova®, Sorption, 2018, Cambridge, Angleterre, Royaume-Uni

A. Gabriel, M. Sant, P. Demontis and G.B. Suffritti, *J. Chem. Theory Comput.,* 2015, 11, 8, 3829

A. Ghoufi, J. Deschamps, G. Maurin, *Phys. Chem. C,* 2012, 116, 19, 10504

R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys*., 1955, 23, 1833

P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*., 1996, 77, 3865

A. K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwel, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 25, 10024

Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a consisté à élaborer des matériaux de coordination à cluster d'éléments de transitions. La stratégie mise en œuvre a été d'utiliser comme précurseur le composé à cluster $(nBu_4N)[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, qui a déjà fait ses preuves pour la synthèse de clustomésogènes. En effet, les atomes de fluor apicaux sont labiles et peuvent être remplacés par des ligands carboxylates à partir de réaction de formation de HF avec les acides carboxyliques correspondants. Ainsi, plusieurs ligands polycarboxyliques ont été expérimentés, mais également des ligands diamine et bipyridine. Il s'est avéré que la méthode de synthèse choisie, la mécanosynthèse, semble favoriser la production de matière ordonnée dans le cas de la réaction entre $(nBu_4N)[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et les ligands polycarboxyliques. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés. Les caractérisations physiques et structurales ont été réalisées à partir de deux matériaux polycristallins. Les matériaux obtenus, sous forme de poudre, à partir de la réaction mécanochimique entre $(nBu_4N)[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide téréphtalique ou l'acide fumarique, sont en effet ceux qui ont permis d'obtenir les modèles structuraux les plus aboutis bien que ce soient des modèles partiels. Dans ces modèles, les positions des cœurs des motifs à cluster $\{Mo_6Br^i_8\}$ apparaissent, et semblent former des chaines de coordination clusters/ligands. Selon les hypothèses émises à partir des résultats de caractérisation, les formules de ces matériaux pourraient s'écrire respectivement $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_4(C_5H_4O_2)^{a-a}{}_{2/2}],C_{10}H_{10}O_4$ et $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_{4-x}(C_4H_2O_4)^a{}_{(2+x)/2}],C_4H_4O_4$. Les simulations en cours, en collaboration avec l'Institut de Physique de Rennes, sont décrites dans le chapitre IV de ce manuscrit. En effet, à cause du contraste de densité électronique entre le cluster et les molécules organiques (ligands, contre cation tétrabutylammonium), nous nous trouvons à la limite de ce qui peut être réalisé en matière de résolution structurale sur poudre, y compris à partir de données de diffraction de grands instruments. La simulation est la technique envisagée afin de palier à ses limitations. Celle-ci a pour objectif d'une part de valider les modèles en chaines proposés et d'autre part, d'obtenir les modèles de structures complets.

Il avait été imaginé que le contre-cation tétrabutylammonium pourrait servir de moule pour créer une structure étendue bidimensionnelle ou tridimensionnelle poreuse. Il s'avère en réalité, comme les résultats de recherches antérieures obtenues par le Dr Gilles Daigre l'avaient suggéré, qu'il favorise plutôt des structures de coordination en chaînes. Cependant nous recherchons toujours à obtenir des structures de coordination de type MOF, et le

tétrabutylammonium est un cation volumineux qui peut permettre la génération de pores dans le matériau. La taille des ligands téréphtalate et fumarate, petits en comparaison à ce cation, est probablement la cause de la formation d'une structure en chaine. Il serait donc préconisé d'utiliser des ligands plus longs pour former des structures de coordination de plus haute dimensionnalité. Des ligands disponibles sur le marché, avec des groupement carbonés longs entre les fonctions coordinantes ont également permis d'obtenir de nouvelles phases cristallines par réaction mécanochimique avec $(nBu_4N)[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. Malheureusement, les structures obtenues s'amorphisent rapidement, leur cristallinité n'étant pas stable dans le temps. Les groupements de ces ligands sont des chaines alcane flexibles, ce qui pourrait être la cause de cette instabilité. Cependant, des ligands longs avec un groupement de type 'chaine alcène rigide' ne sont pas disponibles dans le commerce. Il pourra être envisagé par la suite de synthétiser des ligands alcènes dicarboxylique à longues chaines au laboratoire afin de mettre en œuvre cette stratégie. En outre, en vue d'applications, la synthèse d'un matériau de coordination tridimensionnel remplaçant tous les fluors apicaux n'est par ailleurs pas indispensable. En effet, la présence d'atomes de fluor restant sur les motifs coordinés pourrait permettre d'obtenir de bons résultats d'adsorption de dihydrogène grâce à la liaison polarisée Mo-F dans le motif à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$. De plus, pour des applications en photocatalyse il est préférable qu'une surface du motif à cluster reste accessible aux molécules à catalyser.

D'autres motifs à cluster polarisés, $[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]^{2-}$ et $[\{Mo_6I^i_8\}Cl^a_6]^{2-}$, ont été évoqués dans le chapitre IV de ce manuscrit. Ces motifs ont également de très bonnes propriétés de luminescence et sont actifs en photocatalyse. Ceux-ci peuvent être associés à des contre cations tétrabutylammonium ou césium. Les composés à clusters basés sur ces motifs sont beaucoup plus stables vis-à-vis de H_2O et sont manipulables à l'air, ce qui est un grand avantage d'un point de vue pratique. Des essais préliminaires ont été réalisés à partir de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ et de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$. Aucune réactivité n'a été notée pour le moment par mécanosynthèse entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ et l'acide téréphtalique. Des synthèses solvothermales ont été menées à partir de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ et de l'acide téréphtalique, de l'acide fumarique et de la 4,4'-bypiridine. À chaque fois, des nouvelles phases ont été formées. Cependant, ces nouveaux matériaux ne montrent pas d'évolution des spectres de photoluminescence par rapport à celles du composé de départ $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$, ce qui veut dire que les atomes de chlore apicaux n'ont pas été substitués. À partir des données de diffraction par le monocristal, la structure du produit de réaction solvothermale entre la 4,4'-bipyridine et $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$, de formule $(H_3O)_2(C_{10}H_8N_2)[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6],H_2O$, a pu être

déterminée. Celle-ci confirme que les groupes 4,4'-bipiridine ne sont pas attachés au cluster dans cette nouvelle phase. Les essais à partir de ces motifs méritent d'être poursuivis. Il sera peut-être nécessaire de tester des ligands de différentes natures et différentes stratégies de synthèses afin de conclure si ces motifs à clusters stables peuvent être utilisés en tant que briques moléculaires pour construire des édifices de coordination.

Annexes

1- Techniques de synthèse

1.1- Synthèse des précurseurs de départ

1.1.1- Synthèse du composé $MoBr_2$ de départ à haute température

La synthèse du composé de départ $MoBr_2$ a été effectuée par Noée Dumait, assistante ingénieur au CNRS, et Serge Paofai, ingénieur d'étude à l'Université de Rennes 1, membres de l'équipe d'accueil CSM. Le $MoBr_2$ est un composé de départ utilisé largement au sein du laboratoire et qui est synthétisé de manière continue.

Le $MoBr_2$ est synthétisé à haute température (750°C), par réaction gaz-solide entre de la poudre de molybdène (99,95%: Strem Chemicals) et du brome (99,8%: Alfa Aesar). Du diazote est utilisé comme gaz vecteur pour entrainer les vapeurs de brome. Ces vapeurs circulent ainsi dans un tube réactionnel en silice où le molybdène se trouve dans une nacelle. Le molybdène et les vapeurs de brome sont chauffés à l'aide d'un four tubulaire horizontal. Un robinet permet de selectionner le chemin emprunté par le diazote. Selon la voie empruntée, celui-ci pourra circuler seul ou transporter les vapeurs de dibrome vers la nacelle. La poudre de $MoBr_2$ ainsi obtenue au bout de deux jours de réaction présente une pureté supérieure à 99%. La figure A.1 montre le schéma du montage.

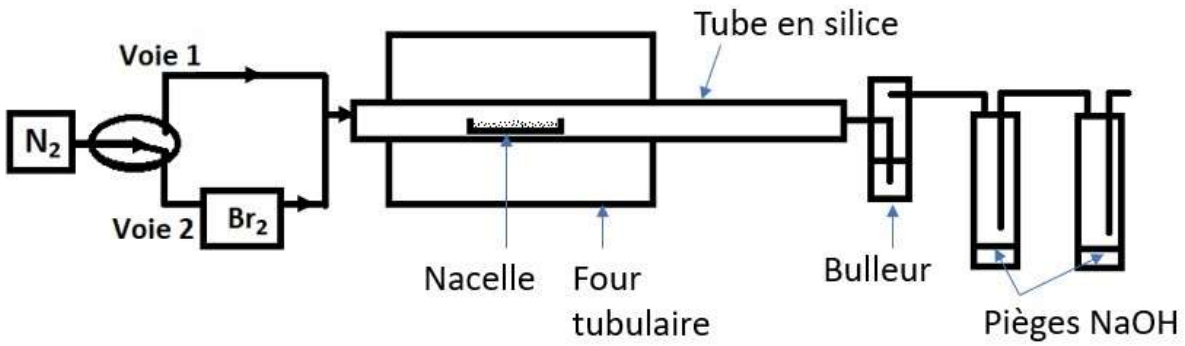


Figure A.1 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse de $MoBr_2$

La figure A.2 présente le schéma de la structure du $MoBr_2$.

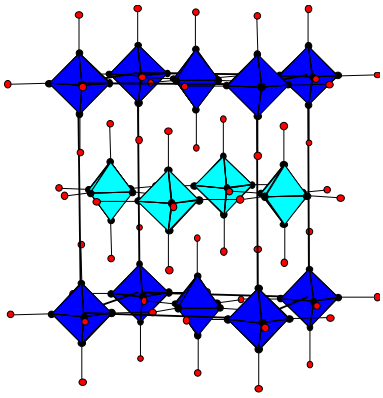


Figure A.2. : Schéma de la structure du $MoBr_2$. Les Brome inner sont omis par souci de clarté [H. Schäfer *et al.*, 1967 ; Y-Q. Zheng *et al.*, 1998].

Le produit obtenu est constitué de motifs à clusters $[\{Mo_6Br^i_8\}Br_6]^{2-}$ attachés les uns aux autres par quatre atomes de brome apicaux partagé selon la formule $[\{Mo_6Br^i_8\}Br^{a-a}_{4/2}Br^a_2]$ et formant une structure en feuillets (figure A.2). Ce composé ne peut pas être utilisé directement pour les synthèses avec ligands parce que les motifs à cluster $[\{Mo_6Br^i_8\}Br_6]^{2-}$ sont interconnectés. Ces motifs devront premièrement être isolés par réaction d'excision avec des sels de type AX (A= Cation, X= Halogène) avant d'être utilisables.

1.1.2- Synthèse du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$

J'ai effectué moi-même ces synthèses en utilisant les protocoles optimisés par le groupe clusters. 6g de fluorure de tétrabutylammonium trihydraté $(nBu_4N)F,3H_2O$ sont introduits dans un Schlenk et dissouts dans 5 mL de méthanol absolu par agitation magnétique. 3g de $MoBr_2$ sont ajoutés dans le Schlenk ainsi que 15 mL de méthanol absolu supplémentaire. Le méthanol est ajouté à cette étape, dans le but de récupérer le $MoBr_2$ qui se dépose sur les parois du Schlenk. Le Schlenk est portée à une température de 55°C dans un bain marie. La réaction est terminée au bout de 12 heures sous agitation. L'équation de la réaction est :

Eq. A .1 $$6\ MoBr_2 + 6\ (nBu_4N)F \rightarrow (nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6] + 4\ (nBu_4N)Br$$

Une fois la réaction terminée, la solution orange transparente contient le composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ dissous, du fluorure de tétrabutylammonium en excès et le bromure de tétrabutylammonium $(nBu_4N)Br$ produit lors de la réaction.

Pour récupérer le composé à cluster $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, celui-ci est recristallisé dans du dichlorométhane. Pour cela, le contenu du Schlenk est transvasé dans un cristallisoir dans le but d'évaporer l'éthanol. Après évaporation du solvant, le produit de réaction est dissous dans un minimum de dichlorométhane. La solution est ensuite concentrée dans un grand tube à essais. Au bout de quelques jours, des cristaux de couleur rouge de $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6],2CH_2Cl_2$ se forment. Ceux-ci sont récupérés et séchés sous vide dans un dessiccateur contenant de l'hemipentoxyde de phosphore P_2O_5, un puissant déshydratant. Après une semaine de séchage, les cristaux sont introduits en boite à gants, pour pouvoir les manipuler tout en évitant qu'ils ne s'hydratent. Le rendement de la réaction est supérieur à 95%.

1.1.3- Synthèse du composé $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$

La synthèse de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ a été réalisée par Noée Dumait à partir de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ *via* une réaction d'échange des ligands apicaux brome. La réaction est dérivée de celle publiée par Akagi [S. Akagi, *et al.,* 2018]. Elle consiste à faire réagir $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6]$ dans un mélange éthanol/HCl à 80°C pendant 24h00. Après réaction, la poudre de $Cs_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$ est extraite du produit de réaction à l'acétone puis recristallisée.

1.1.4- Synthèse du composé $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6]$

Le procédé de synthèse est celui publié par Akagi [S. Akagi *et al.*, 2018]. Il est similaire à celui rapporté dans le paragraphe précédent. L'équation de la réaction est :

Eq A.2 $6\ HCl + (nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Br^a_6] \rightarrow (nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}Cl^a_6] + 6\ HBr$

1.2- Mécanosynthèses par broyage

Les synthèses mécanochimiques ont été effectuées par broyage de mélanges de réactifs. Elles ont été réalisées par le biais de broyeurs mécaniques motorisés selon deux techniques de broyages distinctes :

- le broyage à oscillation s'effectue par vibration des éléments de broyage, broyant la poudre présente entre ces éléments par cisaillement et friction. La figure A.3 présente le principe du broyage à oscillation ;

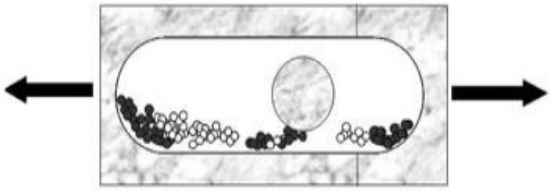


Figure A.3 : Schéma du principe du broyage à oscillation

- le broyage planétaire, qui, comme son nom l'indique, implique une rotation de la jarre de broyage autour d'un axe et sur elle-même. Quand le tambour effectue une rotation, les billes et la poudre sont entrainées par la force centrifuge et sont projetées sur les parois de la jarre. La figure A.4 montre le principe du broyage planétaire. Les billes impactent la poudre et la broient. Ce type de broyage est alors dit à impact et à friction.

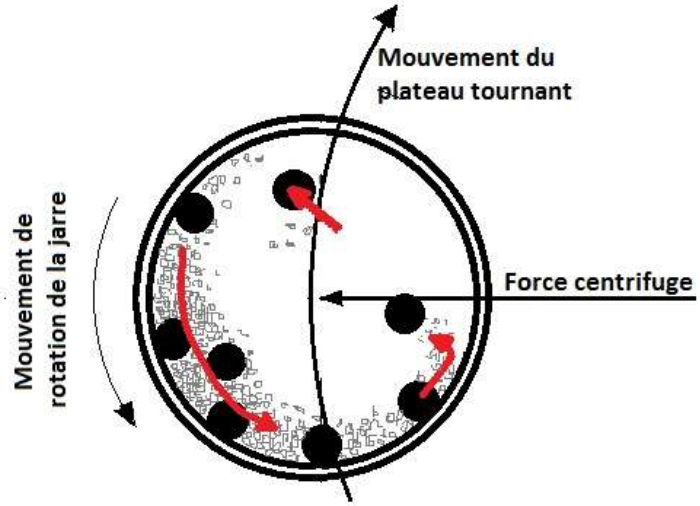


Figure A.4 : Schéma du principe du broyage planétaire

1.2-1. Broyeur à oscillation utilisé

Le broyeur utilisé est le modèle McCrone Micronising Mill [The McCrone Group, 2003]. Ce broyeur a été originellement agencé pour réaliser une réduction rapide et homogène de la taille des grains dans une poudre (dispersion de taille de grains petite) tout en conservant la cristallinité des grains, pour la réalisation d'analyses, et en particulier pour les mesures de diffraction des rayons X par la poudre.

La jarre contenant les cylindres de broyage est en polypropylène inerte. Les cylindres de broyage sont en agate. Chaque jarre contient 48 cylindres formant 8 rangs de 6 cylindres. Chaque cylindre fait une hauteur de 127 mm et une largeur de 120 mm. Les coins des cylindres

de broyage sont chanfreinés sur 1 mm c'est-à-dire que les coins à angle droit sont coupés pour obtenir des bords à pente symétrique et ainsi réduire les dommages par contact ponctuel. La figure A.5 partie gauche présente la forme des cylindres de broyage et la figure A.5 partie droite montre le mouvement des cylindres vue du dessus lors du broyage. La jarre possède une hauteur intérieure de 82,5 mm et une largeur intérieure de 45,0 mm. Ainsi le jeu de mouvement des cylindres s'étend sur 6,3 mm en hauteur et 9 mm en largeur. La figure A.6 montre le mouvement de l'ensemble des cylindres permettant le broyage de la poudre.

Pendant le broyage, chaque cylindre bouge en fonction de ses voisins. La poudre circule de manière continue entre les surfaces. La jarre de 125 mL peut contenir environ 4 mL de produit au maximum et 2 mL pour un broyage optimum. Une petite pollution de la part des cylindres dans un échantillon broyé est inévitable [The McCrone Group, 2003].

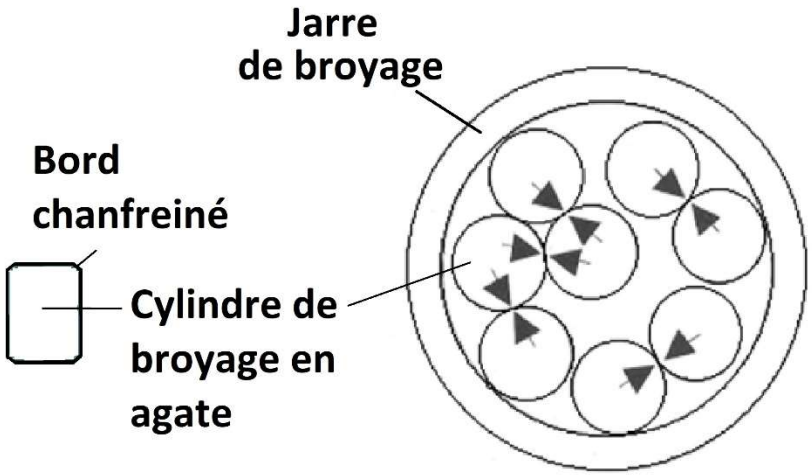


Figure A.5 : Schéma représentant la forme d'un cylindre de broyage du McCrone Micronising Mill vu de coté (à gauche), Jarre en vue de dessus représentant le mouvement des cylindres lors d'un broyage (à droite) [The McCrone Group, 2003]

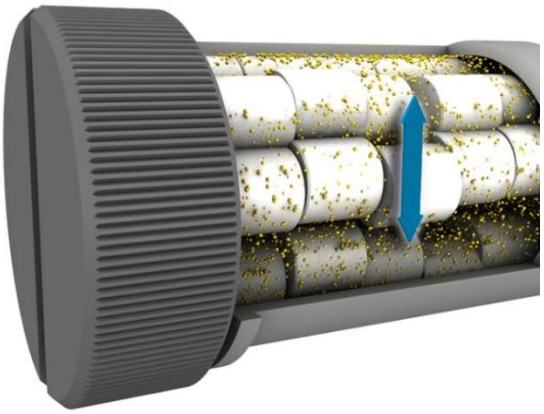


Figure A.6 : Représentation du broyage de la poudre par le McCrone Micronising Mill

Le broyeur est posé sur un support stable. Il est important que le support vibre le moins possible pendant l'opération car le maximum de l'énergie vibrationnelle doit être transmise à la jarre de broyage. L'énergie de broyage n'est pas réglable. La fréquence vibrationnelle est de 1000 à 1500 vibrations par minute en quatre étapes (50 à 60 Hz) [Micronising Mill, 2003]. Le jeu de cylindres de broyage doit rester complet pour effectuer un broyage dans les conditions préconisées par la notice, c'est-à-dire réaliser un frottement des cylindres les uns contre les autres. Ainsi le temps est le seul paramètre de contrôle de la réduction de taille des particules avec cet appareillage. Celui-ci régit ainsi l'avancement de la réaction mécanochimique (cf. chapitre II partie B - 4.2). Des solvants peuvent-être ajoutés dans la jarre pour le broyage (« broyage humide » cf. chapitre II et chapitre III, § 1.2-5.c). La figure A.7 montre l'aspect des cylindres après mécanosynthèse.

Figure A.7 : Photographie des cylindres en agate recouverts par la poudre (apparaissant agglomérée) après broyage

Lors des lavages des produits de réaction, le solvant est versé directement dans la jarre qui est secouée et la solution est récupérée à l'aide d'un capuchon en polypropylène inerte possédant deux trous de 6 mm, permettant de maintenir les cylindres de broyage en agate à l'intérieur de la jarre lors du passage de la solution.

1.2-2. Broyeur planétaire utilisé

Le broyeur utilisé est un modèle Retsch PM100 du groupe Verder Scientific [© Retsch GmBH, 2020]. La jarre possède un intérieur en agate de volume 125 mL et de masse 1,57 Kg. Au laboratoire, différentes tailles de billes en agate sont accessibles pour le broyage :

- une bille de 30mm de diamètre 37,4g ;

- une bille de 20 mm 11,4g ;
- six billes de 10mm de diamètre et de masses comprises entre 1,4 g à 1,6 g.

Le contrepoids de centre de gravité est réglable pour compenser la masse de la jarre et des billes. L'ajout de solvant est également possible pour un broyage humide. Le broyage peut s'effectuer de 400 à 650 rotations par minute (rpm) et le temps de broyage total, ainsi que les temps dans chaque sens de rotation, et les temps d'arrêt lors des changements de sens de rotation, sont réglables.

L'énergie de broyage dépend de la masse des billes, de leur circonférence et de leur nombre, ainsi que de la vitesse de rotation (nombre de rotation par minute, rpm). Le temps de broyage a, quant à lui, un impact sur l'état d'avancé de la réaction.

La figure A.8 montre l'aspect de la jarre et les billes en agate du broyeur planétaire après une synthèse.

Figure A.8 : Photographie de la jarre du broyeur planétaire (à droite) et des billes en agate recouvertes par le produit après synthèse (à gauche)

1.2-3. Procédures des synthèses

Les réactifs sont pesés et broyés en mortier en boite à argon pour les mélanger avant de les insérer dans la jarre de broyage. La jarre du broyeur à oscillation, plus petite, peut être insérée directement dans la boite sous argon, après plusieurs cycles de vide et fermée après insertion du mélange de réactifs. La jarre du broyeur planétaire, plus volumineuse (volume externe), est mise sous un flux d'argon pendant 15 minutes avant d'ajouter le mélange. L'ajout des solvants se fait sous air avec une seringue et la jarre est ouverte et refermée rapidement pour minimiser l'entrée d'air. Les solvants ajoutés sont secs, notamment le DMF qui est conditionné

dans des bouteilles en verre avec bouchon scellé, sur tamis moléculaire, et est toujours prélevé sous flux d'argon.

Les jarres fermées sont ensuite placées dans leurs broyeurs respectifs pour les synthèses. La jarre du broyeur à oscillation n'est cependant pas complètement étanche et elle se place de manière horizontale lors du broyage, ce qui laisse entrer de l'air pendant la synthèse. En effet, l'argon est plus lourd que l'air et la position horizontale provoque la fuite de celui-ci et son remplacement par de l'air si le bouchon n'est pas complètement étanche. A contrario, celle du broyeur planétaire se place de manière verticale et est serré dans le broyeur, ce qui la rend étanche.

1.2-4. Paramètres des synthèses

De manière générale, et dans ces travaux de thèse, les paramètres importants à faire varier afin d'optimiser la mécanosynthèse sont :

- la quantité des réactifs ;
- le rapport stœchiométrique des réactifs ;
- le solvant ou mélange de solvants ;
- l'ajout d'additifs ;
- la vitesse de broyage ;
- le temps de synthèse.

1.3- La synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale est définie comme une réaction chimique se déroulant dans un solvant à des températures proches ou supérieures au point d'ébullition, dans une enceinte fermée. La vapeur libérée par le solvant crée une pression importante dans l'enceinte. Cela permet de maintenir le solvant à l'état liquide et d'augmenter la solubilité et la réactivité des précurseurs dans le solvant, tout en réalisant les synthèses à des températures relativement basses (autour de 280°C).

Une partie des autoclaves utilisés a été usinée au laboratoire par Christophe Dérouet, technicien dans l'équipe CSM. Ces autoclaves possèdent un réacteur en téflon-PTFE de contenance 20 mL. Elles ont été construites sur le modèle d'autoclaves commerciales de Parr instruments avec une température maximale d'utilisation de 250°C [Parr ®, 1997]. Des

autoclaves commerciaux fournis par Parr Instrument ont été également utilisés. Ils possèdent un réacteur téflon-PTFE de contenance 11 mL et peuvent être portés à une température maximum de 275°C [Parr ®, 1997]. La figure A.9 montre, à gauche, le schéma d'un autoclave réalisé au laboratoire, et à droite, le schéma d'un autoclave commercial. Les corps de ces enceintes sont en acier inoxydables. Les autoclaves permettent de contenir la pression à l'intérieur du réacteur. Le téflon-PTFE, qui constitue les réacteurs de ces autoclaves, est un matériau qui a pour qualités une inertie chimique et une bonne résistance en température.

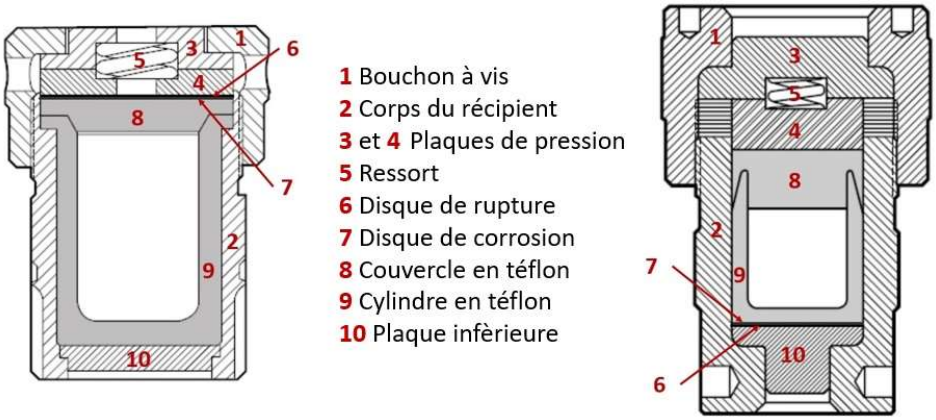


Figure A.9 : Schéma de la constitution des autoclaves utilisées [Parr ®, 1997 ; Parr ®, 2020]

Des réacteurs semi-transparents en téflon-PFA, de contenance 8 mL ont également été utilisés pour des températures n'excédant pas 80°C.

Pour réaliser une synthèse, les réactifs sont introduits avec le solvant avec un volume maximum de deux tiers du volume du contenant en téflon. En effet, il faut qu'il y ait un espace pour que la pression du solvant puisse s'établir. Dans le cas contraire, la synthèse n'aura pas lieu et le récipient sera endommagé. De même, les masses en réactifs de départ sont limitées, notamment en termes de masse organique. En effet, les parties organiques décomposées sont volatiles, ce qui peut augmenter la pression au sein de l'enceinte. La limite dépend du récipient utilisé. Le tableau A.1 donne les masses de réactifs maximum en fonction du récipient, d'après les consignes fournisseurs des autoclaves normés [Parr ®, 1997].

Tableau A.1 : Limites des masses de réactifs en fonction du récipient utilisé selon les consignes fournisseurs pour les autoclaves normés fournis par PARR instruments [Parr ®, 1997].

	Masse de réactifs maximum	Masse organique maximum
Autoclave avec réacteur 20mL – limite 250°C	2 g	0,2g
Autoclave avec réacteur 11mL – limite 275°C PARR	1 g	0,1g

La pression au sein des enceintes est corrélée à la température de synthèse, le volume de réactifs dans le réacteur et la quantité de réactifs inorganiques et organiques. Les paramètres à faire varier dans la synthèse sont :

- la quantité et concentration des réactifs ;
- le ratio des réactifs ;
- le solvant ou mélange de solvants ;
- le pH (ajout d'acide ou de base) ;
-l'ajout d'additifs ;
- la température ;
- le temps de synthèse.

Une fois les paramètres ajustés pour une synthèse d'un matériau, le temps est celui qui peut permettre de contrôler la taille des cristallites.

La synthèse solvothermale a été utilisée, dans notre cas, comme moyen pour effectuer des synthèses à basse température de 80°C à 150°C. Les solvants utilisés sont les plus purs et les plus secs possibles pour éviter une hydrolyse des clusters.

2- Techniques de caractérisation

2.1- Diffraction des rayons X par le monocristal

2.2-1- Acquisition des données

Les données ont été mesurées à partir d'un diffractomètre 4 cercles D8 Venture Brucker AXS équipé d'une double micro-source (Mo, Cu) et d'un détecteur bidimensionnel CMOS-PHOTON100. Les mesures ont été réalisées au CDIFX « Centre de DIFractométrie X » par Thierry Roisnel, Vincent Dorcet, docteurs et ingénieurs de recherche, et Marie Cordier ingénieure. Ils ont réalisé le choix du cristal, l'enregistrement des données avec le programme Brucker APEX 3 [APEX3, 2016], ainsi que l'affinement et la réduction des données avec le programme SAINT [G.M. Sheldrick, 2013] et la correction d'absorption de l'échantillon par la méthode multi-scan à l'aide du programme SADABS [G.M. Sheldrick, 2014/5].

La collecte des données de diffraction est réalisée à partir de cristaux placés dans de la graisse Paratone ® et à une température de 150 Kelvin (-123°C) à l'aide d'un cryostat azote Cryostream 800+ Oxford Cryosystems (80 - 500 K), dont est équipé le diffractomètre, et avec la longueur d'onde Kα du molybdène (0,71073 Å). Les informations obtenues à partir de cette collecte sont le réseau de Bravais, les paramètres de la maille, les intensités des tâches de diffraction et leurs indices de Miller associées. Le nombre de réflexion obtenu par la diffraction par le monocristal est généralement grand (50000) et permet une résolution structurale. La qualité de celle-ci dépend de la qualité des données collectées et donc de la qualité du cristal.

2.1-2- Résolution structurale

La résolution des structures a été faite sur la plateforme WinGX [L. J. Farrugia, 1999 ; L. J. Farrugia, 2012] à l'aide du logiciel SHELXT [G. M. Sheldrick, 2015]. Le logiciel SHELXT emploie une combinaison des méthodes directes et de Patterson [A. L. Patterson, 1934]. Le programme utilise, en effet, un algorithme double espace pour s'affranchir des difficultés posées par une résolution *via* les méthodes directes seules, c'est à dire le placement des atomes légers face aux atomes lourds (cf. ces annexes, § 2.2-5.) et l'ambiguïté sur le groupe d'espace trouvé quand plusieurs groupes susceptibles de correspondre ont les mêmes extinctions systématiques. La résolution nécessite les paramètres de maille et le réseau de Bravais qui ont été identifiés lors de l'acquisition des données de diffraction par le monocristal et la connaissance des éléments chimiques dans le cristal.

La résolution du problème de la phase est premièrement réalisée par des itérations en double espace dans le groupe *P*1, pour ne pas avoir à réindexer les réflexions. Ainsi, les extinctions systématiques ne sont pas prises en compte et toutes les tâches de diffraction, mêmes les moins intenses, sont utilisées pour identifier la meilleure solution. Le résultat est ensuite exploité pour trouver le groupe d'espace et le déplacement d'origine de la phase par rapport à celle déterminée en *P*1. La carte de densité est alors calculée par transformée de Fourrier et les pics de densité électronique sont assignés aux différents atomes après dix cycles de modification de densité, qui consiste à moyenner les phases des réflexions équivalentes. Les densités intégrées sont également mises à l'échelle lors de cette étape afin de les faire correspondre aux densités des éléments atomiques à placer. Un affinement est ensuite effectué par moindres carrés. Lorsque le groupe d'espace est un groupe de Sonhke, un paramètre de Flack est déterminé [H. D. Flack, 1983 ; S. Parsons *et al.*, 2013]. Si sa valeur l'impose, un inversement de la structure est alors réalisé afin de trouver la configuration absolue. La structure est ensuite construite en utilisant une matrice triangulaire des distances les plus courtes entre les atomes tenant compte de la symétrie, puis les molécules sont centrées de manière optimale dans la maille. Plusieurs solutions de structure dans plusieurs groupes peuvent être proposées en sortie du programme.

Parmi les modèles proposés, le modèle structural à affiner est choisi selon sa pertinence en termes de facteurs d'accord (χ^2, R_1, wR_2) de composition chimique et d'arrangement structural attendu.

2.1.3- Affinement du modèle structural

L'affinement des modèles structuraux est réalisé avec le logiciel SHELXL-2014 [G. M. Sheldrick, 2015-2] sur la plateforme WinGX ou/et à travers le programme Olex2 [O. V. Dolomanov *et al.*, 2009]. L'affinement est réalisé par la méthode des moindres carrés sur les facteurs de structure au carré. Les déplacements atomiques ont été considérés anisotropes et les atomes d'hydrogène ont été placés sur la carte des densités résiduelles à l'aide de la commande HFIX de SHELX.

2.2- Diffractométrie des rayons X par la poudre

2.2.1- Acquisition des données de diffraction des rayons X sur diffractomètre de laboratoire

Les mesures de diffraction des rayons X par la poudre en laboratoire ont été réalisées sur un diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano D8 Advance de Brucker AXS. Celui-ci est équipé d'une anticathode de cuivre alimentée par un générateur stable à 40kV et 40mA, qui constitue sa source de rayons X. Un monochromateur en germanium (111) permet de sélectionner la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde 1,54056 Å). Un détecteur rapide Lynx Eye possédant 192 détecteurs ponctuels réalise la collecte du faisceau diffracté. La figure A.10 illustre l'agencement d'un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano.

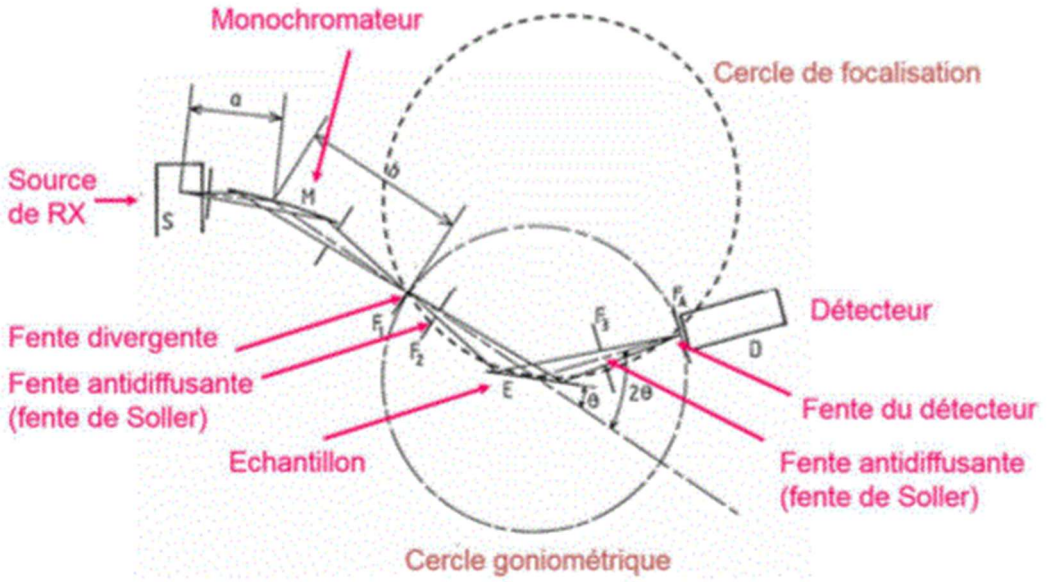


Figure A.10. Schéma d'un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano

Du fait de la petite quantité des échantillons à mesurer, la majorité des mesures en laboratoire a été réalisée à l'aide d'un porte échantillon Bruker comprenant une plaque en silicium monocristallin insérée dans un support en PMMA. Le porte-échantillon diffracte peu dans la zone de mesure entre 10 et 120°2Θ, ce qui permet de limiter l'apport de fond continu du porte échantillon lors de l'acquisition. La plaque de silicium ne présente aucun retrait ce qui permet d'analyser des petites quantités de poudre. La figure A.11 montre le porte échantillon en silicium monocristallin sur lequel la poudre d'un composé est étalée.

Figure A.11 : Photographie du porte échantillon de diffraction X par la poudre en silicium monocristallin sur lequel la poudre d'un composé est étalée.

Quelques mesures ont été réalisées sur des portes échantillons en PMMA usinées à l'INSA (Institut National de Sciences Appliquées) de Rennes.

Les données ont été collectées par le biais du logiciel DiffracPlus XRD Commander fournis par Bruker [M. Kienle et *al.*, 2003]. Celui-ci permet de gérer les mesures et d'afficher l'ensemble des informations d'état du diffractomètre.

2.2.2- Acquisition de données de diffraction des rayons X au synchrotron SOLEIL (Ligne CRISTAL)

Les mesures synchrotron permettent d'accéder à de plus hautes énergies de faisceau qu'en laboratoire et avec une meilleure résolution. Cela conduit à un diagramme de poudre contenant plus de réflexions et sur lequel les positions des raies peuvent être déterminées de manière plus précise. La longueur d'onde monochromatique du faisceau de mesure, qui peut être choisie, permet d'accéder à un nombre de réflexions plus important qu'en laboratoire. Le but est de pouvoir déterminer les positions des molécules organiques de faible densité électronique comparativement à celle des motifs à clusters, lors d'une résolution de structure à partir des données de diffraction des RX. Les mesures se font dans des capillaires en verre de chalcogénure de diamètre 0,3 mm.

Les mesures ont été réalisées au Synchrotron SOLEIL (Centre français de rayonnement Synchrotron) sur la ligne CRISTAL dans le cadre du BAG (Block allocation Group) du réseau RECIPROCS. Elles ont été effectuées par le Dr Benoit Baptiste, Ingénieur de recherche à Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés à Paris, avec Erik Elkaim, scientifique de Ligne.

La ligne CRISTAL possède un double monochromateur cristal (DCM) en silicium (111). Le réglage de celui-ci est assuré par un actionneur piézoélectrique contrôlé par une boucle de rétroaction à partir de l'intensité ou de la position mesurées en aval. La figure A.12 donne un schéma simplifié de la ligne et du diffractomètre. Le domaine d'énergie accessible est de 5 à 30 KeV.

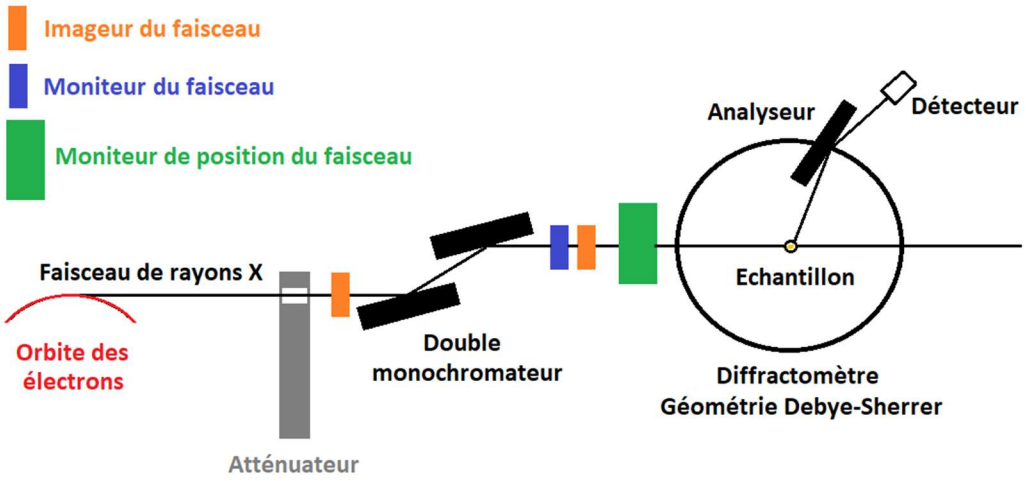


Figure A.12 : Schéma simplifié de la ligne et du diffractomètre

Le diffractomètre utilisé est un 2 cercles en géométrie Debye-Scherrer sur lequel la mesure s'effectue, par conséquent, en transmission du faisceau à travers le capillaire contenant l'échantillon (figure A.12). Il possède un détecteur multi-analyseurs en silicium (111) permettant de mesurer un diagramme de poudre complet jusque 100°2θ. Les échantillons de poudre ont été analysés à 18,458 KeV (longueur d'onde 0,677210 Å) avec un pas de 0,003°2θ.

2.2.3- Indexation des raies de diffraction

Sur les diagrammes de diffraction par la poudre, le recouvrement des raies de diffraction conduit à la sommation de chaque composante individuelle. Pour extraire ces composantes individuelles sans modèle structural préalable, une décomposition est alors réalisée. L'indexation est la première étape. Son but est de déterminer les paramètres de maille unitaire du composé cristallisé. Les diagrammes de poudre ont été indexés par dichotomie successive à l'aide du programme DICVOL06 [A. Boultif *et al.*, 2004].

La première partie de l'indexation consiste à extraire les positions angulaires des réflexions de Bragg. Dans notre cas, les raies à indexer sont choisies manuellement dans le logiciel WinPLOTR [T. Roisnel et J. Rodríquez-Carvajal,, 2001].

Dans le but de déterminer les paramètres et la symétrie de la maille ainsi que les indices de Miller pour chaque raie, il faut résoudre l'équation fondamentale :

Eq. A.3 $$Q_{hkl} = \frac{1}{d^2} = h^2 Q_A + k^2 Q_B + l^2 Q_c + 2klQ_D + 2hlQ_E + 2hkQ_F$$

Avec $$Q_A = a^{*2} \qquad Q_D = b^* c^* cos\alpha^*$$

$$Q_B = b^{*2} \qquad Q_E = a^* c^* cos\beta^*$$

$$Q_c = c^{*2} \qquad Q_F = a^* b^* cos\gamma^*$$

L'équation A.3 est exprimée ici dans le réseau réciproque. *a, b, c,* α, β, γ, sont les paramètres de maille inconnus dans l'espace direct et *a**, *b** *c**, α*, β*, γ∗, les paramètres de la maille réciproque. Les indices de Miller, *h*, *k* et *l*, pour chaque raie à indexer, sont également inconnus. N étant le nombre de raies, cela mène à un système de N équations pour (3N+6) inconnues.

Les simplifications des expressions de l'équation fondamentale dans le réseau direct dépendent de la symétrie. Le tableau A.2 montre les simplifications possibles en fonction du système cristallin. Plus la symétrie est grande, moins le nombre d'inconnues est grand. Ainsi, cette équation se simplifie considérablement pour des symétries élevées. A titre d'exemple, pour le système cubique, *a*=*b*=*c* et α=β=γ=90° et le nombre de paramètres de maille inconnus, n, est égal à 1.

Tableau A.2 : Simplifications de l'équation fondamentale dans l'espace direct en fonction du système cristallin

Système cristallin	Q_{hkl}
Cubique (n=1)	$\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$
Quadratique (n=2)	$\frac{h^2+\ l^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal (n=2)	$\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}$
Trigonal (réseau rhomboédrique) (n=3)	$\frac{(h^2+k^2+l^2)sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(cos^2\alpha-cos\alpha)}{a^2(1-3\,cos^2\alpha+2\,cos^3\alpha)}$
Orthorhombique (n=3)	$\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
Monoclinique (n=4)	$\frac{h^2}{a^2sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2sin^2\beta}-\frac{2hlcos\beta}{acsin^2\beta}$
Triclinique (n=6)	Pas de simplification possible

Dans la méthode par dichotomie successive utilisée dans le programme DICVOL06, la recherche de solution se fait dans l'espace direct, exceptée dans le cas de la symétrie triclinique, pour laquelle l'expression ne peut pas être simplifiée. D'après les calculs réalisés par A. Boultif et D. Louër., l'expression dans l'espace des paramètres (espace réciproque) s'est avérée plus avantageuse pour l'application de la procédure de dichotomie [A. Boultif et D. Louër, 1991].

Le principe de la méthode est l'analyse de l'espace des paramètres en divisant les côtés et les angles de maille en intervalles égaux. Ces intervalles sont de 0,5 Å et de 5° [A. Boultif et D. Louër, 1991 : A. Boultif et al., 2004] et diminuent sur la dernière étape de dichotomie. Pour chaque domaine de volume, des valeurs de Q sont déterminées dans une plage [*Q-(hkl),*

$Q_+(hkl)$]. Chaque domaine peut contenir une solution si pour chaque raie observée Qi, l'inégalité suivante est vérifiée :

Eq. A.5 $$Q_-(hkl) + \Delta Qi < Qi < Q_+(hkl) + \Delta Qi$$

où ΔQi est l'erreur absolue sur le Q_i observé. Les domaines vérifiant l'inégalité sont alors à nouveau divisés, les autres étant éliminés. Chaque système cristallographique est exploré séparément et le processus de dichotomie est répété 7 fois au maximum, pour obtenir la maille unitaire la plus probable.

A la fin, les paramètres de maille déterminées sont affinés par moindre carrées. Les facteurs d'accord M_N [P. M. de Wolff, 1968] et F_N [G. S. Smith et R. L. Snyder., 1979] sont calculés :

Eq. A.6 $$M_N = \frac{Q_N}{2\overline{\Delta Q}\, N_{calc}}$$

avec $$\overline{\Delta Q} = = \frac{1}{N}\sum_i |Q_{i\,obs} - Q_{i\,calc}|$$

Eq. A.7 $$F_N = \frac{1}{\overline{\Delta 2\theta}} \cdot \frac{N}{N_{calc}}$$

avec $$\overline{\Delta 2\theta} = \frac{1}{N}\sum_i |2\theta_{i\,obs} - 2\theta_{i\,calc}|$$

Q_N est la valeur de Q pour la $N^{ième}$ raie observée, N le nombre de raies observées, N_{calc}, le nombre de raies calculées jusqu'à la $N^{ième}$ raie observée. $\theta_{i\,obs}$ est l'angle de la $i^{ème}$ raie observée et $\theta_{i\,calc}$, l'angle calculé pour cette $i^{ème}$ raie observée. M_N permet de rendre compte de la qualité de l'indexation et F_N de la qualité des données. En effet, la qualité de l'indexation va dépendre de la qualité des données. Usuellement ces facteurs d'accord devraient être égaux ou au-dessus de 20 pour que la maille trouvée soit jugée satisfaisante.

Le programme indexe tout d'abord les 20 premières raies des plus bas angles vers les plus hauts angles de Bragg, et étend le résultat à toutes les raies pointées sur le diagramme. Comme les premières sont souvent les mieux définies (moins de recouvrement), cela permet de limiter les erreurs. Ainsi le résultat de mailles trouvées pour les 20 premières raies est donné, ainsi qu'une maille affinée comprenant les raies suivantes. Le programme DICVOL06 possède également une tolérance aux impuretés qui peut être sélectionnée dans le cas où la poudre est suspectée contenir plusieurs phases. Ainsi, le programme calculera les mailles les plus appropriées au problème en éliminant certaines raies. Le programme génère, pour chaque maille calculée, un fichier qui sera utilisé dans l'extraction des composantes individuelles à l'aide d'un affinement de Le Bail (cf. § 2.2.4).

Dans notre cas, les données étant souvent de qualité pauvre et les poudres contenant des impuretés, les facteurs d'accord ont rarement dépassé la valeur de 20. Il a souvent été nécessaire de se référer à l'affinement de Le Bail à l'aide de plusieurs groupes d'espace testés, pour confirmer que la maille calculée était possiblement la maille réelle.

2.2.4- Extraction des composantes individuelles par la méthode de Le Bail

L'affinement d'un diagramme des rayons X par la poudre consiste en la modélisation de ses raies par une fonction analytique :

Eq. A.8 $$y_{i\,calc} = b_i + \sum_k I_k \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$$

La fonction $y_{i\ calc}$ représente le modèle mathématique du profil du diagramme de diffraction X par la poudre, obtenu sur une phase pure. Dans l'équation A.8, b_i représente le fond continu, I_k est l'intensité intégrée pour la raie k, Ω= g*f la fonction analytique de profil normalisée des raies, avec g la fonction instrumentale, et f la fonction contenant l'information microstructurale de l'échantillon. $2\theta_k$ est la position de Bragg (en °2θ) de la raie k du diagramme, $2\theta_i$, une position angulaire sur cette même raie (en °2θ). $\Omega(2\theta_i\text{-}2\theta_h)$ est ainsi la fonction analytique qui représente la forme de la raie k. Dans notre cas, la fonction choisie pour modéliser au mieux les profils des raies est une fonction de pseudo Voigt [G. K. Wertheim, 1974] :

Eq. A.9 $$f(\beta_L, \beta_G, \eta, x) = G(0)[\eta L(x) + (1-\eta)G(x)]$$

Avec $x=2\theta_i\text{-}2\theta_k$, η est la fraction lorentzienne qui est comprise entre 0 et 1, appelé aussi facteur de forme. β est la largeur intégrale, c'est-à-dire la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même aire que la raie de diffraction. L(x) est la fonction Lorentzienne et G(x) la fonction Gaussienne. G(0) est la hauteur maximale de la raie en soustrayant le fond continu.

La décomposition du diagramme en ses composantes individuelles, appelé aussi « *Pattern Matching* », terme qui sera utilisé par la suite, permet l'affinement du diagramme de poudre sans modèle structural préalable. Il nécessite seulement le groupe d'espace et les paramètres de mailles approchés, qui ont été déterminés lors de l'étape d'indexation. Les *Pattern Matching* ont été réalisés sur la plateforme WinPlotR [T. Roisnel et J. Rodríquez-Carvajal, 2001] avec le programme Fullprof [J. Rodríquez-Carvajal et T. Roisnel, 2004], qui utilise la méthode de Le Bail. Celle -ci est fondée sur une formule de décomposition proposée par Rietveld en 1967 [H. M. Rietveld, 1967], utilisée par Le Bail *et al.,* de manière itérative, pour extraire les

intensités intégrées I_k [Le Bail *et al.*, 1988]. L'algorithme de Le Bail permet d'affiner séparément les intensités intégrées et les paramètres de profil.

Dans un *Pattern Matching*, les paramètres affinés sont :

- le zéro du diagramme. En effet, le diagramme peut être décalé en angles en fonction de la hauteur d'échantillon pendant la mesure de diffraction des rayon X par la poudre ou du zéro du goniomètre, ou l'absorption de l'échantillon ;
- les paramètres de maille *a, b, c, α, β, γ* ;
- l'asymétrie des raies de diffraction aux petits angles dans le cas des diffractogrammes enregistrés en géométrie Bragg Brentano [Berar *et al.*, 1958]. Sur les diffractogrammes enregistrés sur l'appareil D8 advance, l'asymétrie du profil raie a été affinée jusque l'angle 30°2θ, au-delà duquel elle n'est plus observée ;
- la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) dont la formule utilisée a été développée par Cagliotti *et al*. [Cagliotti et al., 1958] :

Eq A.10 $$\mathrm{FWHM}^2 = \mathrm{U}\tan^2\theta + \mathrm{V}\tan\theta + \mathrm{W}$$

Pour s'approcher au mieux du diagramme de poudre observé, la méthode de Le Bail se base sur la minimisation du résidu χ^2 par la méthode des moindres carrés. Cette fonction s'écrit :

Eq. A.11 $$\chi^2 = \sum_i w_i\{ y_{i\,obs}(x) - y_{i\,calc}(x)\}^2$$

Avec w_i le poids statistique appliquée à la $i^{ième}$ observation :

Eq. A.12 $$w_i = {}^{1}/_{\sigma^2_{y_{i\,obs}}}$$

Et σ_i la variance de l'observable yi :

Eq. A.13 $$\sigma_i = {}^{1}/\sqrt{y_{i\,obs}}$$

Le résidu χ^2, ne suffit pas à rendre entièrement compte de la qualité de l'affinement. C'est pourquoi nous considérons également les facteurs d'accords suivants :

Eq. A.14 $$R_p = \frac{\sum_i |y_{i\,obs} - y_{i\,calc}|}{\sum_i y_{i\,obs}}$$

Eq. A.15 $$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i\{ y_{i\,obs} - y_{i\,calc}\}^2}{\sum_i w_i\, y_{i\,obs}{}^2}\right)^{1/2}$$

Eq. A.16 $$R_{exp} = \left(\frac{(N-P)}{\sum_i^N w_i\, y_{i\,obs}{}^2}\right)^{1/2}$$

Avec R_p le facteur de profil, R_{wp}, le facteur d'accord pondéré, et R_{exp} le facteur de profil attendu. R_{exp} témoigne de la qualité des données en termes de statistique de comptage.

L'affinement permet d'extraire, en plus des paramètres de profil des raies du diagramme et des paramètres de maille affinés, une liste des indices de Miller *hkl* selon le groupe d'espace accompagnées de leurs intensités calculées correspondantes, qui sera utilisé pour la détermination du modèle structurale.

2.2.5- Détermination du modèle structural

Les résolutions structurales à partir des données sur poudre décrites dans ce manuscrit ont été réalisées par les méthodes directes à l'aide du logiciel Expo2009 [A. Altomare *et al.*, 2009]. Ces méthodes permettent d'obtenir les phases α_{hkl} des facteurs de structure $F_{hkl} = |F_{hkl}|\exp(i\alpha_{hkl})$ à travers l'utilisation de probabilités statistiques [D. Sayre, 1952 ; H. Haupmann et J. Karle, 1953 ; H. Schenk, 1984]. La détermination du modèle structural nécessite la connaissance préalable du groupe d'espace et du contenu de la maille. Plusieurs étapes de calcul sont nécessaires :

- une courbe de Wilson est calculée afin d'obtenir le facteur de déplacement atomique global B ;
- le programme réalise alors la détermination des phases des facteurs de structure à partir des amplitudes des raies du diagramme extraites de l'affinement de Le Bail. A la fin de cette étape, la transformée de Fourier des facteurs de structure est réalisée afin d'obtenir une carte de densité électronique. Un algorithme permet, ici, d'éliminer les effets d'ondulation de la densité électronique afin de diminuer les biais de résolution [A. Altomare *et al.*, 2008] ;
- les maxima de densité électronique sont assignés à un élément atomique ne comprenant pas l'hydrogène. Ils sont ensuite graduellement ré-assignés selon la composition, à travers une suite de procédures cycliques combinant transformées de Fourier directes et inverses, et l'affinement du modèle par la méthode des moindres carrés [A. Altomare *et al.*, 2002 ; A. Altomare *et al.*, 2008].

Le désavantage des méthodes directes est que la présence d'atomes lourds peut entraver la détection des espèces atomiques les plus légères [Altomare et al., 2002]. En effet, les phases sont

déterminées notamment à l'aide des réflexions les plus intenses et les atomes lourds diffractent plus que les atomes légers. Le logiciel utilise un algorithme de connectivité des éléments chimiques à la fin de la procédure de Fourrier afin de pallier au mieux cette difficulté [A. Altamare *et al.*, 2004]. L'efficacité de l'algorithme diminue cependant avec la quantité d'atomes lourds.

Quelques calculs ont été réalisés par les méthodes d'inversion de charges (logiciel Superflip [L Palatinus *et al.*, 2007]) et les méthodes dans l'espace direct (logiciel FOX [V. Favre-Nicolin *et al.*, 2001]) mais ne sont pas rapportés ici.

2.2-6. Affinement du modèle structural

L'affinement des modèles structuraux partiels est réalisé par la méthode de Rietveld [H. M. Rietveld, 1967] avec le logiciel Fullprof [J. Rodríguez-Carvajal, 2004], sur la plateforme WinplotR [T. Roisnel et al., 2001]. Cette méthode permet d'affiner les positions atomiques à partir des données de diffraction des rayons X par la poudre. Le diagramme est modélisé à partir du modèle de structure *via* la fonction $y_{i\ calc}$ (eq. A10) donnée dans le paragraphe 2.2-4, dans laquelle, l'intensité I_k à la $k^{ième}$ réflexion est modélisée par :

Eq. A17 $$I_k = SM_kL_kP_k|F_k|^2$$

S représente le facteur d'échelle, M_k la multiplicité de la réflexion, L_k le facteur de Lorentz polarisation et P_k, le facteur d'orientation préférentielle des cristallites. F_k, le facteur de structure pour la réflexion k, est donné par la formule :

Eq. A.18 $$F_k = \sum_j N_j f_j e^{2\pi\ (hx_j+ky_j+lz_j)-B_j\frac{sin^2(\theta_k)}{\lambda^2}}$$

avec Nj le taux d'occupation de l'atome j, qui peut être calculé par le rapport entre la multiplicité du site dans lequel se trouve l'atome et la multiplicité générale du groupe d'espace. f_j représente le facteur de diffusion de l'atome j, x_j y_j z_j sont ses coordonnées dans la maille, Bj représente le facteur de diffusion atomique isotrope et *h, k, l* sont les indices de Miller à la réflexion k.

Pour l'affinement structural à partir du diagramme des rayons X par la poudre, les paramètres de profil utilisés sont ceux qui ont été déterminés lors de l'affinement de Le Bail. Les paramètres qui peuvent être affinés sont donc :

- le facteur d'échelle ;

- la position des atomes ;
- le facteur de déplacement atomique ;
- le taux d'occupation des atomes. En effet les sites ne sont pas obligatoirement occupés sur toutes les mailles du solide ;
- le fond continu du diagramme, qui peut être de nouveau affiné au besoin, ainsi que tous les paramètres de profil.

L'affinement par la méthode de Rietveld est basé, comme l'affinement par la méthode de Le Bail, sur la minimisation du résidu χ^2 (eq. A.13). Le facteur χ^2 ne permettant pas à lui seul de juger de la qualité de l'affinement du modèle structural, les facteurs d'accord suivants seront également considérés :

Eq. A.19 $$R_B = \frac{\sum_k |I_{k\,obs} - I_{k\,calc}|}{\sum_k I_{k\,obs}}$$

Eq. A.20 $$R_F = \frac{\sum_k \left| I_{k\,obs}^{1/2} - I_{k\,calc}^{1/2} \right|}{\sum_k I_{k\,obs}^{1/2}}$$

Avec R_B le facteur de Bragg et R_F le facteur de Fourrier, qui dénotent de la correspondance entre le jeu d'intensité des raies calculé à partir du modèle structural et celui du diffractogramme observé. Il est à noter que l'affinement d'un modèle de structure partiel suppose d'estimer que la distribution des intensités de raies du diffractogramme par la poudre est la même que celle calculée par le biais du modèle structural partiel. Plus le modèle est complet, plus cette approximation est valable [L. B. McCusker *et al.*, 1999].

2.3- Spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les liaisons chimiques dans une molécule peuvent entrer en résonnance à certaines énergies, selon un ou plusieurs modes de résonnance. Ainsi, elles ont une signature spécifique d'absorption qui peut être observée sur un spectre infrarouge sous la forme de bandes d'absorption. Les bandes d'absorption observées dépendent des éléments chimiques et des symétries présentes dans une molécule, mais aussi de son environnement proche. Dans notre cas, les mesures sont réalisées pour déterminer si une liaison s'est formée entre les motifs à cluster et les ligands. Cela se fait en observant les déplacements de bandes sur les fonctions caractéristiques des ligands et celles des liaisons dans les motifs à cluster. La zone de mesure

en infrarouge moyen est de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}, ce qui permet d'observer le spectre d'absorption des liaisons de l'eau et des parties organiques. La zone de mesure en infrarouge lointain, entre 400 cm^{-1} et 60 cm^{-1}, permet d'observer les vibrations des liaisons des motifs à cluster.

Une partie des mesures en moyen Infrarouge a été réalisée dans l'équipe Organométallique : Matériaux et Catalyse (OMC) à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), sur un spectromètre Brucker FT-IR Equinox 55. Les échantillons ont été placés dans du bromure de potassium (KBr), composé transparent dans le proche infrarouge. Une fois les échantillons broyés avec le KBr et pastillés sous vide, la mesure a lieu en transmittance. Le blanc est réalisé avec une pastille de KBr pur.

Des mesures ont été réalisées sur un spectromètre Brucker FT-IR Vertex 70 équipé d'un dispositif ATR (Attenued Total Reflectance), dans l'équipe CSM. L'avantage de cette technique de mesure est qu'elle est rapide et nécessite peu de quantité d'échantillon. En effet, quelques grains de l'échantillon sont juste déposés sur le dispositif pour réaliser une mesure.

Le principe de l'ATR est que lors d'une réflexion, le faisceau infrarouge passe selon une courte distance dans le milieu le moins dense, ici l'échantillon, par un phénomène d'onde évanescente. La figure A.13 présente le fonctionnement du dispositif ATR. Pendant cette pénétration dans l'échantillon, l'absorption du faisceau par les liaisons chimiques dans la matière a lieu de manière similaire à la mesure en transmittance.

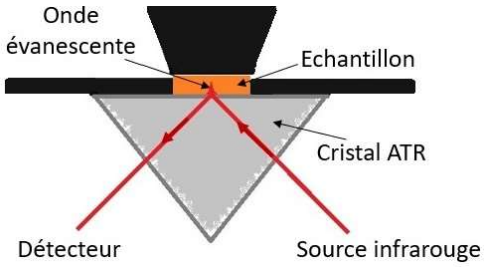


Figure A.13. : Schéma du dispositif ATR

Une autre partie des échantillons a été analysée en moyen infrarouge avec cet appareil, après avoir préalablement vérifié que les bandes observées en réflectance correspondaient à celles en transmittance pour un même produit. Toutes les mesures en infrarouge lointain ont, elles, été réalisées avec cet appareil.

2.4- Analyse dispersive en énergie, EDS

2.4.1- Principe de l'analyse

La spectroscopie dispersive en énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrocopy) permet une analyse qualitative précise des éléments présents dans un échantillon ou dans des zones spécifiques de celui-ci ainsi qu'une analyse semi-quantitative.

En effet, dans le microscope électronique à balayage (MEB), le principe est de focaliser un faisceau d'électrons sur la matière. Lors d'un choc inélastique avec le nuage électronique d'un atome, un ou plusieurs électrons de cœur sont arrachés. La transition d'un électron de couche externe de plus haute énergie vers une plus basse énergie pour venir remplacer l'électron manquant génère un photon X. Les énergies des photons produits sont caractéristiques de chaque atome, ce qui permet de réaliser le spectre EDS. Les énergies sont d'autant plus élevées que le numéro atomique Z de l'élément est élevé. Le taux de comptage est mesuré en coups par seconde et est proportionnel au nombre de photons passant par le détecteur. Plus l'énergie d'un photon est élevée, plus il a de chance d'atteindre le détecteur.

Ainsi, seuls les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du bore peuvent être détectés et les incertitudes sur l'analyse quantitative des éléments légers sont grandes. L'analyse quantitative ne devient pertinente qu'à partir du numéro atomique du fluor. Par conséquent, les analyses EDS ont été effectuées dans le but de déterminer la stœchiométrie des éléments lourds dans les produits synthétisés.

2.4.2- Equipement utilisé

Les analyses de spectroscopie dispersive en énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrocopy) ont été réalisées au CMEBA, « Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse » de l'Université de Rennes 1, par Francis Gouttefangeas et Loïc Joanny, ingénieurs d'études.

Les échantillons sous forme de poudre ou de cristaux sont déposés sur un adhésif carboné double face dont l'une est collée sur un plot qui joue le rôle de support. Pour assurer la conduction sans perturber l'analyse les échantillons ont été métallisés au carbone. Ces échantillons ont été étudiés sur deux microscopes à balayage différents :

- un microscope JEOL IT 300 LA à pression variable avec une sonde EDS à dérive au silicium (SDD) intégrée ;

- Un microscope JEOL JSM 7100F équipé d'une sonde EDS SDD X-Max 50 mm^2 Oxford Instruments AZtec Energy.

L'un ou l'autre des appareils a été utilisé selon leur disponibilité pour les analyses EDS quantitative des éléments présents dans un échantillon. Les clichés MEB réalisés lors des analyses ont permis également d'observer la morphologie des produits synthétisés et de choisir les zones d'analyses.

2.5- Mesure des spectres de luminescence

Le but de ces mesures est de comparer les spectres d'émission de luminescence dans les nouveaux composés synthétisés avec ceux des composés à clusters de départ. Un déplacement des bandes d'émission pourrait en effet dénoter le déplacement des électrons du cœur du cluster vers les ligands, et donc, ainsi accéder à l'information du changement de ligand ou non dans le composé. Un tel déplacement serait le signe que le cluster est bien fonctionnalisé par des ligands.

Les spectres d'émission ont été mesurés par le biais d'un microscope optique polarisé Nikon Eclipse 80i (Equipe CSM). Celui-ci est relié à une source d'irradiation Nikon U.V. Intensilight, qui produit le faisceau. Les échantillons synthétisés et les composés de départ luminescent sous une radiation 365nm. Ainsi, le filtre choisi pour les mesures est de 330 à 380 nm. La sortie du microscope est reliée par fibre optique à un photodétecteur Ocean Optic QE6500, lui-même relié à l'unité centrale de l'ordinateur. La visualisation des spectres et la sélection des temps d'intégration des spectres se fait via le logiciel SpectraSuite [Ocean Optics®, 2009].

Pour éviter les perturbations lumineuses, les mesures ont été effectuées dans une pièce sombre. Après un noir réalisé comme référence, l'échantillon est placé sur une lame de verre optique (ou dans son pilulier lorsqu'il y a peu de matière, après un noir sur le pilulier et la vérification que celui-ci ne perturbe pas la mesure). Le temps d'intégration est sélectionné pour avoir une courbe bien définie. Si l'échantillon luminesce faiblement, le temps d'intégration est augmenté.

3- Techniques de simulation

Dans le but de prédire les structures qui peuvent être obtenues expérimentalement dans les réactions entre les composées à clusters et les ligands, des simulations ont été réalisées par Aziz Ghoufi, Maitre de Conférences à l'université de Rennes 1 (Institut de Physique de Rennes (IPR)).

Des calculs quantiques de répartition des charges sur les motifs à cluster sont premièrement été effectués (cf. Chapitre IV). Deux méthodes ont ensuite été considérées.

i) La première méthode a consisté à partir des molécules et de leurs propriétés électrostatiques et de les empiler pour obtenir une structure calculée. Celle-ci est constituée de plusieurs étapes. Les motifs à clusters sont insérés avec leur contres-cations et les ligands, selon différentes symétries cristallographiques, pour simuler l'empilement le plus probable. La simulation d'empilement par recuit simulé permet de générer les structures avec les plus basses énergies qui seront donc considérées comme les plus stables. Les structures obtenues lors de cette étape sont placées dans une simulation de dynamique moléculaire permettant de vérifier leur stabilité dynamique. Les simulations ont été effectuées sous le logiciel Material Studio, avec le champ de force « Universal Force Field » (UFF) et sous l'ensemble canonical NVT.

ii) La seconde méthode a consisté à exploiter les structures partielles, obtenues à partir de l'expérience, qui ne contiennent que le placement des motifs à clusters. Les détails des calculs concernant la seconde approche sont donnés chapitre IV. Dans cette annexe nous donnons les détails de la partie Monte Carlo consistant à insérer les molécules dans la maille dans l'ensemble grand canonique. A cet effet, le logiciel Sorption de Material Studio. Le point de départ consiste en la structure partielle obtenue par l'expérience. Sa géométrie optimisée de manière quantique a été utilisée pour les simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique μVT et sous le champ de force UFF afin d'insérer les contre-cations puis les ligands.

Les détails numériques de ces simulations sont explicités ci-dessous.

3.1- Champ de force

Le comportement des noyaux et des électrons dans un système se décrit par le biais de l'hamiltonien dans l'équation de Schrödinger. Cependant, les temps de calculs des simulations par mécanique quantique limitent grandement la taille des systèmes étudiables. Un système de taille réelle, comme ceux que nous souhaitons étudier, ne peut pas être modélisable avec les puissances de calcul actuelles. Avec l'approximation de Born Oppenheimer, il est possible d'écrire l'hamiltonien en ne tenant compte que du mouvement des noyaux. En effet, les électrons vibrent beaucoup plus rapidement que les noyaux et il est possible alors de moyenner leur mouvement. Dans ce cas de figure, une approximation supplémentaire acceptable sera de considérer une approche classique dans l'étude du mouvement des noyaux. L'Hamiltonien H d'un système de N molécules pourra alors s'écrire comme une somme de fonctions d'énergies potentielles et cinétiques nommée « champ de force ».

Le champ de force, appliqué à un système, modélise les interactions intermoléculaires et intramoléculaires. Pour un système contenant N corps le potentiel s'écrit [M. P. Allen et al., 2017] :

Eq. A.22 $$U = \sum_i V_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(r_i, r_j, r_k) + \cdots$$

où r_i r_j r_k représente les coordonnées des corps i, j et k, $V_1(r_i)$ le potentiel intramoléculaire, $V_2(r_i,r_i)$, le potentiel d'interaction de pair, et $V_3(r_i,r_j,r_k)$, le potentiel à trois molécules. Les potentiels à quatre corps et plus sont attendus faibles par rapport aux potentiels aux ordres inferieurs. Le terme à 3 corps n'est pas forcément négligeable, mais celui-ci est coûteux en temps de calcul. Ainsi, l'approximation de paires est utilisé et les effets d'ordre supérieur à deux se retrouvent partiellement contenus dans le potentiel d'interaction de pair effectif $v^{eff}_2(r_i,r_i)$,

Eq. A.23 $$U \approx \sum_i V_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2^{eff}(r_i, r_j) = V_{lié} + V_{non\ lié}$$

Le champ de force choisi pour les simulations d'empilement, de dynamique moléculaire et de Monte Carlo en grand canonique, est le champ UFF « Universal Force Field » [A. K. Rappe *et al.*, 1992 ; A. K. Rappe et al., 1993].

3.1.1- Interactions intramoléculaires $V_{lié}$

Eq. A.24 $$V_{lié} = V_{elongation} + V_{flexion} + V_{torsion}$$

Les liaisons chimiques dans une molécule sont simplement décrites par des termes d'énergie potentiel interatomiques [R. Chandler *et al.*, 1982]. Les liaisons covalentes entre deux atomes dans une molécule peuvent alors être traitées comme des ressorts harmoniques. Le potentiel d'élongation dans la molécule s'écrit comme la somme des potentiels d'élongation des liaisons individuelles :

Eq. A.25 $$V_{élongation} = \sum_{liaisons} \frac{1}{2}\, k_{ij}\, (r_{ij} - r_0)^2$$

avec r_{ij} la distance entre les deux atomes i et j, k_{ij} la constante de raideur et r_0 la distance à l'équilibre. Notons que $V_{élongation}$ peut également être exprimé sous la forme d'un potentiel de Morse comprenant un terme anharmonique et une énergie de dissociation de la liaison chimique.

Dans le champ de force UFF, les potentiels de flexion et de torsions, impliquant des distorsions angulaires, sont exprimés par un développement en série de Fourrier en cosinus de l'angle. Celui-ci permet en effet d'être construit pour s'adapter aux conditions telles que les distorsions de large amplitudes ou l'environnement symétrique dans les complexes métalliques.

Le potentiel de flexion s'écrit comme la somme des potentiels de flexions individuels de chaque angle formé par les deux voisins les plus proches d'un atome dans la molécule :

Eq. A.26 $$V_{flexion} = \sum_{angles} K_{ijk} \sum_{n=0}^{m} C_n \cos n\theta_{ijk}$$

où K_{ijk} représente la constante de force, θ_{ijk}, l'angle de valence formé par les atomes i et k autour de l'atome j. La multiplicité n représente le nombre de minima de potentiel présents sur une rotation de 2π de l'angle θ_{ijk}. Les coefficients C_n sont choisis pour satisfaire les conditions aux limites appropriées, incluant le fait que la fonction possède un minimum à l'angle à l'équilibre, θ_0.

Le potentiel de torsion est calculé entre 4 atomes, i, j, k et l, avec Φ_{ijkl} l'angle entre les plans formés par les atomes ijk et jkl, K_{ijkl} la constante d'interaction et n, la multiplicité, qui représente également le nombre de minima de potentiel présents sur une rotation de 2π de l'angle Φ_{ijkl}. Les coefficients C_n sont déterminés en fonction de la périodicité du potentiel et de l'angle à l'équilibre Φ_0.

Eq. A.27 $$V_{torsion} = K_{ijkl} \sum_{n=0}^{m} C_n \cos n\phi_{ijkl}$$

Les molécules peuvent également être traitées comme étant des unités semi-rigides ou rigides. Les longueurs de liaison sont alors fixées, voir même les angles. Dans ce dernier cas, seul le potentiel des interactions intermoléculaires est considéré.

3.1.2- Interactions intermoléculaires $V_{non\ lié}$

Eq. A.28 $$V_{non\ lié} = V_{electrostatique} + V_{van\ der\ Waals}$$

Le potentiel de van der Waals s'écrit selon un potentiel de Lennard-Jones. L'équation résultante prend en compte la répulsion exercée entre les molécules à courte distance et une faible attraction à longue distance. Le terme répulsif est basé sur la répulsion de Pauli. En effet, lorsque les molécules se rapprochent, il apparait une force répulsive due au recouvrement des orbitales. Cela se traduit dans l'équation par une contribution positive du potentiel en puissance 12. L'attraction, plus faible, se traduit par un terme négatif en puissance 6 qui est dominant lorsque la distance de séparation r est plus grande. La figure A.14 représente le potentiel de van der Waals en fonction de la distance intermoléculaire.

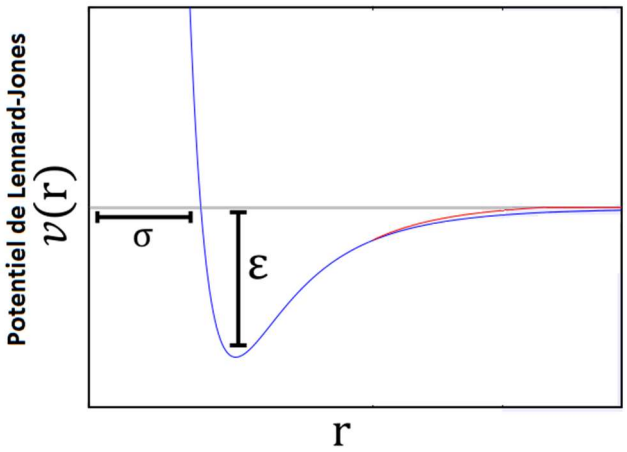


Figure A.14 : Représentation de la fonction de potentiel de van der Waals

Le potentiel de van der Waals s'écrit comme la somme des potentiels de Lennard Jones entre les paires non liées individuelles :

Eq. A.29 $$V_{vdW} = \sum_{Paires\ non\ liées} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6} \right]$$

ε_{ij} représente la profondeur du puit de potentiel (cf. figure A.), σ_{ij}, le diamètre de collision, est la distance de séparation entre les deux corps i et j pour lequel le potentiel est nul.

Les règles de Lorentz-berthelot permettent d'obtenir les paramètres entre deux corps différents i et j à partir de ces mêmes paramètres qui seraient obtenus entre deux corps identiques i et i puis j et j. En UFF, les règles de combinaison de Berthelot donnent :

Eq. A.30 $$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \times \sigma_j}$$

Eq. A.31 $$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j}$$

σ_i et σ_j sont les rayons de van der Waals des molécules i et j, ε_i et ε_j sont les profondeurs des puits de potentiel respectifs entre les molécules i et i, puis j et j.

Le potentiel électrostatique est exprimé sous la forme d'un potentiel de Coulomb. Celui-ci s'écrit comme la somme des potentiels individuels entre chaque paire de molécules :

Eq. A.32 $$V_{eléctrostatique} = \sum_{Paires\ non\ liées} K \left(\frac{q_i q_j}{\varepsilon_0 r_{ij}}\right)$$

avec q_i et q_j, les charges des molécules i et j, ε_0 la permittivité du vide, et r_{ij} la distance entre les corps i et j. La constante K représente une énergie qui vaut 332,0637 kcal/mol.

3.2- Conditions aux limites périodiques

Dans une simulation consistant à étudier le comportement des atomes et des molécules, ceux-ci sont placés dans une boite dont les dimensions et la symétrie sont adaptés au problème étudié. Cette manière de procéder crée des erreurs sur les potentiels aux surfaces de la boite. Pour pallier ces problèmes d'effet de surface, des conditions aux limites périodiques sont implémentées. La boite est alors répliquée infiniment dans l'espace et dans toutes les directions. Au cours de la simulation, lorsqu'une molécule bouge dans la boite centrale, ses images périodiques vont toutes effectuer le même mouvement. De plus, la boite étant un simple système d'axes, les molécules peuvent en traverser les frontières. Cela signifie qu'une molécule qui quitte la boite par un côté, intégrera la boite voisine, et son image réintégrera la boite initiale par le côté opposé. Le schéma en figure A.15 présente en deux dimensions le principe de la méthode.

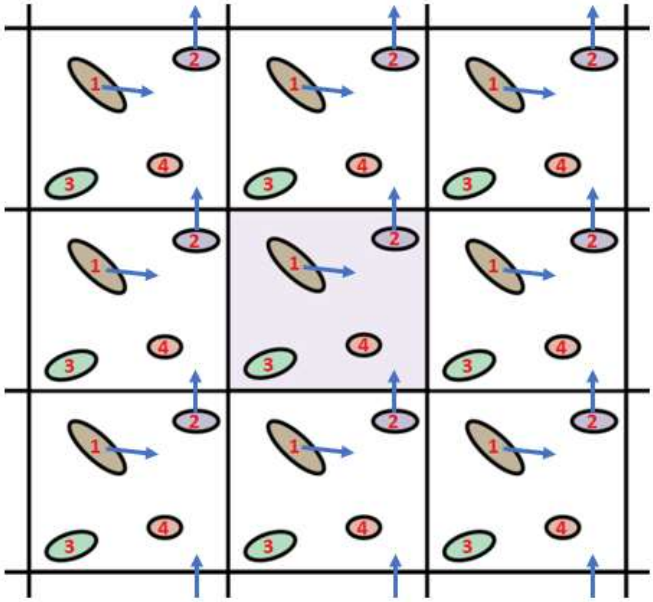


Figure A.15 : Schéma représentant le principe des conditions aux limites périodiques

Pour faciliter le problème dans notre cas, la boite choisie aura les dimensions de la maille cristallographique. Les conditions aux limites périodiques constitueront alors un modèle approché de la réalité dans la mesure où, à l'échelle des molécules, la matière cristallisée est constituée de mailles « identiques » qui se succèdent dans toutes les directions de l'espace.

3.3- Ensemble statistique

En thermodynamique, un système physico-chimique est défini par la connaissance de toutes les variables d'état. Ces variables physiques (P,V,T) ou chimiques (quantités de matière) décrivent l'état macroscopique du système. A l'échelle microscopique, le système va plutôt être décrit en termes de positions et vitesses des particules. Pour faire le lien entre l'état microscopique et l'état macroscopique du système, l'hypothèse ergodique est utilisée. Les moyennes temporelles sont alors considérées égales aux moyennes statistiques.

L'ensemble statistique représente la moyenne pondérée des micro-états accessibles dans une configuration thermodynamique donnée. Un ensemble statistique spécifique est caractérisé par le maintien de certaines variables d'états. Trois ensembles statistiques sont utilisés en simulation : micro-canonique, canonique et grand canonique [J. W. Gibbs, 1902].

3.3-1. Ensemble statistique choisi pour les simulations en empilement et en dynamique moléculaire

L'ensemble statistique choisi pour l'étape d'équilibration (i.e. relaxation des mauvais contacts dans le système) en simulation d'empilement ainsi que pour la simulation en dynamique moléculaire, est l'ensemble canonique NVT. Il est caractérisé par un nombre N de particules et un volume maintenus constants ainsi qu'une température régulée par un thermostat extérieur. En effet, une fois les structures d'énergie minimales trouvées, le volume de maille et le nombre de motifs à l'intérieur seront gardés constants. Le paramètre qui pourra fluctuer librement sera donc l'enthalpie, fonction de l'énergie interne et de la pression.

3.3-2. Ensemble statistique choisi pour l'insertion de molécules à partir des modèles de structure partiels affinés en quantique

L'ensemble statistique choisi pour les simulations à partir des modèles de structure partiels trouvés à partir des données expérimentales et affinés en quantique est l'ensemble grand canonique μVT, dans lequel le volume V, la température T et le potentiel chimique μ sont constants. Cet ensemble a été choisi car nous souhaitons insérer des molécules dans le système. En effet, cet ensemble statistique autorise l'échange de matière et d'énergie du système (système ouvert) avec un réservoir externe, considéré très grand par rapport au système.

3.4- Méthode d'empilement

L'empilement a été réalisé à l'aide de la fonction Polymorph du logiciel Material Studio. Celui-ci utilise la technique de recuit simulé. Le but est de prédire la structure la plus stable par optimisation, c'est-à-dire par la recherche du minimum global de la fonction de potentiel.

Dans cette simulation, un groupe d'espace de départ est choisi. Il peut être décidé de partir du groupe $P1$ pour ne pas restreindre la symétrie. En effet, si des éléments de symétrie additionnels existent dans les structures les plus stables, ceux-ci apparaitront d'eux-mêmes lors de la simulation. Les degrés de liberté sont les paramètres de la maille unitaire, a, b, c, α, β, γ, les degrés de liberté internes des molécules ainsi que leurs translations et rotations dans l'espace. Les degrés de liberté de translation des molécules sont exprimés dépendants les uns des autres pour restreindre la distance entre les molécules et limiter l'expansion spatiale du cristal. Pour limiter le temps de calcul, les degrés de liberté internes aux molécules sont fixés.

La simulation est effectuée en plusieurs étapes. En premier lieu, les molécules sont insérées selon une structure aléatoire respectant le groupe d'espace choisi. L'étape d'initialisation consiste à maintenir le système dans une température suffisamment élevée pour s'acquitter des barrières d'énergies. Ensuite, la température est diminuée graduellement. L'algorithme de Métropolis [Métropolis *et al.*, 1953 ; Karfunkel *et al.*, 1992] est utilisé à chaque cycle de température constante. Pour expliquer l'idée générale de cet algorithme, notons X_n le vecteur contenant les degrés de liberté dans l'espace des paramètres, pour lequel la fonction de potentiel possède la valeur U_n. Un point d'essai $X^* = X_n + \Delta X$ est généré. ΔU est la différence de potentiel entre le point d'essai X^* et le point X_n. Si ΔU est négatif, X^* est accepté comme un nouveau point X_{n+1}, sinon X^* sera accepté selon une probabilité donnée par la distribution de probabilité de Boltzmann,

Eq. A.33 $$\rho(\Delta U) \propto \exp(-\frac{\Delta U}{kT})$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi, le système emprunte ponctuellement des états de plus haute énergie pour sortir de minima locaux. Lors d'un cycle, le processus est répété plusieurs millions de fois. Cela génère, à chaque température, un ensemble de configurations qui respectent la statistique de Maxwell-Boltzmann. Plus la température diminue, plus le nombre de configurations pour lesquelles l'énergie décroit encore est faible, jusqu'à atteindre le minimum d'énergie global lorsque le système est gelé.

3.5- Simulation en dynamique moléculaire

La simulation en dynamique moléculaire consiste à intégrer les équations du mouvement pour déterminer la trajectoire des particules. Elle génère les configurations successives du système entre des intervalles de temps très faibles, δt.

La force F_i appliqué sur le corps i est dérivée du potentiel U du champ de force sur celle-ci :

Eq. A.34 $$F_i = -\nabla_i U$$

Selon la deuxième loi de Newton l'équation du mouvement s'écrit :

Eq. A.35 $$ma_i = m\,\frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i$$

L'équation A.35 décrit le mouvement du corps i avec une masse m_i, de position r_i, d'accélération a_i et sur laquelle la force F_i agit. A partir de la force, les accélérations des corps

sont déterminées. Elles sont ensuite combinées avec leurs positions et vitesses à un temps t pour le calcul de leurs positions et vitesses à un temps t + δt. Pour cela, l'algorithme Verlet-vitesse [W. C. Swope et al., 1982] est utilisé. Celui-ci applique le développement de Taylor suivant :

Eq. A.36 $$r_i(t+\delta t) = r_i(t) + v_i(t)\,\delta t + \frac{1}{2}\,a_i(t)\,\delta t^2$$

Eq. A.37 $$v_i(t+\delta t) = r_i(t) + \frac{1}{2}\delta t\,[a_i(t) + a_i(t+\delta t)]$$

Durant chaque pas de temps, la force est supposée constante. A partir des nouvelles positions et vitesses au temps t + δt, les forces s'appliquant sur les corps sont recalculées. Ces forces vont conduire à de nouvelles positions et vitesses à t + 2δt et ainsi de suite.

Dans notre cas, les structures obtenues en empilement seront jugées dynamiquement stables si elles ne se disloquent pas pendant la simulation. Les simulations seront menées jusque 10ns pour s'assurer du résultat. La simulation étant coûteuse en temps, il pourra tout de même être supposé que si le système reste stable durant 1ns, il n'évoluera plus par la suite.

3.6- Simulation en Monte-Carlo dans le système Grand Canonique (GCMC)

Pour effectuer une simulation en GCMC [D. Adams, 1975], le volume du système et le potentiel chimique de la molécule à insérer doivent être connus initialement. Le potentiel chimique μ se calcule selon :

A.38 $$\mu = kT(B + \frac{\Lambda^3}{V})$$

Où k est constante de Boltzmann, T, la température, B le paramètre d'Adams [D. Adams, 1975], Λ la longueur d'onde de De Broglie de la molécule et V le volume du système.

Lors de cette simulation, les molécules peuvent être insérées dans le système, déplacées au sein du système (rotation δθ et translation δr) ou supprimées du système de manière aléatoire. L'insertion d'une molécule signifie que celle-ci a été échangée du réservoir vers le système et la suppression d'une molécule du système signifie simplement que celle-ci est échangée du système vers le réservoir. L'acceptation de la nouvelle configuration est réalisée selon les valeurs de probabilité de création, de déplacement et de suppression définies par les équations A.39, A.40, et A.41 suivantes :

A.39 $$P_{déplacement} = \min\,(1, \exp[-\beta(U_n - U_{n-1})])$$

A.40 $$P_{insertion}(N, N+1) = \min\,(1, \frac{\Lambda^3 \mathrm{N}}{V} \exp\,[\beta(\mu + U(N) - U(N+1))])$$

A.41 $$P_{insertion}(N-1, N) = \min\,(1, \frac{\Lambda^3 \mathrm{N}}{V} \exp\,[-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))])$$

Avec N la quantité de molécules au sein du système, U, l'énergie interne au système, β=1/kT, U_{n-1}, l'énergie de la molécule dans son ancienne configuration et U_n, son énergie dans sa nouvelle configuration. Le déplacement d'une molécule au sein du système se fait dans les conditions aux limites périodiques (cf. ces annexes partie 3.2).

La simulation se termine lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, c'est à dire quand il y a égalité entre le taux d'insertion et de suppression de molécules.

4- Annexes au chapitre III : données structurales

Tableau A.3 : Positions atomique dans la structure du fumarate-1H de tétrabutylammonium hydraté $(C_4H_9)_4N)C_4H_3O_4,H_2O$

Atome	Site	X	Y	z	Occ
O001	2c	0.8723(4)	0.6580(3)	-0.0157(2)	1
O005	2c	0.7646(4)	0.7892(4)	-0.0101(2)	1
O00F	2c	1.1668(5)	0.7686(4)	-0.1363(3)	1
H00Q	2c	1.206779	0.802469	-0.156245	1
O00H	2c	1.0660(5)	0.9020(4)	-0.1318(3)	1
C00S	2c	0.8488(5)	0.7422(5)	-0.0269(3)	1
C010	2c	1.0118(6)	0.7642(5)	-0.0827(3)	1
H010	2c	1.032487	0.699243	-0.073807	1
C018	2c	1.0832(6)	0.8203(5)	-0.1194(3)	1
C01Q	2c	0.9216(6)	0.7997(5)	-0.0621(3)	1
H6CA	2c	0.901723	0.865000	-0.069878	1
O002	2c	-0.1216(4)	0.1647(3)	0.4827(2)	1
O004	2c	-0.4638(4)	0.3281(4)	0.5445(2)	1
O006	2c	-0.2148(4)	0.3029(4)	0.4899(2)	1
O008	2c	-0.6062(4)	0.0532(4)	0.6583(2)	1
O00A	2c	-0.3331(4)	0.2133(4)	0.5523(2)	1
O00G	2c	-0.7425(4)	0.1616(5)	0.6620(2)	1
O00J	2c	0.1914(5)	0.2400(4)	0.3697(3)	1
O00N	2c	0.1027(5)	0.3804(4)	0.3637(3)	1
C011	2c	0.0300(5)	0.2553(5)	0.4179(3)	1
H011	2c	0.043106	0.190333	0.430064	1
C01D	2c	-0.6524(6)	0.1364(6)	0.6464(3)	1
C01F	2c	-0.4266(6)	0.2490(5)	0.5615(3)	1
C01H	2c	-0.1359(6)	0.2491(5)	0.4717(3)	1
C01J	2c	-0.5902(6)	0.2033(6)	0.6106(3)	1
H7CA	2c	-0.623551	0.263562	0.598010	1
C01K	2c	-0.0576(6)	0.2989(5)	0.4353(3)	1
H8CA	2c	-0.072226	0.364123	0.424430	1
C01L	2c	0.1116(6)	0.2988(5)	0.3807(3)	1
C01S	2c	-0.4923(6)	0.1832(6)	0.5958(3)	1
H9CA	2c	-0.460362	0.122096	0.607775	1
H006	2c	-0.274(9)	0.264(8)	0.521(5)	1
O003	2c	0.5281(4)	0.8233(3)	0.0442(2)	1
O009	2c	0.6476(4)	0.6994(4)	0.0537(2)	1
O00L	2c	0.3298(5)	0.5753(6)	0.1600(3)	1
C015	2c	0.5560(6)	0.7424(5)	0.0625(3)	1
C01O	2c	0.4803(6)	0.6866(5)	0.0973(3)	1
H5CA	2c	0.413283	0.717819	0.106174	1
O02J	2c	0.4679(7)	0.4616(6)	0.1772(4)	1
C032	2c	0.4158(12)	0.5456(8)	0.1538(5)	1
C034	2c	0.4985(9)	0.5992(8)	0.1162(5)	1

H034	2c	0.564414	0.566209	0.107065	1
H005	2c	0.698(10)	0.734(9)	0.024(5)	1
O007	2c	0.6916(4)	0.0547(4)	0.2666(2)	1
O00E	2c	0.6820(4)	0.1700(4)	0.1981(2)	1
O00K	2c	0.3637(5)	0.3741(4)	0.2551(3)	1
O00P	2c	0.3622(5)	0.2514(6)	0.3191(3)	1
C012	2c	0.6480(6)	0.1296(6)	0.2428(3)	1
C01C	2c	0.5016(6)	0.2522(6)	0.2507(3)	1
H0DA	2c	0.532395	0.285765	0.218449	1
C01V	2c	0.5485(6)	0.1718(6)	0.2695(3)	1
H1DA	2c	0.518257	0.138192	0.301909	1
C023	2c	0.4014(6)	0.2951(6)	0.2768(3)	1
H00R	2c	0.276(12)	0.298(10)	0.333(6)	1
N00B	2c	0.5045(4)	0.0436(4)	0.1158(2)	1
C00R	2c	0.5562(6)	-0.0145(4)	0.1632(3)	1
H00A	2c	0.619986	0.011107	0.166310	1
H00B	2c	0.510012	-0.007319	0.197210	1
C00W	2c	0.4081(5)	0.0072(5)	0.1068(3)	1
H00C	2c	0.375666	0.049603	0.076710	1
H00D	2c	0.428265	-0.054320	0.094360	1
C00X	2c	0.6724(6)	0.0848(5)	0.0598(3)	1
H00E	2c	0.715939	0.049591	0.087853	1
H00F	2c	0.656315	0.150127	0.066840	1
C00Y	2c	0.3285(6)	-0.0031(5)	0.1555(3)	1
H00G	2c	0.310170	0.056921	0.169890	1
H00H	2c	0.357395	-0.050013	0.184856	1
C00Z	2c	0.5741(5)	0.0427(5)	0.0627(3)	1
H00I	2c	0.592531	-0.022601	0.055939	1
H00J	2c	0.534457	0.076468	0.032592	1
C019	2c	0.5838(6)	-0.1171(5)	0.1600(3)	1
H01A	2c	0.520781	-0.145022	0.158304	1
H01B	2c	0.630719	-0.126284	0.126420	1
C01A	2c	0.4812(6)	0.1405(4)	0.1310(3)	1
H01C	2c	0.433291	0.138655	0.165050	1
H01D	2c	0.545951	0.159068	0.139282	1
C01W	2c	0.4350(7)	0.2140(5)	0.0886(3)	1
H01E	2c	0.366892	0.200046	0.082167	1
H01F	2c	0.480184	0.215438	0.053660	1
C01Y	2c	0.2330(6)	-0.0330(6)	0.1397(3)	1
H01G	2c	0.251545	-0.094036	0.126488	1
H01H	2c	0.206464	0.012628	0.109180	1
C022	2c	0.6357(7)	-0.1640(5)	0.2097(3)	1
H02A	2c	0.588417	-0.154146	0.243036	1
H02B	2c	0.698067	-0.135094	0.211305	1
C025	2c	0.7293(6)	0.0813(6)	0.0032(3)	1
H02C	2c	0.683677	0.114214	-0.024484	1

H02D	2c	0.745882	0.015587	-0.003023	1
C02E	2c	0.1489(7)	-0.0408(6)	0.1868(4)	1
H02E	2c	0.088489	-0.059262	0.174329	1
H02F	2c	0.129987	0.019471	0.199947	1
H02G	2c	0.173839	-0.087718	0.216595	1
C02F	2c	0.4233(7)	0.3077(5)	0.1088(3)	1
H02H	2c	0.379214	0.305163	0.144069	1
H02I	2c	0.491837	0.320930	0.115169	1
C02I	2c	0.8281(7)	0.1249(6)	-0.0045(4)	1
H02J	2c	0.859273	0.124655	-0.042390	1
H02K	2c	0.876148	0.089107	0.020548	1
H02L	2c	0.812620	0.189117	0.003269	1
C02Q	2c	0.3763(8)	0.3850(6)	0.0681(4)	1
H02M	2c	0.420088	0.387953	0.033164	1
H02N	2c	0.370731	0.444367	0.082178	1
H02O	2c	0.307621	0.373082	0.062526	1
C02R	2c	0.6658(8)	-0.2671(6)	0.2090(4)	1
H02P	2c	0.709985	-0.277251	0.175183	1
H02Q	2c	0.603688	-0.296876	0.210640	1
H02R	2c	0.703332	-0.294051	0.240652	1
N00C	2c	0.0098(4)	0.0534(4)	0.6170(2)	1
C00Q	2c	-0.0946(5)	0.0307(5)	0.6100(3)	1
H00K	2c	-0.124544	0.077925	0.581137	1
H00L	2c	-0.085306	-0.030215	0.596615	1
C00V	2c	0.0036(6)	0.1498(5)	0.6318(3)	1
H00M	2c	0.074013	0.160607	0.636435	1
H00N	2c	-0.038070	0.151818	0.667609	1
C013	2c	0.0578(6)	-0.0117(5)	0.6633(3)	1
H01I	2c	0.129206	0.001436	0.663311	1
H01J	2c	0.019222	0.003062	0.698260	1
C016	2c	0.0730(5)	0.0441(5)	0.5623(3)	1
H01K	2c	0.078775	-0.021418	0.556029	1
H01L	2c	0.034593	0.082909	0.533145	1
C017	2c	-0.1709(6)	0.0266(5)	0.6600(3)	1
H01M	2c	-0.184851	0.088114	0.672880	1
H01N	2c	-0.142325	-0.019631	0.689716	1
C01B	2c	-0.0416(6)	0.2286(5)	0.5913(3)	1
H01O	2c	-0.113128	0.220792	0.586945	1
H01P	2c	-0.000520	0.228885	0.555184	1
C01I	2c	-0.2699(6)	-0.0003(6)	0.6466(3)	1
H01Q	2c	-0.297539	0.046201	0.616751	1
H01R	2c	-0.254802	-0.061291	0.633133	1
C01P	2c	0.1804(6)	0.0712(6)	0.5562(3)	1
H01S	2c	0.220359	0.033896	0.585254	1
H01T	2c	0.176674	0.137788	0.559766	1
C01X	2c	0.0613(6)	-0.1141(5)	0.6620(3)	1

H01U	2c	0.105923	-0.132001	0.629256	1
H01V	2c	-0.008793	-0.128510	0.659779	1
C024	2c	-0.3508(6)	-0.0066(6)	0.6952(3)	1
H02S	2c	-0.414833	-0.019619	0.683669	1
H02T	2c	-0.363538	0.052547	0.709940	1
H02U	2c	-0.326594	-0.056756	0.723563	1
C02C	2c	0.2325(6)	0.0535(7)	0.5003(3)	1
H02V	2c	0.237960	-0.013717	0.497856	1
H02W	2c	0.189214	0.087772	0.471822	1
C02N	2c	-0.0404(9)	0.3200(6)	0.6128(4)	1
H02X	2c	-0.079584	0.317908	0.649541	1
H02Y	2c	0.031544	0.327207	0.616723	1
C02P	2c	0.1035(8)	-0.1689(6)	0.7136(4)	1
H02Z	2c	0.173220	-0.153390	0.715684	1
HW	2c	0.058718	-0.150276	0.746058	1
C02V	2c	0.3386(7)	0.0830(9)	0.4888(4)	1
H02	2c	0.370801	0.065977	0.453479	1
H4DA	2c	0.380858	0.051679	0.517851	1
H5DA	2c	0.333121	0.150538	0.487653	1
C02X	2c	-0.0866(11)	0.4027(6)	0.5754(4)	1
H0AA	2c	-0.048938	0.404267	0.538781	1
H8DA	2c	-0.081787	0.459911	0.589877	1
H9DA	2c	-0.159101	0.397681	0.573181	1
C02Y	2c	0.1095(10)	-0.2726(7)	0.7148(5)	1
H1AA	2c	0.159958	-0.292529	0.685141	1
H0EA	2c	0.041725	-0.287791	0.709916	1
H1EA	2c	0.130640	-0.304942	0.750073	1
N00I	2c	1.0204(5)	0.5534(4)	0.1137(2)	1
C00T	2c	0.9507(6)	0.7252(4)	0.0915(3)	1
H00O	2c	0.881838	0.710047	0.087215	1
H00P	2c	0.990996	0.730967	0.055088	1
C014	2c	0.9198(6)	0.5206(5)	0.1092(3)	1
H01W	2c	0.884293	0.564000	0.080550	1
H01X	2c	0.934636	0.458815	0.096698	1
C01E	2c	1.0805(6)	0.5524(5)	0.0577(3)	1
H01Y	2c	1.094292	0.487263	0.050257	1
H	2c	1.036021	0.587892	0.030104	1
C01M	2c	1.0045(7)	0.6495(4)	0.1300(3)	1
H01Z	2c	0.964314	0.647063	0.166476	1
HA	2c	1.072700	0.666604	0.133864	1
C01R	2c	0.9396(7)	0.8163(5)	0.1147(3)	1
H01	2c	0.897763	0.810120	0.150712	1
HC	2c	1.008611	0.829038	0.120590	1
C01T	2c	1.1810(7)	0.5912(5)	0.0491(3)	1
H2AA	2c	1.226469	0.557675	0.076764	1
HD	2c	1.168682	0.657778	0.053742	1

C01Z	2c	1.0794(7)	0.4919(5)	0.1575(3)	1
H3AA	2c	1.148549	0.511494	0.155041	1
HF	2c	1.043434	0.502923	0.193721	1
C021	2c	1.0927(7)	0.3886(5)	0.1550(3)	1
H4AA	2c	1.024550	0.366429	0.159507	1
HH	2c	1.128311	0.375642	0.118984	1
C02A	2c	0.8475(8)	0.5128(6)	0.1607(3)	1
H5AA	2c	0.882885	0.472789	0.190616	1
HL	2c	0.825633	0.575218	0.171793	1
C02D	2c	1.1557(8)	0.3386(5)	0.2003(3)	1
H6AA	2c	1.119556	0.352122	0.236066	1
HN	2c	1.223106	0.362212	0.195828	1
C02G	2c	1.2325(7)	0.5810(6)	-0.0074(4)	1
H7AA	2c	1.186096	0.614579	-0.034588	1
HO	2c	1.242656	0.514290	-0.011777	1
C02H	2c	0.8896(8)	0.8968(5)	0.0775(4)	1
H8AA	2c	0.930212	0.902615	0.041582	1
HP	2c	0.886319	0.954183	0.093331	1
HQ	2c	0.819770	0.886114	0.073177	1
C02S	2c	1.1735(8)	0.2336(6)	0.2002(4)	1
H9AA	2c	1.207425	0.220047	0.164478	1
HX	2c	1.107216	0.209343	0.207194	1
HY	2c	1.217397	0.204009	0.228895	1
C02U	2c	1.3354(7)	0.6172(7)	-0.0199(5)	1
H0BA	2c	1.361252	0.613635	-0.058302	1
H2DA	2c	1.384547	0.579424	0.003888	1
H3DA	2c	1.327103	0.682073	-0.013386	1
C02Z	2c	0.7550(10)	0.4720(8)	0.1514(4)	1
H1BA	2c	0.777572	0.410317	0.139476	1
H2EA	2c	0.719661	0.512666	0.121707	1
C035	2c	0.6802(13)	0.4612(9)	0.2026(5)	1
H03A	2c	0.619521	0.436717	0.194593	1
H03B	2c	0.658858	0.521878	0.215018	1
H03C	2c	0.713675	0.417952	0.231456	1
N00O	2c	-0.4825(6)	0.4528(4)	0.3817(2)	1
C01N	2c	-0.5338(6)	0.5051(5)	0.3330(3)	1
H2BA	2c	-0.484883	0.499250	0.299752	1
HB	2c	-0.593960	0.474685	0.329118	1
C01U	2c	-0.5696(6)	0.6062(5)	0.3348(3)	1
H3BA	2c	-0.510739	0.637777	0.339369	1
HE	2c	-0.621931	0.613482	0.366529	1
C020	2c	-0.3915(7)	0.4964(6)	0.3917(3)	1
H4BA	2c	-0.360474	0.459176	0.423865	1
HG	2c	-0.416785	0.559461	0.401100	1
C027	2c	-0.6156(7)	0.6504(6)	0.2823(4)	1
H5BA	2c	-0.563387	0.641372	0.250706	1

HI	2c	-0.674780	0.618864	0.278209	1
C028	2c	-0.5552(7)	0.4544(5)	0.4337(3)	1
H6BA	2c	-0.517282	0.421953	0.464767	1
HJ	2c	-0.575292	0.519979	0.439708	1
C029	2c	-0.6521(8)	0.4109(6)	0.4352(3)	1
H7BA	2c	-0.634378	0.345200	0.429089	1
HK	2c	-0.693958	0.444655	0.405997	1
C02B	2c	-0.3079(7)	0.5046(6)	0.3441(4)	1
H8BA	2c	-0.285751	0.442909	0.332206	1
HM	2c	-0.335748	0.547609	0.312865	1
C02K	2c	-0.4481(9)	0.3541(5)	0.3692(3)	1
H9BA	2c	-0.509906	0.323951	0.368376	1
HR	2c	-0.409545	0.357072	0.332308	1
C02L	2c	-0.2159(7)	0.5406(7)	0.3602(4)	1
H0CA	2c	-0.236772	0.604906	0.368410	1
HS	2c	-0.193147	0.501451	0.393981	1
C02M	2c	-0.1270(7)	0.5399(7)	0.3158(4)	1
H1CA	2c	-0.149044	0.578801	0.282316	1
HT	2c	-0.104442	0.475993	0.308440	1
HU	2c	-0.069799	0.564445	0.327644	1
C02O	2c	-0.7124(8)	0.4162(7)	0.4907(4)	1
H2CA	2c	-0.734049	0.482322	0.494944	1
HV	2c	-0.666894	0.388338	0.519491	1
C02T	2c	-0.3813(14)	0.2945(7)	0.4098(5)	1
H3CA	2c	-0.418770	0.292744	0.446927	1
HZ	2c	-0.318117	0.323277	0.409815	1
C02W	2c	-0.8067(9)	0.3665(8)	0.4988(4)	1
H4CA	2c	-0.852435	0.394010	0.470585	1
H6DA	2c	-0.843256	0.372880	0.535086	1
H7DA	2c	-0.785644	0.300399	0.496001	1
C030	2c	-0.6511(9)	0.7526(6)	0.2817(5)	1
H03D	2c	-0.681655	0.778068	0.247566	1
H03E	2c	-0.592123	0.784483	0.284099	1
H03F	2c	-0.702598	0.761844	0.312962	1
C031	2c	-0.4362(10)	0.1533(9)	0.4174(6)	1
H03G	2c	-0.492509	0.180029	0.395031	1
H03H	2c	-0.456220	0.164483	0.455256	1
H03I	2c	-0.421486	0.086117	0.416342	1
C033	2c	-0.3502(11)	0.1938(7)	0.3971(5)	1
H033	2c	-0.287254	0.167004	0.379536	1
O1	2c	-0.9062(5)	0.2229(4)	0.7412(3)	1
H1A	2c	-0.886779	0.163176	0.744672	1
H1B	2c	-0.972425	0.228960	0.739833	1
O2	2c	0.8671(6)	-0.0377(5)	0.2173(3)	1
H2A	2c	0.911879	-0.002123	0.221248	1
H2B	2c	0.815791	-0.004166	0.201629	1

O0AA	2c	0.1857(6)	0.5105(6)	0.2843(3)	1
H0AB	2c	0.197149	0.479223	0.316220	1
H0AC	2c	0.126794	0.496708	0.278180	1
O1AA	2c	0.2246(7)	0.7364(6)	0.1533(4)	1
H1AB	2c	0.283788	0.701529	0.149496	1
H1AC	2c	0.189808	0.734463	0.126132	1
O3	2c	-1.1050(7)	0.3047(7)	0.7548(4)	1
H3A	2c	-1.095592	0.362930	0.748219	1
H3B	2c	-1.154305	0.301289	0.735354	1

Tableau A.4 : Conditions de mesure des diffractogrammes et phases en présence dans les produits de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique et entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$.

Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)				Conditions de mesure du	
		Nouvelle phase	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide fumarique	Θmin-Θmax (°2Θ)	Pas (°2Θ)
OCF2	1/0,7	Oui	Non	Non	Non ou très peu	5 - 100	0,02
OCF2 + 3 mois	1/0,7	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	5 - 130	0,005
OCF8	1/1,5	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	5 - 65	0,01
OCF8 + 2 mois	1/1,5	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	5 - 110	0,008
OCF1 (échantillon n°1)	1/2	Oui	Non	Non	Non ou très peu	5 -65	0,01
OCF1 (échantillon n°2)	1/2	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	5 -130	0,005
OCF9	1/2	Oui	Oui	Non	Non ou très peu	5 - 65	0,01

Tableau A.5 : Résultats des indexations du diffractogramme du produit de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide succinique.

Protocole de synthèse	Rapport stochiométrique cluster/ligand	Composition du produit de réaction (d'après les DRX par la poudre)				Conditions de mesure du diffractogramme	
		Nouvelle phase	Phase amorphe	$(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$, xH_2O	Acide succinique	Θmin-Θmax (°2Θ)	Pas (°2Θ)
OCS lavé toluène	1/3	Oui	Oui	Non	Oui	5 - 130	0,009

Tableau A.6 : Résultats des indexations des diffractogrammes des différents échantillons des produits de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique ou l'acide succinique.

Protocole de synthèse	Données de l'indexation					
	Système cristallin	a ; b ; c (Å)	α ; β ; ϒ (°)	Volume (Å^3)	Nombre de raies indexées	M_{20} ; F_{20}
OCF2	Orthorhombique	20,156(6) ; 18,633(4) ; 16,058(4)	90 ; 90 ; 90	6030,95	36	26,8 ; 56,5
OCF2 + 3 mois	Orthorhombique	20,13(1) ; 18,627(7) ; 16,034(7)	90 ; 90 ; 90	6013,96	36	11,1 ; 28,4
OCF8	Orthorhombique	20,163(5) ; 18,623(3) ; 16,071(3)	90 ; 90 ; 90	6048,16	30	24,5 ; 62,8
OCF8 + 2 mois	Orthorhombique	20,162(7) ; 18,622(5) ; 16,074(5)	90 ; 90 ; 90	6035,52	39	23,0 ; 64,8
OCF1 (échantillon n°1)	Monoclinique	21,33(1) ; 25,27(1) ; 9,715(6)	90 ; 100,90(4) ; 90	5140,34	38, 6 raies raies non indexées	8,1 ; 21,2
OCF1 (échantillon n°2)	Orthorhombique	20,171(5) ; 18,635(5) ; 16,069(3)	90 ; 90 ; 90	6040,26	52	15,5 ; 43,5
OCF9	Monoclinique	18,65(2) ; 20,18(1) ; 16,06 (4)	90 ; 89,9(1) ; 90	6043,34	28	11,9 ; 27,1
OCS lavé toluène	Orthorhombique	20,216(5) ; 16,166(7) ; 9,319(3)	90 ; 90 ; 90	3045,35	52	20,2 ; 39,9

Tableau A.7 : Résultats des affinement de Le Bail à partir des résultats d'indexation et pour plusieurs groupes d'espace, des diffractogrammes des différents échantillons des produits de réaction entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique.

	OCF2	OCF2 + 3 mois				OCF1 (échantillon n°2)
Groupe d'espace	*Pmmm* (n°47)	*Pmmm* (n°47)	*Pmm2* (n°45)	*Imma* (n°74)	*Ic 2a* (n°45)	*Pmmm* (n°47)
a ; *b* ; *c* (Å)	20,1210(5) ; 18,6038(6) ; 16,0237(5)	20,1209(6) ; 18,6093(5) ; 16,0102(5)	20,1210(8) ; 18,6079(9) ; 16,0086(7)	20,1260(8) ; 18,6145(9) ; 16,0082(6)	20,124(1) ; 18,602(1) ; 15,9979(8)	20,1378(6) ; 18,5993(6) ; 16,0391(5)
α ; β ; ϒ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	3287	5708	2101	2751	2671	5705
Nombre de points du fond continu	28	21	21	22	22	23
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-100	5-130	5-80	5-130	5-130	5-130
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	37	31	31	28	32	34
χ2	7,087	1,377	1,608	2,628	2,66	1,646
Rp	7,62	14,4	11,9	17,8	20,1	12,5
Rwp	9,24	14,5	12,4	19,9	20,4	12,9
Rexp	3,47	12,37	9,74	12,27	12,51	10,04

Tableau A.8 : Résultats des affinement de Le Bail à partir des résultats d'indexation et pour plusieurs groupes d'espace du diffractogramme du produit de réaction de la synthèse OCF8 entre $(nBu_4N)_2[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]$ et l'acide fumarique.

OCF8					
Groupe d'espace	*Pmmm* (n°47)	*P* 222 (n°16)	*Ic 2a* (n°45)	*Imma* (n°74)	*Imm2* (n°44)
a ; *b* ; *c* (Å)	20,1378(6) ; 18,5993(6) ; 16,0391(5)	20,1513(5) ; 18,6131(5) ; 16,0566(4)	20,149(1) ; 18,607(1) ; 16,0493(8)	20,147(1) ; 18,606(1) ; 16,0505(8)	20,146(1) ; 18,605(1) ; 16,0504(8)
α ; β ; ϒ (°)	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90	90 ; 90 ; 90
Nombre de réflections	5705	1201	536	563	563
Domaine angulaire (Θmin-Θmax) (°2Θ)	5-65	5-65	5-65	5-65	5-65
Fonction de modelisation des raies	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
Nombre de paramètres affinés	34	53	53	54	54
χ2	1,646	4,4	18,2	16,2	15,8
Rp	12,5	6,58	11,1	10,1	10,5
Rwp	12,9	7,32	14,8	13,7	13,9
Rexp	10,04	3,49	3,48	3,4	3,49

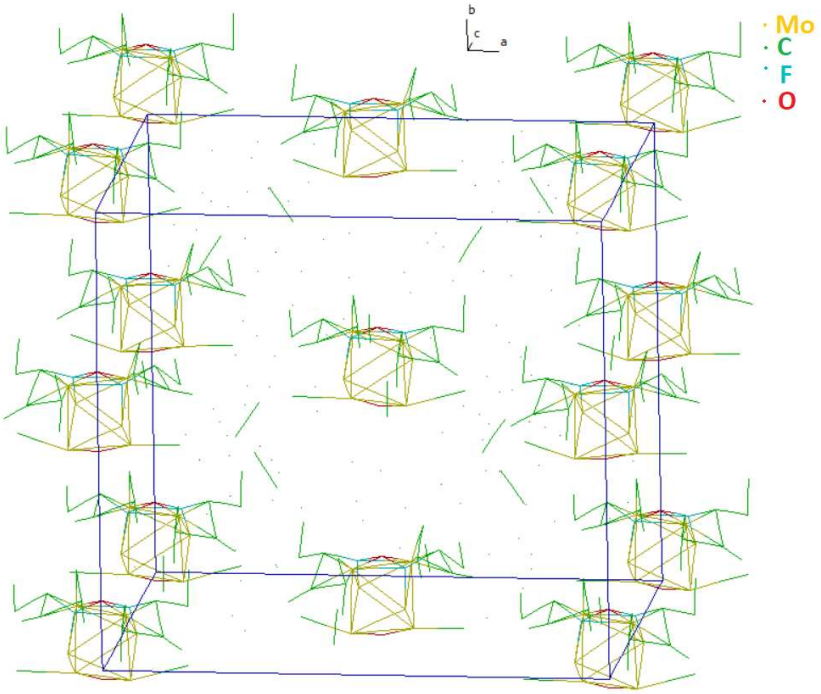


Figure A.16 : Représentation du modèle obtenu par Expo 2009 à partir des données de diffraction du laboratoire, sur lequel sont extraites les positions des atomes de molybdène et de brome pour l'affinement de Rietveld.

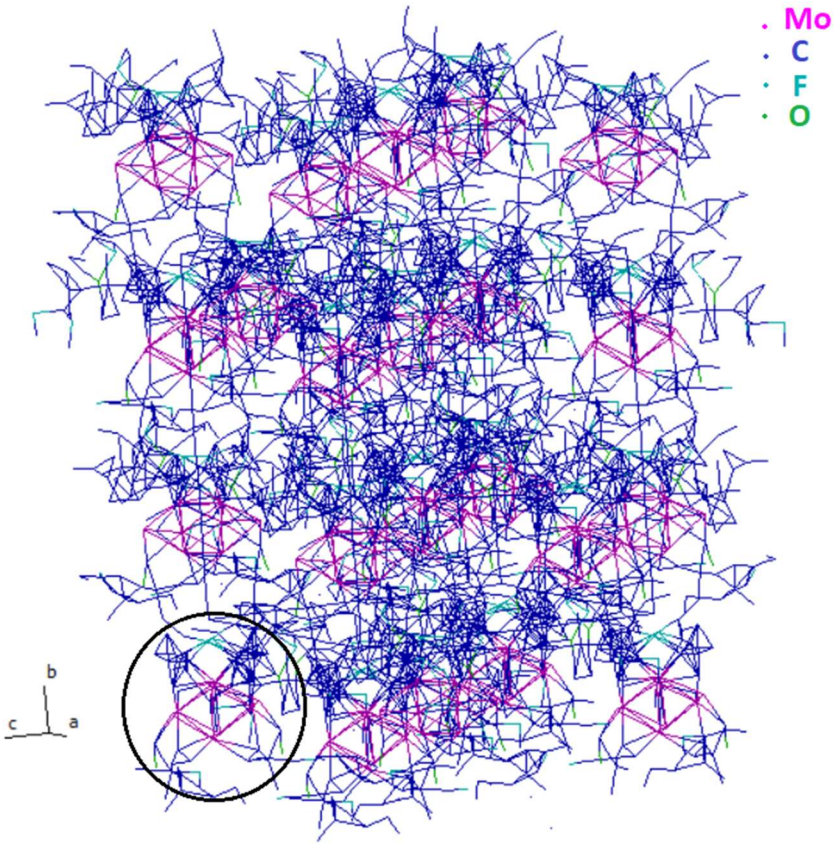


Figure A.17 : Représentation du modèle obtenu par Expo 2009 à partir des données du synchrotron, sur lequel sont extraites les positions des atomes de molybdène et de brome pour l'affinement de Rietveld.

Références

S. Akagi, S. Fujii, N. Kitamura, *Dalton Trans*., 2018, 47**,** 1131

M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, *Oxford University Press*, 2017

A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst*., 2002, 35, 182

A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst*., 2008, 41, 592

A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst*., 2009, 42, 1197

APEX3 program suite V2016.1-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, Etats-Unis

A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 1991, 24, 987-993

A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst*., 2004, 37, 724

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

R. Chandler, J. Koplik, K. Lerman, J. F. Willemsen*, J. of Fluid Mechanics*, 1982, 119, 249

P. M. de Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1968, 1, 108

O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Cryst*., 2009, 42, 339

L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*., 1999, 32, 837

L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst*., 2012, 45, 849

V. Favre-Nicolin, R. Černý, *J. Appl. Cryst.*, 2002, 35, 734

H. D. Flack, *Acta Cryst. A*, 1983, 39, 876

J. W. Gibbs, *Charles Scribner's Sons*, 1902

H. Hauptman, J. Karle, Solution of the phase problem: 1. The centrosymmetric crystal, *American Crystallographic Association*, 1953

H. R. Karfunkel, R. J. Gdanitz, *J. of Computational Chem.* 1992, 13, 1171

M. Kienle, M. Jacob, DIFFRAC plus XRD Commander. Version 2.3, Bruker AXS GmbH, 2003, Karlsruhe, Allemagne

A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bulletin*, 1988, 23, 447

L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër and P. Scardi, *J. Appl. Cryst*., 1999, 32, 36

N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, *J. Chem. Phys*., 1953, 21, 1087

The McCrone Group, Micronising Mill, 2003, Londre, Angleterre, Royaume-Uni

Ocean Optics®, SpectraSuite®, Spectrometer Operating Software, 2009, Dunedin, Floride, Etats-Unis

L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst*., 2007, 40, 786

Parr ®, Parr Acid Digestion Bombs Operating instructions 249M, 1997, Moline, Illinois, Etats-Unis

Parr ®, Parr Instrument Company bulletin 4700, 2020, Moline, Illinois, Etats-Unis

S. Parsons, H. D. Flack, T. Wagner, *Acta Cryst. B*, 2013, 69, 249

A. L. Patterson, *Phys. Rev*., 1934, 46, 372

A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc. 1992*, 114, 10024

A. K. Rappe, K. S. Colwell, C. J. Casewit, *Inorg. Chem*., 1993, 32, 3438-3450

© Retsch GmBH, PM-100, 2020, Haan, Allemagne

H. M. Rietveld, *Acta Cryst*., 1967, 22, 151

J. Rodríquez-Carvajal, T. Roisnel, *Mater. Sci. Forum*, 443-444, 123

T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, 2001, 378-3, 118

D. Sayre, *Acta Cryst.*, 1952, 5, 843

H. Schäfer, H. G. von Schnering, J. Tillack, F. Kühnen, H. Wohrle, H. Baumann. *Z. Anorg. Allg. Chem.,* Chem., 1967, 353, 281

H. Schenk, An introduction to direct methods : the most important phase relationships and their application in solving the phase problem, *University College Cardiff Press*, 1984

G.M. Sheldrick, SAINT Version 8.37A, 2013, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA

G.M. Sheldrick, SADABS version 2014/5, SADABS Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, Etats-Unis

G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 2015, 71, 3

G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, 2015, 71, 3

G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, 1979, 12, 60

W. C. Swope, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys*., 1982, 76, 637

G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, D. N. E. Buchanan, *Rev. of Scientific Instruments*, 1974, 45, 1369

Y.-Q. Zheng, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1998, 213, 469

a

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Titre : Synthèses et caractérisations de nouveaux matériaux de coordination ou supramoléculaires à clusters d'éléments de transition

Mots clés : cluster métallique, mécanosynthèse, structure cristalline, diffraction des rayons X, modélisation moléculaire

Résumé : Ces travaux de thèse portent sur l'optimisation des synthèses et sur les caractérisations structurales de réseaux de coordination à base de clusters octaédriques de métaux de transition et de ligands dicarboxylates [téréphtalates (T) et fumarates (F)]. La stratégie de synthèse retenue a consisté à faire réagir par mécanosynthèse des motifs fortement polarisés, en particulier $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ avec des diacides carboxyliques. En raison de la polarisation de la liaison Mo-F, les diacides réagissent avec les motifs $[\{M_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ pour donner les carboxylates correspondants avec libération de HF. Les carboxylates ainsi formés se lient aux clusters *via* une liaison Mo-O. Deux composés basés sur des chaines de clusters reliés entre eux par des ligands T et F ont été synthétisés. Des modèles structuraux partiels ont été obtenus à partir des données de diffraction de rayons X par la poudre au laboratoire et au synchrotron. Enfin, la stratégie de synthèse utilisée et les analyses structurales ont été validées par des calculs de modélisation de réactivité et de structures cristallines.

Title: Syntheses and characterizations of new coordination or supramolecular materials with clusters of transition elements

Keywords: metal cluster, mechanosynthesis, crystal structure, X-ray diffraction, molecular modeling

Abstract: This thesis focuses on the optimization of the syntheses and on the structural characterizations of coordination networks based on octahedral clusters of transition metals and dicarboxylate ligands [terephthalates (T) and fumarates (F)]. The synthesis strategy that was adopted consists in reacting by mechanosynthesis strongly polarized units, in particular $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$, with dicarboxylic acids. Due to the polarization of the Mo-F bond, the diacids react with the units $[\{Mo_6Br^i_8\}F^a_6]^{2-}$ to yield the corresponding carboxylates with release of HF. The carboxylates thus formed are linked to the clusters *via* a Mo-O bond. Two compounds based on chains of clusters linked together by T and F ligands have been synthesized. Partial structural models were obtained from X-ray powder diffraction data. Finally, the synthesis strategy used and the structural analyzes have been validated by calculations devoted to the modeling of the reactivity and of the crystal structures.