



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de docteur en chimie

Par Mame Cheikh Anta NDIAYE

**CARACTÉRISATION EN SOLUTION ET ETUDE THÉORIQUE D'UN
POLYOXOMOLYBDATE GÉANT A BASE DE 132 ATOMES DE
MOLYBDÈNE**

Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'État Solide
UMR 7140 – CNRS

Soutenue le 08/09/2010

Devant la commission d'examen composée de :

Dr. José **TEIXEIRA**
Pr. Francis **SECHERESSE**
Dr. Mohamedally **KURMOO**
Pr. Marc **HENRY**

Rapporteur externe
Rapporteur externe
Rapporteur interne
Directeur de thèse

Groupe de Marc Henry
RMN en solution
Strasbourg



Groupe de J. Teixeira
Diffusion des neutrons
Saclay



Une coopération étroite
fut nécessaire pour
réaliser la thèse



Groupe de A. Müller et H. Bögge
Diffraction des rayons X
Bielefeld



Groupe de M. M. Rohmer
Chimie théorique
Strasbourg



Groupe de Dominique Massiot
Logiciel WINFIT
Orléans

**Je dédie cette thèse à
Marie Madeleine Rohmer**

Son décès m'a profondément attristé

je n'oublierai jamais son aide et sa gentillesse

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de trois laboratoires :

- *Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'État Solide UMR 7140 - CNRS Université de Strasbourg, Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal 67070 Strasbourg Cedex ; sous la direction de Monsieur Marc HENRY.*
- *Laboratoire de Chimie Quantique UMR 7177 - CNRS Université de Strasbourg, Institut de Chimie, 4 rue Blaise Pascal B.P 1032 67070 STRASBOURG Cedex ; sous la direction de Madame Marie Madeleine ROHMER et Monsieur Marc BENARD.*
- *Laboratoire Léon Brillouin CEA Saclay, bât.563 91191 Gif-sur-Yvette Cedex Paris France ; sous la direction de José TEIXEIRA*

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à la France et au peuple français de m'avoir donné les outils de recherche nécessaires qui n'existent pas dans mon pays d'origine pour la réalisation de cette thèse plus particulièrement à mon directeur de thèse, le professeur Marc HENRY, pour m'avoir confié ce sujet ambitieux et ce malgré mon inexpérience en RMN à l'époque, mais aussi à Madame Clarisse HUGUENARD pour m'avoir encadré de façon efficace et motivée. Elle aura été d'un conseil éclairé tant en matière de spectroscopie RMN qu'en synthèse et en interprétation.

Je remercie également Madame Marie Madeleine ROHMER et Monsieur Marc BENARD de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et de m'avoir encadré et encouragé durant ma thèse. Le décès de Madame Marie Madeleine ROHMER m'a rendu triste, son aide restera gravée dans ma mémoire mais nous savons qu'inéluctablement, un jour, l'existence se termine pour chacun d'entre nous.

Je tiens à remercier Monsieur Pierre MOBIAN et Monsieur Wais HOSSEINI et Mohamedally KURMOO. Qu'ils trouvent ici ma gratitude pour leur aide très précieuse.

De même que les membres du service RMN, Messieurs Lionel ALLOUCHE, Roland GRAFF, Jean-Daniel SAUER et Maurice COPPE. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur disponibilité, leur gentillesse.

Pour finir, cette thèse n'aurait jamais abouti sans le soutien de nombreuses collaborations et j'aimerais exprimer ma reconnaissance envers les personnes qui ont participé à la mise en valeur des résultats obtenus.

RESUME

La thèse s'articule en quatre chapitres :

Les deux premiers chapitres rapportent une étude bibliographique concernant la synthèse et les applications de toutes les nanocapsules contenant 132 atomes de molybdène connues à ce jour.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ à partir de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, d'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en présence de sulfate d'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ et d'acide acétique CH_3COOH . La solubilité du cluster $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ a été testée dans divers solvants courants : insoluble dans le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le chloroforme, il est peu soluble dans l'acétonitrile et très soluble dans l'eau et le diméthylsulfoxyde. Le succès des synthèses a donc pu être vérifié par RMN ^1H après dissolution des cristaux dans D_2O ou DMSO-d_6 . Nous avons ainsi pu montrer que le spectre RMN ^1H du composé $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ était particulièrement simple compte tenu de son haut poids moléculaire ($>20.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) traduisant la très haute symétrie du composé en solution. Dans le DMSO-d_6 , d'après la comparaison des rapports d'intégration en RMN ^1H et la stoechiométrie dans le solide établie par diffraction des rayons X sur monocristal, l'intégrité du cluster dissous est préservée, alors que dans D_2O , les proportions entre groupements libres et liés sont modifiées.

Afin de déterminer le taux d'hydratation et la stabilité thermique du composé $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$, nous avons entrepris une analyse thermogravimétrique (ATG). La dérivée des différents thermogrammes nous a permis de déterminer les températures auxquelles le composé est le plus sensible aux variations de température. On a ainsi pu montrer que le nombre de molécules d'eau éliminables en-dessous de 100°C était de l'ordre de 200, valeur nettement inférieure à celle (300) publiée dans la littérature. Nous avons attribué cette différence au fait que nous analysons des produits séchés à l'air à température ambiante tandis que la valeur publiée dans la littérature correspondait à un composé non séché.

Au cours de cette étude nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse d'autres nanocapsules Mo_{132} obtenues en échangeant les ions acétates par des ions hypophosphite H_2PO_2^- , dihydrogénophosphate H_2PO_4^- ou sulfate SO_4^{2-} . Les caractérisations RMN ^1H de ces différents produits ont montré que la synthèse de ces nouveaux composés était extrêmement délicate, ce qui nous a conduits à limiter l'étude par diffusion des neutrons au seul composé $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$.

Le produit a été ainsi étudié par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) et par la technique des échos de spin (NSE) au Laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay. Les mesures SANS réalisées sur le spectromètre PAXE à une longueur d'onde de 6 Å ont ainsi permis de montrer qu'en solution dans DMSO-d₆ à une concentration de 2,6 mM, le produit Mo₁₃₂-ACET existe sous la forme de sphères de rayon 14,7 Å séparées par une distance moyenne de 80 Å. Cette taille étant en parfait accord avec les mesures par diffraction des rayons X sur monocristal, nous avons pu conclure à la bonne stabilité de la nanocapsule en solution. La dynamique de l'eau a ensuite été étudiée à différentes températures au moyen du spectromètre MUSES à une longueur d'onde de 3,5 Å ($0,1 < \Delta\lambda/\lambda < 0,15$) pour un vecteur d'onde $Q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que même à très basse température (T = 100K) 15% des atomes d'hydrogène se caractérisent par un mouvement très rapide présentant un temps de corrélation inférieur à 1 ps. Lorsque la température augmente au delà de 210K, un autre mouvement est apparu concernant 41% des atomes d'hydrogène et présentant une dynamique nettement plus lente avec un temps de corrélation de l'ordre de 7 ps. Enfin même à température ambiante, 44% des atomes d'hydrogène apparaissent "immobiles" du moins dans la gamme de temps explorée ($1 \text{ ps} < \tau < 100 \text{ ps}$). Ces premiers résultats de la dynamique de l'eau dans un POM ont été analysés en comparant les différentes populations mesurées en NSE aux populations déduites de l'analyse ATG : cluster central d'eau (15%), eau de surface (41%), eau de coordination Mo-OH₂ (12%), groupements acétate (12%) et ions ammonium (20%). La composante très rapide pourrait ainsi correspondre soit au cluster d'eau central, soit à la rotation des groupements méthyles, soit à la rotation de l'eau de coordination. Le cas de la composante lente semble moins ambigu et ne peut correspondre qu'à l'eau interfaciale associée par liaison hydrogène aux groupements de surface Mo=O du POM. De manière assez intéressante, la température à laquelle se produit la mise en mouvement de cette eau interfaciale est aussi observée dans le cas d'une eau physisorbée à la surface des protéines. L'eau au contact du POM aurait donc un comportement dynamique tout à fait analogue à celui d'une eau au contact d'une protéine, ce qui tendrait à prouver que cette dynamique est plus gouvernée par la taille (nanométrique) et la charge (négative) des objets en interaction avec l'eau que par leur nature chimique (organique pour les protéines et minérale pour les POMs).

La dernière partie de la thèse est consacrée à une étude théorique des précurseurs potentiels de Mo₁₃₂-ACET au moyen d'un logiciel de calcul de la structure électronique et de l'énergie moléculaire : Amsterdam Density Functional (*ADF2004.01*, *SCM*, *Theoretical*

Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands: <http://www.scm.com>). Ce logiciel est une transcription informatique du formalisme de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui permet, au terme d'un double processus d'optimisation de la distribution de la densité électronique basée sur le critère variationnel d'une part, de la géométrie moléculaire d'autre part, de reproduire avec une bonne précision la géométrie optimale de petites molécules ou fragments. Notre but était ici d'analyser de façon qualitative et quantitative les interactions à l'origine de la stabilité du système et le coût énergétique de l'adaptation structurale mutuelle entre les fragments. Ce processus peut être effectué soit sur une molécule isolée, soit sur cette même molécule immergée dans un solvant dont le caractère polaire ou non polaire sera spécifié par la valeur de la constante diélectrique qui lui est associée (méthode ADF-COSMO). Une comparaison entre les deux modèles permet donc d'évaluer l'influence du solvant. Nous avons donc réalisé une optimisation géométrique sur des fragments en relation avec la structure de Mo₁₃₂-ACET comme MoO₄²⁻, [Mo₂O₈(CH₃COO)]⁷⁻, [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)₂]⁻, [Mo₆O₂₁(H₂O)₆]⁶⁻, [Mo₆O₁₆(OH)₅(H₂O)₆]⁻, [Mo₆O₂₁]⁶⁻, [Mo^{VI}₆Mo^V₅(CH₃COO)₅(H₂O)₆(OH)₁₀O₂₆]⁶⁻ ainsi que le [Mo₇O₂₄]⁶⁻ de départ utilisé pour la synthèse du cluster.

Un résultat remarquable de cette étude est l'instabilité de l'anion [Mo₇O₂₄]⁶⁻ dans le vide, puisqu'il perd son atome de molybdène central. Cette espèce ne peut donc exister qu'en solution ou à l'état solide et le fait qu'elle se caractérise par une labilité du tétraèdre MoO₄ central permet de mieux comprendre la réorganisation structurale nécessaire pour former des espèces comme [Mo₆O₂₁(H₂O)₆]⁶⁻, brique de construction possible de Mo₁₃₂-ACET.

Nous avons pu aussi montrer que la brique de construction [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)₂]⁻ était instable dans le vide et ne pouvait exister qu'en solution.

En conclusion, notre thèse a permis de mieux appréhender les phénomènes chimiques à l'origine de la formation et de la stabilité de la nanocapsule Mo₁₃₂-ACET. Nous avons aussi pu étudier pour la toute première fois la dynamique de l'eau encapsulée à l'intérieur d'un nano-objet parfaitement défini sur le plan structural et mettre en évidence un comportement assez similaire à celui de l'eau au voisinage d'une protéine. Vu la taille nanométrique des objets, il est clair qu'une compréhension complète de ces systèmes nécessitera plus d'une thèse. En conséquence le présent travail doit être considéré comme un point de départ prometteur vers de futures recherches théoriques ou expérimentales et non comme une étude finie et aboutie.

SOMMAIRE

<u>PARTIE I : INTRODUCTION GENERALE</u>	1
I.1. Les POMs de type Mo ₁₃₂	4
I.2. Le POM de type Mo ₁₃₂ -ACET	5
I.3. POMs Mo ₁₃₂ obtenu par absorption de ligands.....	9
Références.....	12
<u>PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE DE Mo₁₃₂-ACET, RMN ET DIFFRACTION DES RAYONS X</u>	15
II.1. Le polyanion Mo ₁₃₂ -ACET	15
II.1.1. Le programme PACHA	16
II.1.1.1. Cadre général.....	16
II.1.1.2 Électronégativité et dureté chimique	18
II.1.1.3 Égalisation des électronégativités:.....	22
II.1.1.4 PACHA et le désordre structural	24
II.1.2 Existence de deux motifs structuraux dans la structure cristalline Mo ₁₃₂ -ACET	26
II.1.3 Structure de la surface interne de la nanocapsule Mo ₁₃₂ -ACET	28
II.1.4 Structure des 20 pores de Mo ₁₃₂ -ACET.....	33
II.1.5 Localisation des ions ammonium dans Mo ₁₃₂ -ACET	36
II.1.6 Conclusion	38
II.2. Conditions expérimentales de synthèse et de mesures.....	38
II.2.1 Synthèse	38
II.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire.....	39
II.3. Etude par RMN ¹ H et ¹³ C	41
II.3.1 Spectres RMN ¹ H en solution dans D ₂ O ou DMSO-d ₆	41
II.3.2 RMN ¹ H et ¹³ C en solution, analyse détaillée du signal des acétates liés.....	44
II.3.3 Conclusion	51
Références	52
<u>PARTIE III : ETUDE EXPERIMENTALE DE Mo₁₃₂-ACET, DIFFUSION DES NEUTRONS</u>	53
III.1 Introduction.....	53
III.2 Structure de l'eau dans les nanocapsules à base de polyoxomolybdates.....	60
III.3 Dynamique de l'eau vue par RMN et diffusion des neutrons.....	73
III.4 Dynamique de l'eau dans les nanocapsules à base de polyoxomolybdates.....	82
III.4.1 Étude SANS.....	82
III.4.2 Étude NSE.....	86
III.5 Autres études.....	104
III.6 Conclusion	104

PARTIE IV : ETUDE THEORIQUE ADF(DFT)DE Mo₁₃₂-ACET.....10

IV.1 Les méthodes de calcul utilisées et ses principes généraux.....	111
IV.1.1 La méthode Hartree - Fock (HF – SCF)	114
IV.1.2 Les méthodes semi-empiriques du champ auto cohérent	115
IV.2 Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité	116
IV.3 Le type de base utilisée et les paramètres du logiciel	116
IV.4 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels de Mo ₁₃₂ -ACET	117
IV.4.1 Optimisation géométrique du précurseur potentiel MoO ₄ ²⁻	118
IV.4.1.1 Description des atomes du précurseur potentiel MoO ₄ ²⁻	121
IV.4.1.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires.....	122
IV.4.1.3 Les orbitales frontières HOMO/LUMO du (MoO ₄) ²⁻ dans le vide et avec solvation	124
IV.4.1.4 Visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO de (MoO ₄) ²⁻ en solution	126
IV.4.1.5 Visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO de (MoO ₄) ²⁻ dans le vide.....	128
IV.4.1.6 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien	129
IV.4.1.7 Valeur de l'énergie de liaison.....	130
IV.4.2 Optimisation géométrique du précurseur potentiel [Mo ₂ O ₈ (CH ₃ COO)] ⁷⁻	130
IV.4.2.1 Description des différents atomes de [Mo ₂ O ₄ (CH ₃ COO)(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻	133
IV.4.2.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires.....	137
IV.4.2.4 Visualisation des orbitales HOMO/LUMO de [Mo ₂ O ₄ (CH ₃ COO)(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ en solution.....	139
IV.4.2.5 Visualisation des orbitales HOMO/LUMO de [Mo ₂ O ₄ (CH ₃ COO)(OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ dans le vide.....	141
IV.4.2.6 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien	142
IV.4.2.7 Valeur de l'énergie de liaison.....	142
IV.4.3 Optimisation géométrique du précurseur potentiel [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	143
IV.4.3.1 Description des différents atomes de [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ (Solvation)	144
IV.4.3.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires.....	146
IV.4.3.3 Description des orbitales frontières HOMO/LUMO de [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	147
IV.4.3.4 Visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO de [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ en solution.....	148
IV.4.3.5 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien	149
IV.4.3.6 Valeur de l'énergie de liaison.....	149
IV.4.4 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels [Mo ₆ O ₂₁] ⁶⁻	150
IV.4.5 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels [Mo ₆ O ₂₁ (H ₂ O) ₆] ⁶⁻	151
IV.4.6 Optimisation géométrique de l'unité de base de Mo ₁₃₂ -ACET [Mo ^{VI} ₆ Mo ^V ₅ (CH ₃ COO) ₅ (H ₂ O) ₆ (OH) ₁₀ O ₂₆] ⁶⁻	153
Références.....	155

PARTIE V : CONCLUSION GENERALE..... 157

ANNEXE.....162

PARTIE I :
INTRODUCTION GENERALE

La compréhension des structures formées par les molécules d'eau à l'échelle du nanomètre est un véritable défi scientifique nécessitant une coopération étroite entre physiciens, chimistes et biologistes. Notre thèse se focalise sur la chimie des polyoxomolybdates en solution aqueuse en vue d'élaborer des nanocapsules inorganiques poreuses chargées négativement et présentant des formes polyédriques variées. L'organisation supramoléculaire des molécules d'eau confinées à l'échelle du nanomètre a pu ainsi être étudiée à l'état solide au moyen de la diffraction des rayons X sur monocristal et au moyen d'outils théoriques.

Les polyoxométallates sont des clusters constitués de cations de début de série de transition et de haut degré d'oxydation, et de ligands oxo. De par leurs structures, leurs dimensions et leurs propriétés, ils sont intermédiaires entre les petites molécules et les oxydes. Ils sont connus depuis plus de deux siècles, mais en raison des difficultés d'analyse, ils ont longtemps constitué l'un des domaines les plus confus de la chimie inorganique. L'on doit à Pierre Souchay (Faculté des Sciences de Paris/Université Pierre et Marie Curie) et à ses élèves de l'avoir clarifié par une série d'études systématiques commencées vers 1940 et qui constituent une contribution majeure à la chimie des polyoxométallates. Depuis une quinzaine d'années, le domaine s'est prodigieusement développé sous l'impulsion d'Achim Müller à l'Université de Bielefeld. Achim Müller et son équipe ont montré que les solutions de molybdates permettent de générer une très grande variété de composants de construction. Des structures extraordinaires, notamment en forme de roues et de sphères, ont ainsi été obtenues. Les « roues » existent dans les « bleus de molybdène » connus de Scheele et de Berzelius et sur lesquels de nombreuses générations de chimistes s'étaient penchées sans parvenir à en percer le mystère. Ces roues peuvent être considérées comme des paysages nanostructurés simulant les surfaces d'oxydes et permettant d'effectuer des réactions en des sites bien définis. Les capsules ne sont pas moins remarquables car elles ont été obtenues de façon délibérée, et elles peuvent être considérées comme des cellules artificielles simulant des processus biologiques fondamentaux. Parmi les nombreuses perspectives ouvertes par ces découvertes, la chimie d'encapsulation semble être l'une des plus prometteuses.

Notre travail a consisté à synthétiser puis caractériser un objet nanométrique en solution, le polyoxométallate (POM) $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$, par spectroscopie RMN ^1H ainsi que par diffusion des neutrons aux petits angles et par diffusion quasi-élastique des neutrons (échos de spin) afin d'accéder à la dynamique de l'eau qui y est encapsulée, sous forme d'une nanogoutte

de 1 nm de rayon. Une autre partie de notre travail consiste à comprendre le mécanisme d'auto-assemblage de ces objets à l'aide d'outils théoriques tels que les méthodes dérivées de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ou le programme PACHA (Partial Charges Analysis) développé au laboratoire.

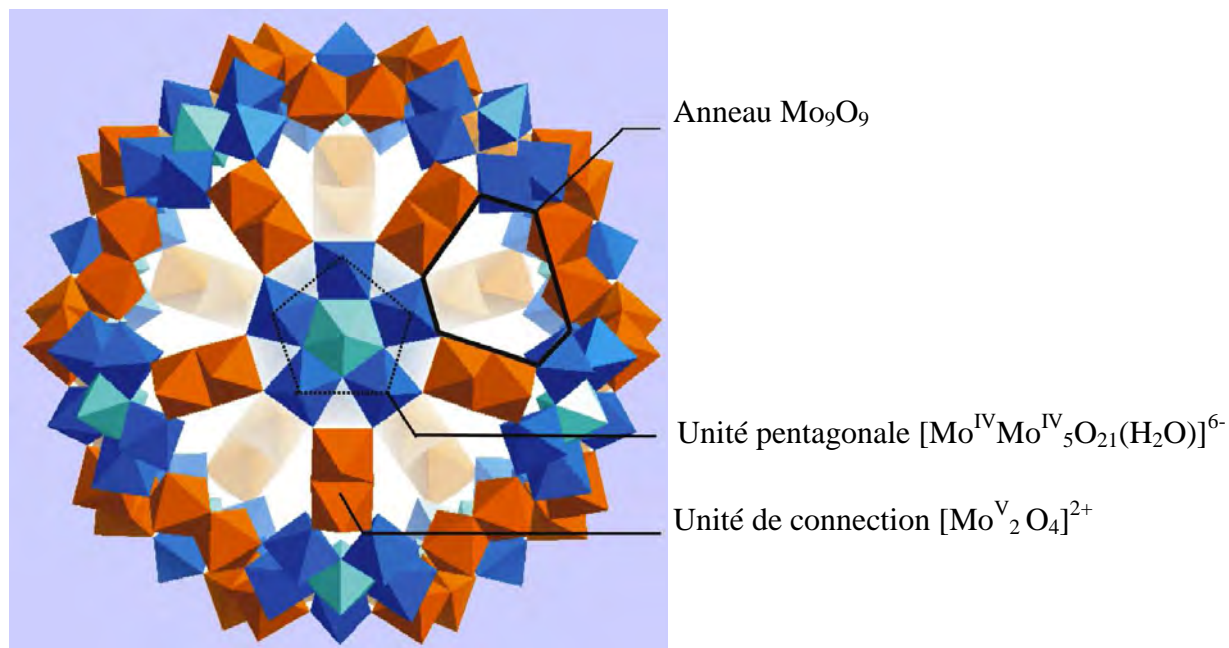


Figure I.1 : Structure de $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ dans Mo_{132} -ACET $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^V_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}].10(NH_4)CH_3COO.xH_2O$

La thèse s'articule en quatre chapitres. Les deux premiers chapitres rapportent une étude bibliographique concernant la synthèse et les applications de toutes les nanocapsules contenant 132 atomes de molybdène connues à ce jour. Le troisième chapitre décrit la synthèse de Mo_{132} -ACET à partir de paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, d'acétate d'ammonium CH_3COONH_4 en présence de sulfate d'hydrazine $N_2H_6SO_4$ et d'acide acétique CH_3COOH .

Afin de déterminer le taux d'hydratation et la stabilité thermique du composé Mo_{132} -ACET, nous avons entrepris une analyse thermogravimétrique (ATG).

Au cours de cette étude nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse d'autres nanocapsules Mo_{132} obtenues en échangeant les ions acétates par des ions hypophosphite $H_2PO_2^-$, dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-$ ou sulfate SO_4^{2-} . Les caractérisations RMN 1H de ces différents produits ont montré que la synthèse de ces nouveaux composés était extrêmement délicate, ce qui nous a conduit à limiter l'étude par diffusion des neutrons au seul composé Mo_{132} -ACET.

Le POM Mo₁₃₂-ACET a été ainsi étudié par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) et par la technique des échos de spin (NSE) au Laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay. Cette étude nous permettra de connaître la taille, la forme du cluster, et plus particulièrement la dynamique de l'eau encapsulée dans le cluster et l'eau interfaciale à différentes températures enfin de comparer à celle observée au niveau des protéines.

La dernière partie de la thèse est consacrée à une étude théorique des précurseurs potentiels de Mo₁₃₂-ACET au moyen d'une méthode ab initio réalisée au moyen du programme Amsterdam Density Functional (*ADF2004.01*, *SCM*, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands: <http://www.scm.com>). Cette méthode est basée sur le formalisme de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette étude permet d'analyser de façon qualitative et quantitative les interactions à l'origine de la stabilité du système et le coût énergétique de l'adaptation structurale mutuelle entre les fragments. Ce processus peut être effectué soit sur une molécule isolée, soit sur cette même molécule immergée dans un solvant dont le caractère polaire ou non polaire sera spécifié par la valeur de la constante diélectrique qui lui est associée (méthode ADF-COSMO). Une comparaison entre les deux modèles permet donc d'évaluer l'influence du solvant. Nous avons donc réalisé une optimisation géométrique sur des fragments en relation avec la structure de Mo₁₃₂-ACET comme MoO₄²⁻, [Mo₂O₈(CH₃COO)]⁷⁻, [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)₂]⁻, [Mo₆O₂₁(H₂O)₆]⁶⁻, [Mo₆O₁₆(OH)₅(H₂O)₆]⁻, [Mo₆O₂₁]⁶⁻, [Mo^{VI}₆Mo^V₅(CH₃COO)₅(H₂O)₆(OH)₁₀O₂₆]⁶⁻ ainsi que le [Mo₇O₂₄]⁶⁻ de départ utilisé pour la synthèse du cluster. Ces fragments ont été extraits du Cluster Mo₁₃₂-ACET et modélisés grâce au programme PACHA (Partial Charges Analysis) développé au laboratoire de Chimie Moléculaire de l'État Solide UMR 7140 CNRS par le professeur Marc HENRY. En effet dans la littérature on trouve souvent des coordonnées cristallographiques et grâce à ce logiciel PACHA ces coordonnées cristallographiques sont transformées en coordonnées cartésiennes bien symétrisées ce qui est obligatoire pour des calculs DFT pour une réduction du temps de calcul.

I.1. Les POMs de type Mo₁₃₂

Les polyoxométallates (POMs) de type Mo₁₃₂ se présentent sous forme de structures tridimensionnelles (plus ou moins sphériques) de métaux liés par des ponts oxo. Leurs propriétés intéressent particulièrement les chimistes (propriétés oxydantes et catalytiques), les physiciens (propriétés magnétiques) et les biologistes (activités anti-tumorales et anti-virales). D'autre part, les POMs représentent également une classe d'agrégats recherchée pour la synthèse de matériaux organiques/inorganiques possédant ou combinant des propriétés de porosité,^[1] de conduction,^[2] de magnétisme,^[3] et des possibilités d'applications dans les domaines de la nanoélectronique.^[4] Ils sont déjà couramment utilisés pour l'auto-assemblage de films monocouches d'oxydes métalliques,^[5] dans le domaine biomédical^[6] et la cristallographie des protéines,^[7] et même en remplacement des dérivés chlorés pour le blanchiment de la pâte à papier.^[8] Enfin, l'origine électronique de ces propriétés a fait l'objet d'une série d'analyses théoriques basées sur des calculs DFT^[9]. Les métaux les plus fréquemment impliqués sont le molybdène, le tungstène et le vanadium dans un état d'oxydation très élevé. Très généralement, la stratégie d'analyse des objets spatiaux structurés en solution est la suivante : dans une première étape, l'objet donné est décomposé en fragments élémentaires (polygones, polyèdres etc..). Une fois ces fragments initiaux clairement identifiés, on essaie de comprendre les règles mises en œuvre lors de leur assemblage conduisant aux objets considérés. Le chimiste inorganicien spécialiste des polyoxométallates doit donc être en mesure d'identifier ces briques élémentaires, de les assembler et de les fonctionnaliser de différentes manières, de façon à synthétiser une grande variété de substances remarquables à l'échelle du nanomètre. Dans le domaine des polyoxométallates, les espèces les plus courantes sont de type anionique, et les briques élémentaires sont des unités de type MO_x où M un métal, appartenant en général aux groupes V-VII, dans un état d'oxydation élevé^[10-12]. Pour le chimiste, il existe trois domaines de base en chimie des matériaux qui se distinguent par l'échelle à laquelle on considère le produit et son activité: le domaine des petits systèmes moléculaires, celle de l'état solide, et la zone intermédiaire entre ces deux, qui correspond à la chimie des nano-objets dans laquelle se situe l'activité des complexes métal-oxo. Les polyoxoanions (POMs) sont obtenus par condensation des oxoanions en solution acide. Les structures ainsi obtenues précipitent et peuvent ensuite être recristallisées, de manière à être caractérisées structuralement. On s'intéresse dans cette thèse aux POMs de très grande taille et de structure très complexe comme le Mo₁₃₂. Un

aspect fascinant et encore mal compris de la synthèse hydrothermale est le processus d'auto-assemblage conduisant à des agrégats, qui peuvent être liés de différentes façons. Ce principe de construction de l'unité semble typique de la chimie des polyoxométallates. L'un des objectifs de la chimie macro- et supramoléculaire consiste à utiliser et orienter les mécanismes de l'auto-assemblage pour générer des matériaux moléculaires de taille nanométrique avec des propriétés bien définies, par exemple les aimants moléculaires etc.. Cette approche d'« ingénierie chimique » se rencontre en particulier dans le domaine des polyoxométallates pour lequel plusieurs briques élémentaires ont été isolées, caractérisées, et utilisées ces dernières années pour développer de nouvelles familles de complexes. Bien que le principe structural de base, à savoir, la coordination octaédrique, soit le même pour les polyoxovanadates, molybdates, et tungstates, un examen plus approfondi de ce domaine fascinant de la chimie montre des différences frappantes entre les trois types de composés. On sait que la plupart des polyoxomolybdates se présentent sous la forme partiellement réduite de complexes à valence mixte, ce qui exclut un assemblage basé sur la concaténation d'unités monomériques semblables. Ces octaèdres primitifs peuvent être liés de différentes manières, soit directement par mise en commun d'un sommet, d'une arête ou d'une face de l'octaèdre, soit par l'intermédiaire d'autres centres de coordination. Bien que la grande majorité de ces espèces soit diamagnétique, la proportion des centres métalliques réduits et la répartition des électrons dans le squelette sont à l'origine d'une extrême diversité, encore compliquée par la variété des structures. La connaissance de l'organisation des cellules à valence mixte est donc d'une grande importance : si le rapport $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ est élevé, les structures présentant des paires $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{V}}$ sont privilégiées, alors qu'un ratio plus faible d'électrons entraîne leur délocalisation totale ou partielle sur le squelette, et l'apparition de la couleur bleu foncé due aux transitions de transfert intervalence. ^[10,11]

Le polyoxométallate $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}\text{X}_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{n-}$ que l'on désignera par Mo_{132} , a été synthétisé en 1998 par le groupe de A. Müller. Dans le complexe d'origine, X représente un ligand acétate, qui peut être substitué sans changement structural par différents ligands mono- ou dianioniques (CHOO^- , H_2PO_2^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_4^- , ou SO_4^{2-}) figure 1.

I.2. Le POM de type Mo_{132} -ACET

Le Mo_{132} -ACET a été caractérisé par analyse élémentaire par le groupe de Achim Müller: afin de déterminer le nombre de Mo^{V} central, la teneur en eau du cluster, la position des ligands H_2O et de distinguer les ions Mo^{VI} et Mo^{V} centraux.^[6] Le POM Mo_{132} -ACET se

présente donc sous forme de sphère composée d'un total de 12 fragments de polyoxomolybdates $\{Mo_{11}\} = \{(Mo^{VI})(Mo^{VI}_5)(\{Mo^V_2\}_{5/2})\}$. Ces fragments sont produits par des groupes $\{MoO_7\}$ bipyramide pentagonales, abondants dans plusieurs autres clusters de polyoxomolybdate.

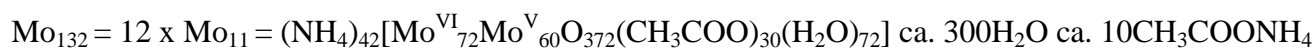
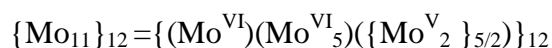
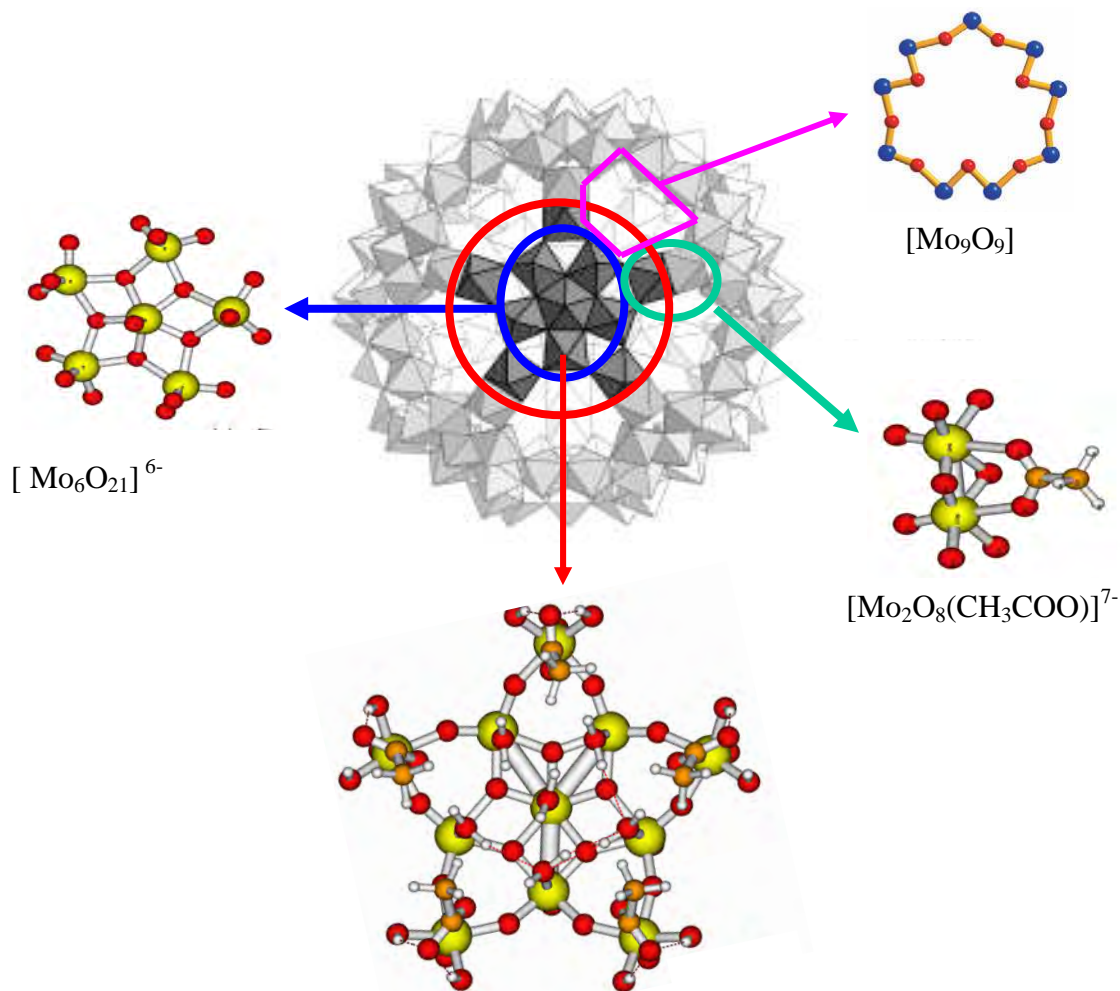


Figure I.2 Représentation des précurseurs potentiels du Mo_{132} -ACET

Le Mo_{132} -ACET appartient aux groupes spatiaux $Fm\bar{3}m$ de type symétrie cubique.^[6] Les 12 fragments Mo_{11} du cluster sont formés par un groupe de $\{MoO_7\}$ bipyramides pentagonales donnant ainsi des groupes $\{(Mo)Mo_5\}\{Mo^V_1\}_5$. Les axes de symétrie C_2 , C_3 et C_5 sont maintenues dans l'objet sphérique qui en résulte, donnant ainsi une symétrie icosaèdre globale. L'unité centrale $\{MoO_7\}$ est liée à cinq octaèdres $\{MoO_6\}$, et chaque

Mo^V d'un octaèdre est lié à un {MoO₆} donnant ainsi le groupe {Mo^V₂} stabilisé par des ligands acétates. La forme sphérique de base de Mo₁₃₂-ACET est représentée sur la figure 2 avec ses différents fragments. En tout, les 12 groupes MoMo₅ du Mo₁₃₂ sont liés par 30 groupes {Mo^V₂}, qui sont stabilisés par des ligands d'acétate bidentate. Par conséquent, Mo₁₃₂-ACET peut être formulé comme $[\{Mo^V_2O_4(CH_3COO)\}_{30}\{(Mo)Mo_5O_{21}(H_2O)_6\}_{12}]^{42-}$. Les distances métal-métal sont égales à 2,6 Å.^[14] La combinaison des méthodes d'analyse comme la RMN, l'ATG et des outils théoriques nous permettra donc dans cette thèse de caractériser les différents composés protonés du cluster, la quantité d'eau exacte dans le cluster et d'étudier l'existence des différents précurseurs potentiels du cluster.

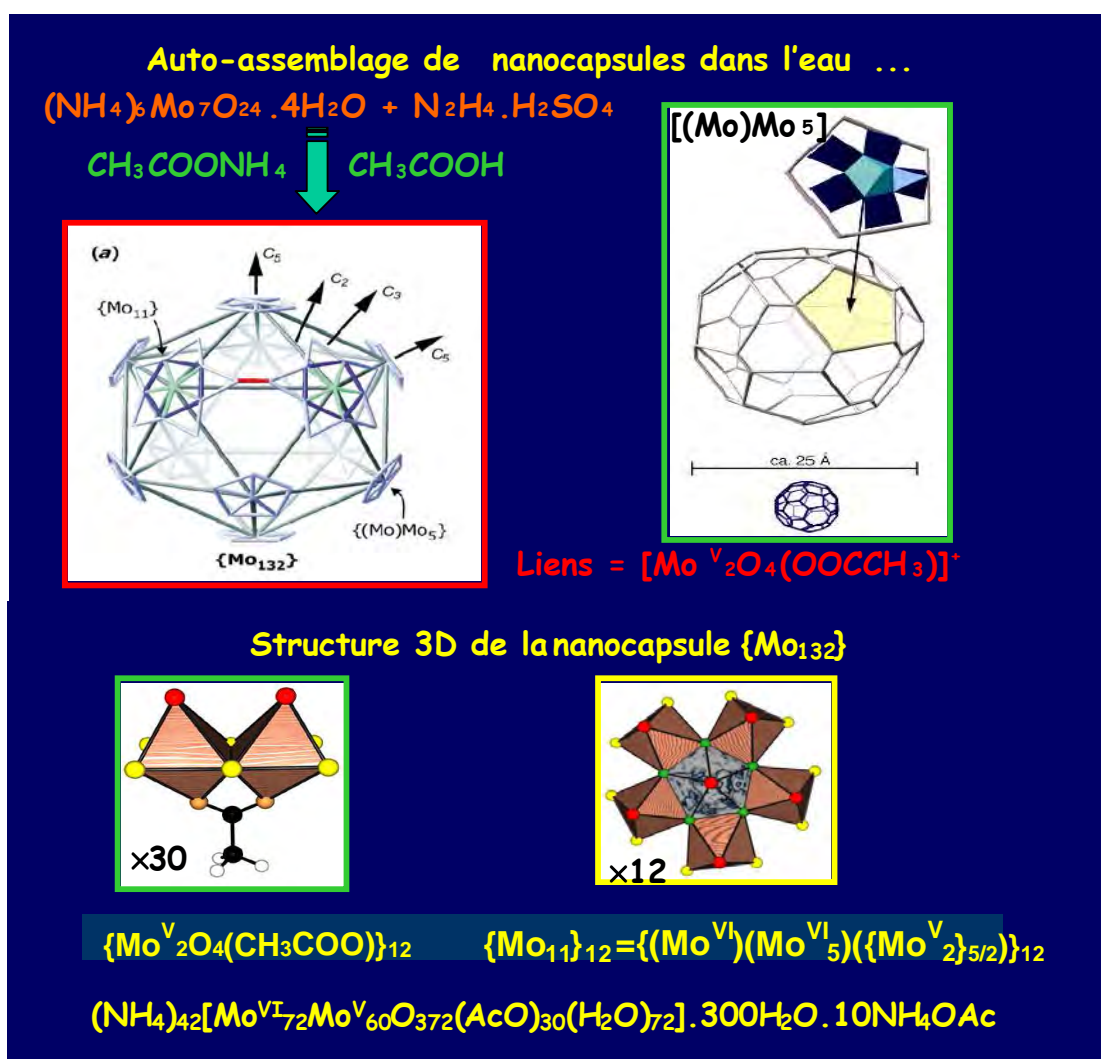


Figure I.3 Structure détaillée du Mo₁₃₂-ACET et représentation en 3D de ces fragments (Marc HENRY)

Le comportement de l'eau dans ce cluster est semblable à celui trouvé dans les protéines des virus^[21] (Figure I.2). La structure du Mo₁₃₂-ACET peut être comparée ainsi à celle du virus de la mosaïque du tabac avec ses 60 sous-unités monomériques de protéine.^[15] La

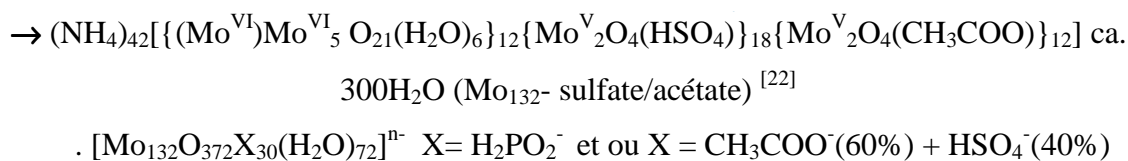
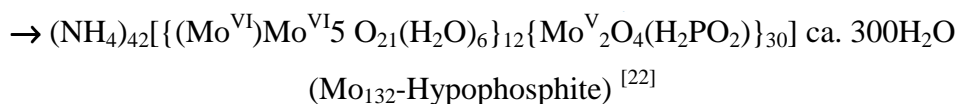
différence cruciale entre le polyoxométalate et le virus de la mosaïque du tabac est que la structure $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ est formée par des liaisons covalentes. L'intérêt particulier pour la chimie inorganique est naturellement le fait que le $\text{Mo}_{123}\text{-ACET}$ présente une symétrie icosaèdre en dépit de son grand nombre d'atomes. Ceci représente définitivement un événement sans précédent en chimie. C'est ainsi que nous avons réalisé dans cette thèse des études sur le cluster par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) et par la technique des échos de spin (NSE) enfin de déterminer sa forme et plus particulièrement la dynamique de l'eau au contact du POM comparé à celle d'une eau au contact d'une protéine. La dynamique des protéines a longtemps été considérée comme étant « dictée » par la fine couche d'eau qui les entoure, l'eau d'hydratation. Des chercheurs du laboratoire de biophysique moléculaire (LBM) de l'Institut de biologie structurale (IBS, institut mixte CEA-CNRS-Université Joseph Fourier) en collaboration avec l'Institut Laue-Langevin, l'Université de Californie et l'Institut Max-Planck, ont montré qu'un changement de la dynamique de l'eau n'avait pas d'effet sur celle d'une protéine membranaire, contrairement à ce qui est observé pour les protéines solubles. Cette découverte ouvre de nouvelles perspectives sur la régulation du fonctionnement des protéines membranaires qui sont la cible aujourd'hui de plus de 50% des médicaments. L'eau d'hydratation, la fine couche d'eau qui entoure une protéine, a longtemps été considérée comme le « maître » de cette protéine, qui lui impose ses mouvements, c'est-à-dire sa dynamique. Ainsi quand l'eau d'hydratation se fige, la protéine se fige ; si elle vibre, la protéine vibre également. De cette manière l'environnement cellulaire peut réguler la dynamique d'une protéine et, par conséquent, sa fonction. Jusqu'à présent, il était admis que cette prépondérance de l'eau dans la dynamique était commune à tous les types de protéines. Des chercheurs, dans le cadre d'une collaboration entre l'IBS/LBM, l'Institut Laue-Langevin, l'Université de Californie et l'Institut Max-Planck de Biochimie en Allemagne, ont étudié séparément les mouvements d'une membrane cellulaire naturelle, dans laquelle les protéines membranaires sont insérées dans une bicouche lipidique, et ceux de l'eau d'hydratation à sa surface, grâce à des mesures de diffusion de neutrons, lors desquelles des variations de température modifient la dynamique. Ces mesures ont été complétées par des simulations de dynamique moléculaire. Ils ont ainsi démontré qu'un changement dans la dynamique de l'eau n'avait pas d'effet sur la dynamique de la protéine membranaire, contrairement à ce qui est observé pour les protéines solubles. Même si l'eau reste indispensable à la fonction biologique, les chercheurs pensent que la dynamique de la protéine membranaire est très probablement gouvernée majoritairement par l'environnement lipidique. Ainsi, l'activité biologique d'une

protéine membranaire dans la cellule pourrait bien être contrôlée par son déplacement d'un environnement lipidique vers un autre, par exemple d'une zone contenant des lipides rigides vers une zone riche en lipides plus mobiles. Ainsi des chercheurs ont réalisé plusieurs études sur le cluster comme par exemple l'ouvrir afin de changer certains composants comme les ligands acétates par exemple^[15]

I.3. POMs Mo₁₃₂ obtenu par absorption de ligands

Beaucoup de chercheurs s'intéressent en ce moment à manipuler le Mo₁₃₂-ACET afin d'obtenir des composés plus complexes que le Mo₁₃₂-ACET et ressemblants à des protéines via l'addition de ligands bidentates (par exemple perchlorate, sulfate, sulfite, phosphate, hypophosphite, ou ions de phénylphosphonate). Ces expériences ont donné des composés substitués du Mo₁₃₂-ACET ayant des formes sphériques identiques avec des rendements relativement élevés. Dans ces composés les ligands CH₃COO⁻, qui sont à l'origine de la coordination des groupes {Mo^V₂O₄²⁺}={Mo^V₂} de Mo₁₃₂-ACET^[16], ont été complètement échangés (dans le cas du phosphate et de l'hypophosphite) ou partiellement échangés (comme dans le cas du sulfate).

Par exemple le POM que j'ai nommé Mo₁₃₂-Hypophosphite a été obtenu par réaction entre Mo₁₃₂-ACET et l'hypophosphite de sodium NaH₂PO₂ · H₂O qui comporte des ligands hypophosphites au lieu d'acétate. De même, le POM nommé Mo₁₃₂-sulfate/acétate a été obtenu par réaction entre Mo₁₃₂-ACET et le sulfate de sodium Na₂SO₄. D'après la formule développée par Achim müller et al., on constate au niveau du Mo₁₃₂-Hypophosphite une disparition totale des ligands acétates et dans le cas du Mo₁₃₂-sulfate/acétate que les ligands acétates ont été partiellement échangés par des ligands sulfates^[21]



Les composés Mo₁₃₂-Hypophosphite et Mo₁₃₂-sulfate/acétate ont été caractérisés par analyse élémentaire par le groupe d'Achim Müller (dosage pour déterminer le nombre de

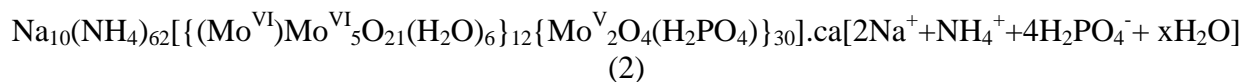
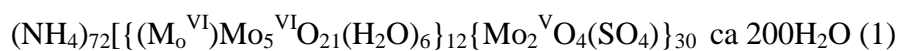
Mo^V centraux), thermogravimétrie, spectroscopie (IR, Raman, UV/Vis), Analyse de structure par diffraction des rayons X sur monocristal, et calculs (BVS) (pour déterminer les positions des molécules de H₂O et pour différencier sur les Mo^{VI} centraux et les Mo^V centraux).^[22]

Les composés Mo₁₃₂-Hypophosphite et Mo₁₃₂-sulfate/acétate sont respectivement isomorphes, et correspondent aux composés avec une structure sphérique géante de type Mo₁₃₂ qui contiennent l'acétate^[2] (groupe spatial Fm3m). Il est nécessaire de comprendre le mécanisme d'échange des ligands au moment des réactions entre Mo₁₃₂-ACET avec NaH₂PO₂ et/ou avec Na₂SO₄. L'isolement des Mo₁₃₂-Hypophosphite et Mo₁₃₂-sulfate/acétate se déroule à un moment où le milieu réactionnel contient encore une quantité considérable d'anions sphériques. Le changement de ligand se fait après ouverture du cluster puis fermeture de ce dernier, on peut donc facilement comprendre la cristallisation des composés Mo₁₃₂-Hypophosphite et Mo₁₃₂-sulfate/acétate (c'est-à-dire, après échange de ligands et réajustement de l'équilibre), car elles sont dues à l'hydrophilie de la surface inférieure de la sphère par rapport à Mo₁₃₂-ACET et sont moins solubles que l'espèce correspondante, avec laquelle ils sont en équilibre^[22].

Dans ce contexte, il est certainement remarquable que, d'une part, les fragments de motifs {Mo₁₁}={Mo}(Mo₅)(Mo₅) peuvent générer non seulement la sphère géante Mo₁₃₂-ACET, mais qu'ils sont aussi le motif de base de différentes structures en forme de polyoxomolybdate du type {Mo₁₁}_n (n= 12,14,16..). Les ligands bidentates mentionnés ci-dessus sont cependant nécessaires pour la formation des structures sphériques actuelles qui sont produites par 12 de ces liens réguliers Mo₁₁ pentagonal.^{[17,18] [19]}

Des POMs de type Mo₁₃₂ ont aussi été obtenus par absorption de cations, car les dimensions des pores de ces molécules peuvent servir de filtres afin de piéger des composés ayant des formes bien définies. En considérant qu'un grand nombre de matériaux poreux existent en tant que structures étendues, ce sujet bien défini des espèces nanoporeuses présente un nouveau champs d'applications. Il est en effet désormais possible de manipuler des espèces chimiques à l'intérieur des capsules sphériques de taille nanométrique à base ((Mo)Mo₅O₂₁(H₂O)₆)₁₂{Mo₂O₄(ligand)}₃₀ squelette fondamental^[20,21] qui présente des pores de taille fine. Pour les études sur l'absorption des cations et des substrats, des expériences ont été réalisées sur le Mo₁₃₂-ACET montrant que les deux POMs (1) et (2) peuvent être facilement obtenus à partir de ce dernier. Comme ils contiennent des unités

neutres ($\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SO}_4)$) et ($\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{HPO}_4)$), la charge globale correspond à celle des 12 unités pentagonales est de $12 \times (6^-) = 72^-$



Notre thèse se focalise essentiellement sur le Mo_{132} -ACET en raison de sa structure unique c'est ainsi que nous avons réalisé des études expérimentales inédites RMN, diffusion des neutrons, ATG et des études théoriques par ADF présentées par la suite.

Références

- [1] (a) A. Stein, R. C. Schroden, *Current Opinions in Solid State & Material Science*, **2001**, 5, 553. (b) M. A. Carreon, V. V. Guliyants, *Catalysis Today*, **2005**, 99, 137.
- [2] L. Ouahab, S. Golhen, S. Triki, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 205-230.
- [3] (a) C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5889. (b) T. Yamase, K. Fukaya, H. Nojiri, Y. Ohshima, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7698. (c) C. Ritchie, A. Ferguson, H. Nojiri, H. N. Miras, Y.-F. Song, D.-L. Long, E. Burkholder, M. Murrie, P. Kögerler, E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 5609.
- [4] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nature Nanotechnology*, **2007**, 2, 312.
- [5] (a) S.-Q. Liu, D. Volkmer, D. G. Kurth, *J. Cluster Science*, **2003**, 14, 405. (b) J. D. Powell, A. A. Gewirth, W. G. Klemperer, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 329-334.
- [6] B. Hasenknopf, *Frontiers in Bioscience*, **2005**, 10, 275.
- [7] D. Janell, A. Tocilj, I. Kölln, F. Schlünzen, M. Glühmann, H. A. S. Hansen, J. Harms, A. Bashan, I. Agmon, H. Bartels, M. Kessler, S. Weinstein, F. Franceschi, A. Yonath, *Polyoxometalate Chemistry : From Topology via Self-Assembly to Applications*, op. cit., pp. 391-415.
- [8] A. R. Gaspar, J. A. F. Gamelas, D. V. Evtuguin, P. C. Neto, *Green Chemistry*, **2007**, 9, 717.
- [9] (a) M.-M. Rohmer, M. Bénard, J.-P. Blaudeau, J.-M. Maestre, J.-M. Poble, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1019-1049. (b) J.-M. Poble, X. López, C. Bo, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 297-308. (c) L. K. Yan, X. López, J. J. Carbo, R. Sniatynsky, D. C. Duncan, J. M. Poble, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8223. (d) S. Osuña, M. Swart, J. M. Campanera, J. M. Poble, M. Sola, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6206.
- [10] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 1998, 98, 239 ± 271.
- [11] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, F. Peters, M. Schmidtman, P. Kögerler, M. J. Koop, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 1000 ± 1006; A. Müller, S. Dillinger, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Plass, A. Stammeler, R. C. Haushalter, *Z. Naturforsch. B* 1997, 52, 1301 - 1306; M. I. Khan, J. Zubieta, *Progr. Inorg. Chem.* 1995,

43, 1 - 149; H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* 1993, 128, 209 - 224.

[12] A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *Chem. Commun.* 1998, 1501 - 1502, and references therein.

[13] I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. II (Eds.: M. O'Keefe, A. Navrotsky), *Academic Press, New York*, 1981, pp. 1 - 30.

[14] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162 - 163; b) *Buckminsterfullerenes* (Eds.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, 1993; c) *Von Fuller bis zu Fullerenen, Beispiele einer interdisziplinären Forschung* (Eds.: W. Krätschmer, H. Schuster), Vieweg, Braunschweig, 1996.

[15] a) See D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, 1992; see also A. Müller, C. Beugholt, *Nature* 1996, 383, 296 - 297; b) B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson, *Molekularbiologie der Zelle*, VCH, Weinheim, 1990; c) B. D. Davis, R. Dulbecco, H. N. Eisen, H. S. Ginsberg, *Microbiology*, Harper, Philadelphia, 1980, p. 869; d) *The Structure of Satellite Tobacco Necrosis Virus*: L. Liljas, B. Strandberg in *Biological Macromolecules and Assemblies*, Vol. 1, Virus Structures (Eds.: F. A. Jurnak, A. McPherson), Wiley, New York, 1984, pp. 97 - 119; e) L. Liljas, T. Unge, T. A. Jones, K. Fridborg, S. Lövgren, U. Skoglund, B. Strandberg, *J. Mol. Biol.* 1982, 159, 93 - 108; f) S. C. Harrison, *Trends Biochem. Sci.* 1984, 345 - 351; g) H. G. Schlegel, *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme, Stuttgart, 1992; h) D. L. D. Caspar, A. Klug, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 1962, 27, 1 - 24; i) M. Kemp, *Nature*, 1998, 396, 123 [11] This leads to the presence of the fivefold degenerate irreducible representation H_g (F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley, New York, 1990), for example with the consequence of only a few bands in the IR and Raman spectra.

[16] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* 1998, 110, 3567 - 3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 3360 - 3363; b) see also: A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, S. H. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* 1999, 111, 3435 - 3439; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3238 - 3241 (previous article).

[17] a) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 1998, 98, 239 - 271; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, S. K. Das, F. Peters, *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 1496 - 1502.

[18] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, 1983; b) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Eds.: M. T. Pope, A.

Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994; c) A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* 1999, 1347 - 1358.

[19] a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162 - 163; b) Buckminsterfullerenes (Eds.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, 1993; c) Von Fuller bis zu Fullerenen: Beispiele einer interdisziplinären Forschung (Eds.: W.

Krätschmer, H. Schuster), Vieweg, Braunschweig, 1996.

[20] a) A. Müller, E. Krickemeyer, H. BTgge, M. Schmidtman, B. Botar, M. O. Talismanova, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2131 – 2136; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2085 – 2090; b) A. Müller, E. Krickemeyer, H. BTgge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* 1998, 110, 3567 – 3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 3360 – 3363

[21] A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann, *Chem. Commun.* 1999, 1347 – 1358; b) A. Müller, *Science* 2003, 300, 749 – 750.

[22] A. Müller *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, N°21

[23] RUSSIAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Vol. 54 No. 2 200

[24] A. A. Ostroushko, Yu. V. Mogil'nikov, and K. A. Popov, *Neorg. Mater.* **36** (6), 730 (2000).

[25] A. A. Ostroushko, Yu. V. Mogil'nikov, N. V. Vil'kova, and K. A. Popov, *Zh. Prikl. Khim.* 73 (10), 1604 (2000)

PARTIE II :
ETUDE EXPERIMENTALE
DE Mo₁₃₂-ACET,
RMN ET DIFFRACTION DES
RAYONS X

II.1. Le polyanion Mo₁₃₂-ACET

Dans ce chapitre nous nous proposons d'étudier le polyanion Mo₁₃₂-ACET sur trois plans : diffraction des rayons X sur monocristal, RMN ¹H. Pour l'étude par diffraction des rayons nous utiliserons les données disponibles dans la littérature et grâce au programme PACHA, nous pourrions résoudre le désordre structural. L'étude par RMN et diffusion des neutrons sera pour sa part de nature expérimentale avec dans chaque cas un rappel sur les principes physiques sous-jacents aux méthodes employées.

La structure cristalline du Mo₁₃₂-ACET a été publiée en 1998 [1] et fut à l'époque une véritable prouesse technique réalisée par Hartmut Bögge puisque la molécule à cristalliser affichait un poids moléculaire de 28618 g•mol⁻¹. Les cristaux furent tirés directement de la solution mère et mesurés immédiatement à une température de 158K pour éviter tout départ d'eau. Mo₁₃₂-ACET cristallise dans le système cubique dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille $a_0 = 46,0576(14)$ Å correspondant à un volume de l'ordre de 100.000 Å³ (Z = 4). Il est important de noter que pour ce type de composé, la diffraction des rayons X ne permet d'avoir accès qu'à une formule très approximative en raison d'un important désordre structural. Pour trouver la formule correcte (NH₄)₄₂[Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂]•300H₂O•10CH₃COONH₄ de ce composé très particulier, il a fallu faire appel à d'autres outils. Ainsi l'analyse élémentaire avec titration cérimétrique a permis de déterminer le nombre de centres Mo^V. La thermogravimétrie a permis de connaître précisément le nombre de molécules d'eau de cristallisation. La méthode de sommation de liaisons de valence de Brown fut employée pour localiser les molécules d'eau et distinguer entre les centres Mo^{VI} et Mo^V. La spectroscopie IR fut aussi utilisée pour confirmer la présence d'acétate d'ammonium : $\nu^{\text{as}}_{\text{COO}} = 1546 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_{\text{Me}} = 1440 \text{ cm}^{-1}$, ($\nu^{\text{s}}_{\text{COO}}$ et $\delta^{\text{as}}_{\text{NH}_4}$) = 1407 cm⁻¹ ainsi que la très haute symétrie du composé qui ne présente que deux bandes d'étirement ($\nu_{\text{Mo=O}} = 969$ et 936 cm⁻¹) et cinq bandes de squelette Mo-O : 853, 792, 723, 628 et 567 cm⁻¹. La même haute symétrie fut également mise en évidence par spectroscopie Raman avec seulement trois bandes d'étirement ($\nu_{\text{Mo=O}} = 953, 935$ et 875 cm⁻¹) et quatre bandes de squelette Mo-O : 845, 374, 314 et 212 cm⁻¹. Évidemment un nombre aussi faible de bandes de vibrations pour un composé à si haut poids moléculaire est un fait éminemment remarquable qui rend l'identification de Mo₁₃₂-ACET dans un matériau extrêmement aisée. De plus, la spectroscopie U.V.-Vis/NIR a montré que Mo₁₃₂-ACET se caractérisait aussi par trois bandes d'absorption à 450, 260 et 215 nm dans un mélange H₂O/CH₃COOH (50%) et là aussi la couleur rouge-sang des solutions de Mo₁₃₂-ACET est un

autre moyen visuel de détecter la présence de ce composé même à l'état de traces. On notera qu'aucune caractérisation RMN de ce composé ne fut faite à l'époque expliquant l'une des motivations principales de ce travail. L'enregistrement des spectres RMN ^1H et ^{13}C de Mo_{132} -ACET dans D_2O et DMSO a aussi conduit à des spectres en apparence extrêmement simples. Toutefois une simulation de ces spectres nous ayant montré que cette apparence était trompeuse, nous avons entrepris d'appliquer toute l'artillerie lourde du programme PACHA développé au laboratoire afin d'exploiter à fond l'information très riche contenue dans le fichier CIF de la structure cristalline.

II.1.1. Le programme PACHA

II.1.1.1. Cadre général

À notre connaissance, le programme PACHA est le seul outil permettant de travailler avec des structures hautement désordonnées à très haut poids moléculaire. Ceci provient de la capacité de PACHA à transformer en quelques fractions de secondes sur un simple PC de bureau une donnée structurale en une répartition de charges partielles à partir de laquelle il est possible d'évaluer une énergie interne, indice précieux d'une bonne stabilité thermodynamique. Pour ceux qui ne connaissent pas la manière dont PACHA procède, nous rappelons ci-après les principes de bases et les approximations clefs qu'utilise PACHA. L'idée d'utiliser des charges partielles en chimie n'est pas nouvelle et trouve son origine dans les travaux de Linus Pauling [2] et de Robert Thomas Sanderson [3]. Les méthodes développées par ces deux chercheurs étant cependant extrêmement empiriques on peut rattacher le succès de ces méthodes au papier fondateur de Richard Feynman qui stipule qu'il est parfaitement légitime d'analyser le comportement des atomes et des molécules à l'aide de considérations classiques basées sur les lois de l'électrostatique [4]. Ce fait fermement enraciné dans les lois rigoureuses de la mécanique quantique est assez peu connu, la plupart des chimistes préférant se référer aux fonctions d'ondes de la mécanique ondulatoire solution de l'équation de Schrödinger. L'idée générale développée par Feynman et abondamment exploitée sur le plan quantitatif par le programme PACHA est que les contributions quantiques disparaissent dès que l'on passe du potentiel à la force qui est la dérivée du potentiel par rapport à une coordonnée nucléaire. En d'autres termes si le potentiel est très difficile à évaluer en raison du mouvement fortement corrélé d'électrons insaisissables, la force qui s'exerce sur un noyau est elle de nature purement électrostatique. Or si l'on y réfléchit bien, toute la réactivité chimique est bien un problème d'équilibrage des forces agissant sur les noyaux et non de potentiels dont la seule raison d'être est de compenser l'énergie cinétique des

électrons afin qu'ils restent bien accrochés autour des noyaux. Pour le chimiste il est donc évident que la connaissance des potentiels est de bien peu d'intérêt car il est extrêmement rare de voir un noyau se déplacer sans ses électrons... Quoique fassent les noyaux, les électrons suivent toujours ces derniers autorisant le chimiste à continuer de parler d'atomes même lorsqu'il y a réorganisation profonde des liaisons chimiques et surtout d'introduire le concept de « densité électronique » pour tenir compte du fait que seuls les électrons de cœur suivent à tout instant le mouvement des noyaux. Pour les électrons les plus externes (électrons de valence), il doit exister un certain déséquilibre qui peut être statique (la charge partielle) et/ou dynamique (concentration d'électrons plus forte entre les noyaux que de part et d'autre) qui reflète de manière très fidèle tout état d'équilibre des noyaux. En effet, lorsque le système est en équilibre la somme des forces s'exerçant sur tout noyau doit être nulle et comme d'après le théorème de Feynman les forces sont de nature purement électrostatiques, il doit exister une relation biunivoque entre structure (position des noyaux) et densité électronique (écranage des noyaux par les électrons). On voit ici très bien que l'approche de Schrödinger est en fait un luxe puisqu'elle permet de connaître à tout moment et en tout point de l'espace, l'état de chaque électron. Si ce type d'information ultra-détaillée intéresse le spectroscopiste ou le physicien, le chimiste lui est plus intéressé par l'état fondamental et par le comportement moyen des électrons pris dans leur ensemble (densité électronique). Pour rassurer les personnes qui se sentent mal à l'aise avec cette idée de traiter les propriétés des atomes et des molécules à l'aide de considérations électrostatiques basées sur des charges partielles non-mesurables par essence même, on pourra se référer aux travaux du cristallographe Frederick L. Hirshfeld [5]. L'idée de Hirshfeld est de partager entre plusieurs atomes de manière naturelle et générale la densité électronique en un point donné en proportion des densités des atomes libres aux distances électron-noyaux correspondantes. L'intégration des densités de déformation atomiques ainsi obtenues permet de transformer de manière non-ambiguë toute densité électronique, elle-même résultat de l'intégration d'une fonction d'onde multiélectronique sur toutes les coordonnées électronique sauf une, en une distribution de charges partielles reproduisant de manière très fidèle l'information quantique. Le fait que cette partition « boursière » de Hirshfeld de la densité électronique puisse à son tour être dérivée de manière rigoureuse par maximisation de l'entropie d'information manquante couplé au principe d'égalisation des électronégativités [6], nous fournit le cadre quantique rigoureux dans lequel évolue PACHA.

II.1.1.2 Électronégativité et dureté chimique

La Figure II.1 résume le paragraphe précédent et illustre le chemin suivi par la majorité des chimistes théoriciens pour accéder à une distribution de charges partielles rigoureuse sur le plan quantique à partir d'une donnée structurale. Bien évidemment, le goulet d'étranglement au niveau du temps calcul se situe au niveau du calcul de la fonction d'onde totale du système.

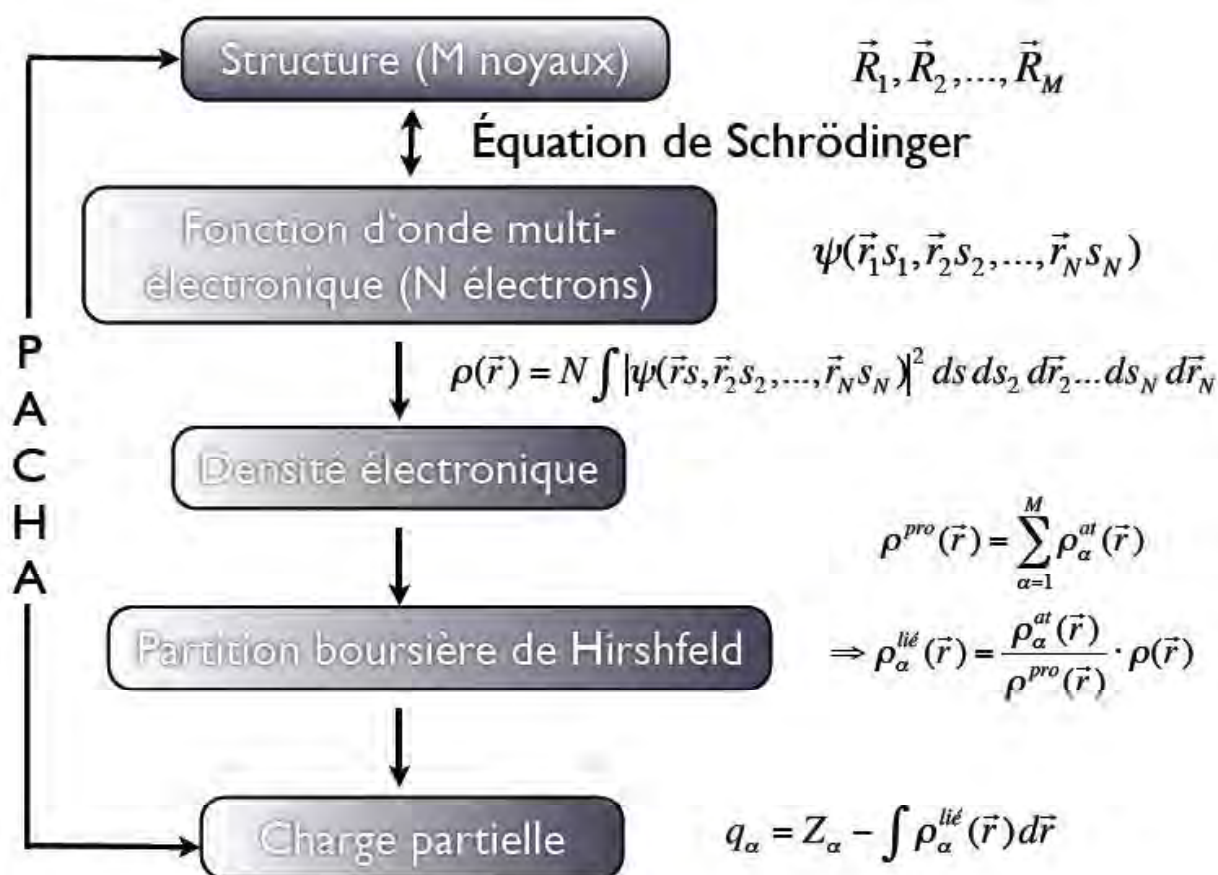


Figure II.1. : Situation du programme PACHA par rapport aux méthodes quantiques basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. On notera le passage par la notion de « promolécule », objet fictif défini en sommant toutes les densités électroniques supposées sphériques des atomes dans leur état fondamental et autorisant un partage le plus « équitable » possible de la densité électronique totale parmi les M noyaux constituant la molécule (partition de Hirshfeld).

Le programme PACHA se propose de court-circuiter toutes les étapes intermédiaires en s'appuyant sur deux théorèmes très puissants de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le premier théorème montre que la notion d'électronégativité χ introduite de manière très empirique par Linus Pauling est en réalité une mesure directe et rigoureuse du potentiel chimique des électrons μ_e qui correspond à la dérivée de l'énergie totale E du système par

rapport au nombre total d'électrons N ou encore à la dérivée fonctionnelle de l'énergie totale par rapport à la densité électronique ρ à potentiel externe v constant [7] :

$$\chi = -\mu_e = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = -\left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_v \quad (\text{II.1})$$

Par conséquent, il en découle que la partition de la densité électronique totale entre les noyaux à l'équilibre thermodynamique obéit à un principe d'égalisation des électronégativités, de la même manière que la concentration d'un constituant dans une phase donnée est définie par son potentiel chimique à l'équilibre. Le fait que l'on parle ici de « concentrations en électrons » et d'orbitales au lieu de composés chimiques et de phases ne change rien au problème thermodynamique qui une fois correctement posé impose une égalisation de tous les potentiels chimiques quels qu'ils soient à une même valeur d'équilibre.

Dans le cadre de la DFT, le théorème de Hohenberg-Kohn permet d'écrire l'énergie totale sous la forme :

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (\text{II.2})$$

où l'on retrouve la partition fondamentale entre un premier terme décrivant le couplage de nature électrostatique entre les noyaux et les électrons et un second terme décrivant les couplages des électrons entre eux indépendamment des noyaux. Dans ce cadre, au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger, il faut trouver le potentiel électronique μ_e qui prend la même valeur en tout point de telle manière à ce que la variation du potentiel local v soit exactement compensée par la variation des corrélations inter-électroniques pilotées par le terme F :

$$\mu_e = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho}\right)_v = \left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)_v + v(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

Cette équation à elle seule n'est pas suffisante car elle ne donne indication sur la manière dont varie le potentiel chimique lorsque la densité électronique se trouve modifiée suite à une variation de la structure par exemple. Pour accéder à cette information cruciale, il faut donc aussi s'intéresser à la dérivée du potentiel chimique par rapport au nombre total d'électrons, ou en raison de II.1 à la dérivée seconde de l'énergie par rapport au nombre total d'électrons toujours à potentiel externe constant :

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_v \quad (\text{II.4})$$

En conséquence, si l'électronégativité correspond à un potentiel chimique électronique (équation II.1), la dureté chimique correspond quant à elle à une capacitance électronique (équation II.4) et permet de savoir si pour une variation donnée du potentiel chimique l'amplitude du transfert d'électrons entre les noyaux qui devra avoir lieu pour rétablir l'équilibre sera faible (système 'dur') ou forte (système 'mou') [8]. Grâce à II.4, il est alors facile de montrer que le principe des acides et des bases durs et mous de Ralph. G. Pearson possède une base théorique tout aussi rigoureuse que le principe d'égalisation des électronégativités de Robert T. Sanderson [9].

On notera qu'à ce niveau de la théorie, tout est parfaitement rigoureux et qu'aucune approximation n'a été faite. Au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger pour obtenir la fonction d'onde, il faut maintenant chercher qu'elle doit être la forme de la densité électronique pour que II.3 soit vérifiée en tout point du système chimique. D'un point de vue mathématique, on utilise les lois du calcul fonctionnel (DFT) en lieu et place du calcul différentiel (équation de Schrödinger). Si l'on se réfère à la Figure II.1, il faut maintenant trouver l'équivalent de la partition boursière de Hirshfeld afin d'obtenir des équations solubles sur le plan numérique autorisant le calcul des charges partielles. Comme dans la méthode de Hirshfeld PACHA utilise la notion de « promolécule », objet fictif formé d'atomes non perturbés par la liaison chimique bien que les noyaux correspondants se trouvent à leur position d'équilibre telle qu'on la mesure par diffraction des rayons X sur monocristal, par diffraction électronique en phase gazeuse ou par spectroscopie microonde. Comme les atomes sont sans interaction à l'état de promolécule, il est facile de leur attribuer une électronégativité et une dureté chimique caractéristique. Pour l'électronégativité, l'emploi de l'échelle spectroscopique du chimiste Leland C. Allen basée sur la connaissance des énergies moyennes monoélectroniques des électrons de valence pris dans leur état fondamental possède tous les avantages de la rigueur et de la précision [10-12]. De fait, dans cette échelle, toutes les électronégativités sont effectivement des potentiels et se mesurent donc en volts (V) lorsque les charges sont exprimées en coulomb ou en électron-volts (eV) après multiplication par la charge électronique élémentaire ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C) lorsque les charges sont sans dimension.

Pour la dureté chimique, PACHA utilise le fait qu'une approximation aux différences finies de II.4 montre que ce paramètre est proportionnel à la différence entre le premier potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique du système A : $\eta \approx (I - A)$. Une analyse théorique montre alors que cette différence est directement liée à l'intégrale de Coulomb décrivant la répulsion entre deux électrons obligés de partager la même orbitale atomique [13] :

$$I - A \propto \int \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.5})$$

Ceci suggère de mesurer la dureté chimique au moyen de la relation $\eta = 1/(4\pi\epsilon_0 r)$ où $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ est la permittivité diélectrique du vide et r le rayon correspondant au maximum de la fonction de distribution radiale $r^2\psi^2(r)$ de l'orbitale atomique la plus diffuse calculée au moyen de l'équation de Dirac [14]. Cette approximation est en effet parfaitement compatible avec II.5 et le choix des valeurs solutions de l'équation de Dirac permet de prendre en compte tous les effets liés à la répulsion électronique, y compris ceux liés aux effets relativistes. Avec ce choix, l'unité de la dureté chimique est la même que la capacitance ($\text{V} \cdot \text{C}^{-1}$) lorsque les charges sont exprimées en coulomb ou en électron-volts (eV) après multiplication par le carré de la charge électronique élémentaire lorsque les charges sont sans dimension.

Cette paramétrisation au niveau de la promolécule présente l'indéniable avantage d'être complètement libre de paramètres ajustables puisque tous les paramètres de nature atomique sont soit des constantes naturelles telles que e ou $4\pi\epsilon_0$, soit des quantités dérivables de la spectroscopie atomique (électronégativités) ou bien de calculs ab initio (électronégativités et duretés chimiques). De plus, lorsque les charges sont exprimées par des nombres purs sans unités, les trois notions fondamentales que sont l'énergie, l'électronégativité et la dureté chimique partagent la même unité physique : l'électron-volt. On évite ainsi non seulement les problèmes de l'échelle de Pauling où l'électronégativité semble avoir comme unité $(\text{eV})^{1/2}$, une conséquence directe de l'ignorance de la notion de dureté chimique par Linus Pauling, ainsi que les nombreuses autres échelles qui invoquent d'autres unités (comme le newton chez Allred-Rochow) voire même pas d'unités du tout (échelle de Sanderson). On évite aussi l'échelle de Mulliken, où l'électronégativité est définie en plein accord avec II.1 comme $1/2(I+A)$ et qui partage donc avec l'échelle d'Allen la même unité physique (V ou eV) mais qui présente l'énorme inconvénient de faire intervenir les différents états d'hybridation de l'atome. C'est la notion de promolécule qui permet ici à PACHA d'éviter les pièges redoutables de cette notion d'hybridation qui ne présente aucune réalité physique tangible et qui rendrait la méthode très lourde à gérer. Rappelons en effet, que dans une promolécule, les atomes sont bien à leurs distances d'équilibre finale, mais qu'à ce stade, ils restent parfaitement sphériques et neutres et possèdent donc toutes les propriétés de l'atome libre et non celles de l'atome lié auquel s'applique la notion d'hybridation. On notera enfin que, toujours grâce à la notion de promolécule, PACHA évite aussi tous les pièges non moins redoutables liés aux nombreuses échelles de rayons atomiques disponibles dans la littérature (covalent, ionique, métallique,

thermochimique, van der Waals, etc...). L'emploi de rayons orbitales caractéristiques de l'atome libre et aisément calculables à l'aide des lois de la mécanique quantique rend la méthode limpide et transparente, libre de tout le passé trouble et agité de la notion de rayon atomique. En conséquence, même si PACHA n'est en aucun cas de nature *ab initio* puisqu'il faut disposer d'un jeu de coordonnées de départ, il est néanmoins possible d'affirmer que la paramétrisation atomique de PACHA est bien quant à elle de qualité *ab initio*.

II.1.1.3 Égalisation des électronégativités:

Une fois la promolécule définie tant par sa structure interne (coordonnées atomiques) que par ses propriétés quantiques locales (une électronégativité et une dureté chimique par site atomique), il reste à satisfaire II.3 en chacun des sites atomiques de la structure. Pour cela PACHA suppose que la forme sphérique de l'atome libre est peu affectée par la liaison chimique comme le montre les cartes de densité électronique. C'est bien évidemment cette approximation de densité de charge sphérique qui est la plus critiquable et dont la validité ne pourra être justifiée que par l'aptitude de la méthode à rendre compte de résultats expérimentaux. L'avantage de cette approximation est qu'elle permet d'intégrer aisément II.3 en chacun des sites atomiques pour conduire à un système linéaire de (M+1) équations (une équation de type II.3 pour chaque site plus une équation de conservation de la charge totale Q) à (M+1) inconnues (M charges partielles q_i et une électronégativité moyenne $\langle EN \rangle$) [15-16]:

$$n_i \chi_i = n_i \cdot \langle EN \rangle = n_i \cdot \chi_i^0 + \frac{n_i (e^2 q_i)}{4 \pi \epsilon_0 r_i} + \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \sum_{j=1}^M M_{ij} (e^2 q_j) \quad i = 1, \dots, M \quad (\text{II.6})$$

$$\sum_{i=1}^M n_i q_i = Q$$

Les deux premiers termes dans le membre de droite de II.6 correspondent au terme intra-atomique $\delta F / \delta \rho$ de II.3 exprimé dans le cadre de l'approximation de charge sphérique tandis que le troisième terme décrit le potentiel externe $v(r)$ toujours dans le cadre de cette même approximation. Les charges q_i étant ici des nombres purs sans dimension, les électronégativités χ_i^0 doivent être exprimées en électron-volts (eV) tandis que les coefficients stoechiométriques n_i permettent de tenir compte de la symétrie ponctuelle ou spatiale de l'objet étudié. Les coordonnées atomiques interviennent ici par le biais de matrice de dureté chimique M_{ij} . Pour un objet de type moléculaire, l'élément de matrice M_{ij} est tout simplement la somme sur toutes les paires équivalentes par symétrie des inverses des distances inter-atomiques R_{ij} :

$$M_{ij} = \frac{n_i}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.7}$$

Pour un cristal, il faut sommer les contributions de type II.7 sur tout le réseau cristallin. La vitesse de convergence de telles sommations étant relativement lente, PACHA utilise la méthode d'Ewald [17], où la sommation est effectuée à la fois dans l'espace direct et dans l'espace réciproque : $M_{ij} = \Sigma_{ij}^* + \Sigma_{ij}$. La contribution Σ_{ij}^* est calculée comme une somme de produits de deux gaussiennes l'une impliquant le produit scalaire entre des vecteurs du réseau réciproque caractérisé par ses trois indices de Miller (h, k, l) et un vecteur différence du réseau direct joignant le site atomique i au site atomique j et l'autre du module du vecteur du réseau réciproque affecté d'un facteur π/G définissant l'amplitude du recouvrement entre les différentes gaussiennes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \\ x = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \end{array} \right. \Rightarrow \Sigma_{ij}^* = \frac{\pi}{V} \sum_h \frac{\exp[2\pi\vec{h} \cdot (\vec{x}_j - \vec{x}_i)]}{|h|^2} \exp\left(\frac{\pi^2 |h|^2}{G^2}\right) \quad (\text{II.8})$$

L'autre contribution Σ_{ij} est une somme dans l'espace direct impliquant un vecteur de translation caractérisé par ses trois indices entiers (u, v, w) et le même vecteur différence affecté d'une fonction d'erreur dépendante du paramètre d'Ewald G et qui correspond à la correction d'empiètement des différentes gaussiennes:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \\ \text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{+\infty}^x \exp(-t^2) \cdot dt \end{array} \right. \Rightarrow \Sigma_{ij} = \sum_t \frac{\text{erfc}(G \cdot |\vec{t} + \vec{x}_i - \vec{x}_j|)}{|\vec{t} + \vec{x}_i - \vec{x}_j|} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} \delta_{ij} \quad (\text{II.9})$$

Que la sommation soit faite au moyen de II.7 ou au moyen du couple (II.8, II.9), on aboutit dans les deux cas à un système linéaire dont la résolution est triviale et extrêmement rapide sur n'importe quel ordinateur de bureau. Si l'on retourne à la figure II.1, on voit donc que grâce au système II.6 il existe maintenant un lien quasi-instantané et biunivoque entre la structure moléculaire ou cristalline représentée par un jeu de coordonnées atomiques et une distribution de charges partielles présentant les mêmes avantages que la partition boursière de Hirshfeld en théorie quantique. La transformation de cette distribution de charges partielles en une self-énergie de type électrostatique SE est elle aussi immédiate au moyen de la relation :

$$SE = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M q_i \cdot M_{ij} \cdot q_j \quad (\text{II.10})$$

Une comparaison entre II.2 et II.10 montre que cette self-énergie correspond au terme intégral de II.2 exprimé dans l'approximation de densité de charge sphérique. Pour que PACHA soit une

méthode théorique complète, il faudrait pouvoir aussi évaluer le deuxième terme purement électronique $F[\rho]$ afin d'avoir accès à une l'énergie totale du système. Bien que ceci soit théoriquement possible, la tâche est loin d'être triviale, car comme en théorie quantique cela nécessiterait de pouvoir traiter de manière correcte et quantitative les répulsions entre électrons mais aussi toutes les corrélations quantiques de type échange ou dérivant du principe d'exclusion de Pauli. Plutôt que de se lancer dans cette tâche hasardeuse et semée d'embûches, PACHA se contente de traiter ce terme quantique qui, en raison de la décroissance exponentielle des fonctions d'ondes avec la distance est à très courte portée, comme une simple constante additive. Sur un plan pratique, cela signifie que PACHA ne s'applique en toute rigueur qu'à des problèmes où les longueurs de liaisons et/ou les angles de valence ne varient pas ou très peu, c'est-à-dire aux interactions de faible énergie de type liaison hydrogène, interactions de van der Waals, π - π^* stacking, etc... Cette situation fait que, sur un plan énergétique, PACHA est un outil parfaitement adapté aux problèmes posés par la chimie supramoléculaire, où des unités de base invariantes s'auto-assemblent pour former des supramolécules ou des réseaux interconnectés par des liaisons de faible énergie. Dans les cas où il y a rupture ou formation de liaisons covalentes ou bien encore en cas de fortes distortions des polyèdres de coordination, une approche quantique traditionnelle semble plus adaptée.

II.1.1.4 PACHA et le désordre structural

L'aptitude de PACHA à transformer de manière très rapide une donnée structurale en une self-énergie permet de pouvoir étudier le désordre structural présentée par certaines structures de manière rationnelle et quantitative. Considérons par exemple l'attitude adoptée face à un désordre structural par la banque de donnée localisée à Cambridge. Elle consiste tout simplement lorsqu'un atome se trouve partagé entre deux sites cristallographiques à ne retenir que les coordonnées du site majoritairement occupé. Les coordonnées alternatives du deuxième site ne sont même pas incluses dans le fichier CIF standard produit par la base de donnée. Pire, lorsqu'un même site possède un taux d'occupation inférieur à un, il est soit purement et simplement éliminé, soit inclus tel que donnant naissance à des géométries complètement surréalistes lors de la représentation de la structure. Bref, le désordre gêne et au lieu de proposer des outils fiables pour comprendre l'origine de ce désordre structural, on laisse le chimiste non-cristallographe se débrouiller comme il peut avec ce problème. Ceci aboutit généralement à un véritable charcutage de la structure, où l'utilisateur génère un gros tas d'atomes et tente à l'aide d'une gomme informatique de mettre tant bien que mal de l'ordre dans le désordre.

Avec PACHA, la philosophie de travail est totalement différente car la présence de désordre indique que la symétrie interne de l'objet (groupe ponctuel) n'accepte pas de se plier aux exigences de la symétrie du réseau (groupe spatial). De manière générale, trois causes de désordre peuvent être identifiées :

i) Désordre de substitution ionique: Le même site cristallographique dans deux mailles différentes est occupé par deux types d'atomes. Cette situation est très fréquente dans les minéraux (substitution $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ par exemple) et les sels (substitution entre cations monovalents et/ou divalents de taille similaire). PACHA traite ce problème en affectant au site concerné une électronégativité et un rayon atomique moyen pondérés par les taux d'occupation des deux atomes les plus représentatifs.

ii) Désordre de solvatation: ce type de désordre est rencontré dans les structures présentant des cavités occupées par des molécules de solvant. En fonction du vieillissement du cristal, on peut avoir une occupation partielle d'un ou plusieurs sites cristallographiques. PACHA traite ce problème en utilisant des masques de symétrie qui permettent pour un site donné de ne considérer qu'un sous-groupe du groupe spatial concerné.

iii) Désordre positionnel: plusieurs sites cristallographiques sont occupés par un même atome. Ceci se produit lorsqu'un groupe chimique a le choix entre au moins deux positions d'énergie similaires. S'il y a une distribution statistique d'occupation d'une maille à l'autre, la moyenne spatiale fera apparaître les positions concernées comme étant occupées par des fractions d'atomes. PACHA traite ce problème en utilisant également des masques de symétrie, mais ici le choix du type d'opérations de symétrie à appliquer peut conduire à un masque de symétrie qui ne correspond pas forcément à un sous groupe du groupe spatial.

La structure cristalline de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ est un cas typique où tous les types de désordre sont représentés. On y trouve ainsi un désordre de substitution entre sites Mo^{VI} et Mo^{V} , un désordre de solvatation suite à la présence d'une cavité centrale nanométrique ainsi qu'un désordre positionnel au niveau des groupements acétates. De plus, $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ est aussi un co-cristal où deux types de motifs isostructuraux cohabitent. Nous montrons ci-après comment il est possible grâce aux commandes puissantes de PACHA de lever le voile sur les origines et les raisons d'un aussi grand désordre structural. En fin d'analyse, on disposera ainsi de modèles structuraux suffisamment fiables pour pouvoir analyser finement nos mesures de spectroscopie RMN ainsi que nos mesures de diffusion des neutrons.

II.1.2 Existence de deux motifs structuraux dans la structure cristalline Mo₁₃₂-ACET

Mo₁₃₂-ACET cristallise dans le système cubique au moyen du groupe spatial Fm-3. Ce groupe possédant 96 opérations de symétries redondantes, nous avons tout d'abord réduit à 24 le nombre d'opérations de symétrie en utilisant une maille primitive présentant les paramètres de mailles suivants : $a = b = c = 32,57 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$. Le Tableau II.1 montre les 24 opérations de symétrie de cette maille primitive. La structure se caractérise par 80 sites cristallographiques parmi lesquels 62 sont désordonnés, soit un taux de désordre royal de 77% démontrant l'ampleur de la tâche qui nous attend. Fort heureusement, deux groupes de 23 positions possédant les labels A et B affectant les sites Mo4-Mo7, O10-O25 et C2-C4 affichent un taux d'occupation de 50%. Ceci suggère l'existence de deux motifs Mo₁₃₂-ACET (nommés isomères de type A et B ci-après) très proche sur le plan structural et co-cristallisant dans un seul cristal.

En conséquence, au lieu d'avoir une seule structure à 80 sites cristallographiques désordonnés à 77%, nous considérons maintenant deux structures présentant chacune 57 sites cristallographiques et dont seulement 21 sont désordonnés. La Figure II.2 montre que dans l'isomère A (voir à gauche) le site Mo1 correspond à un Mo^{VI} et que le site Mo2 correspond à un site Mo^V. Les degrés d'oxydation de ces deux sites Mo1 et Mo2 sont inversés dans l'isomère B (voir Figure II.2 à droite). On constate également que les sites reliés par le plan miroir passant par les sites Mo3, Mo4A/B et Mo7A/B sont inversés quand on passe de l'isomère A à l'isomère B. Cette inversion entre sites Mo^V et Mo^{VI} a aussi de profondes conséquences au niveau des 9 sites oxygène ayant pour label O1 à O9. Le Tableau II.2 montre la correspondance qui peut être établie entre les deux isomères. On notera l'interconversion qui existe entre groupements η^1 -aquo et μ -acétato ou η^1 -oxo d'une part et entre ponts μ_3 -oxo et μ -oxo d'autre part. Sachant que les sites Mo1 à Mo3 et O1 à O9 ne sont pas désordonnés et possèdent donc les mêmes coordonnées à gauche et à droite de la Figure II.2 on voit que les deux isomères n'ont pas la même orientation dans la maille et qu'il est donc légitime de parler d'une véritable mâcle à l'échelle moléculaire.

1	x,y,z	1
2	$y,x,-x-y-z$	$2\ x,x,0$
3	$z,-x-y-z,x$	$2\ x,0,x$
4	z,x,y	$3+ x,x,x$
5	$-x,-y,-z$	$-1\ (0,0,0)$
6	$-x-y-z,z,y$	$2\ 0,x,x$
7	$x,z,-x-y-z$	$3+ -2x,x,0$
8	$-y,-x,x+y+z$	$m\ x,-x,z$
9	$y,-x-y-z,z$	$3+ x,0,-2x$
10	$-z,x+y+z,-x$	$m\ x,y,-x$
11	$-x-y-z,y,x$	$3+ 0,-2x,x$
12	$x+y+z,-z,-y$	$m\ x,y,-y$
13	y,z,x	$3- x,x,x$
14	$-z,-x,-y$	$-3- x,x,x\ (0,0,0)$
15	$-x-y-z,x,z$	$3+ 0,-x,2x$
16	$x+y+z,-y,-x$	$-3- 0,-2x,x\ (0,0,0)$
17	$z,y,-x-y-z$	$3+ -x,2x,0$
18	$-x,-z,x+y+z$	$-3- -2x,x,0\ (0,0,0)$
19	$x,-x-y-z,y$	$3+ 2x,0,-x$
20	$-y,x+y+z,-z$	$-3- x,0,-2x\ (0,0,0)$
21	$-y,-z,-x$	$-3+ x,x,x\ (0,0,0)$
22	$-x,x+y+z,-y$	$-3- 2x,0,-x\ (0,0,0)$
23	$x+y+z,-x,-z$	$-3- 0,-x,2x\ (0,0,0)$
24	$-z,-y,x+y+z$	$-3- -x,2x,0\ (0,0,0)$

Tableau II.1 : Les 24 opérateurs de symétrie du groupe spatial $Fm-3$ rapportés à une maille primitive.

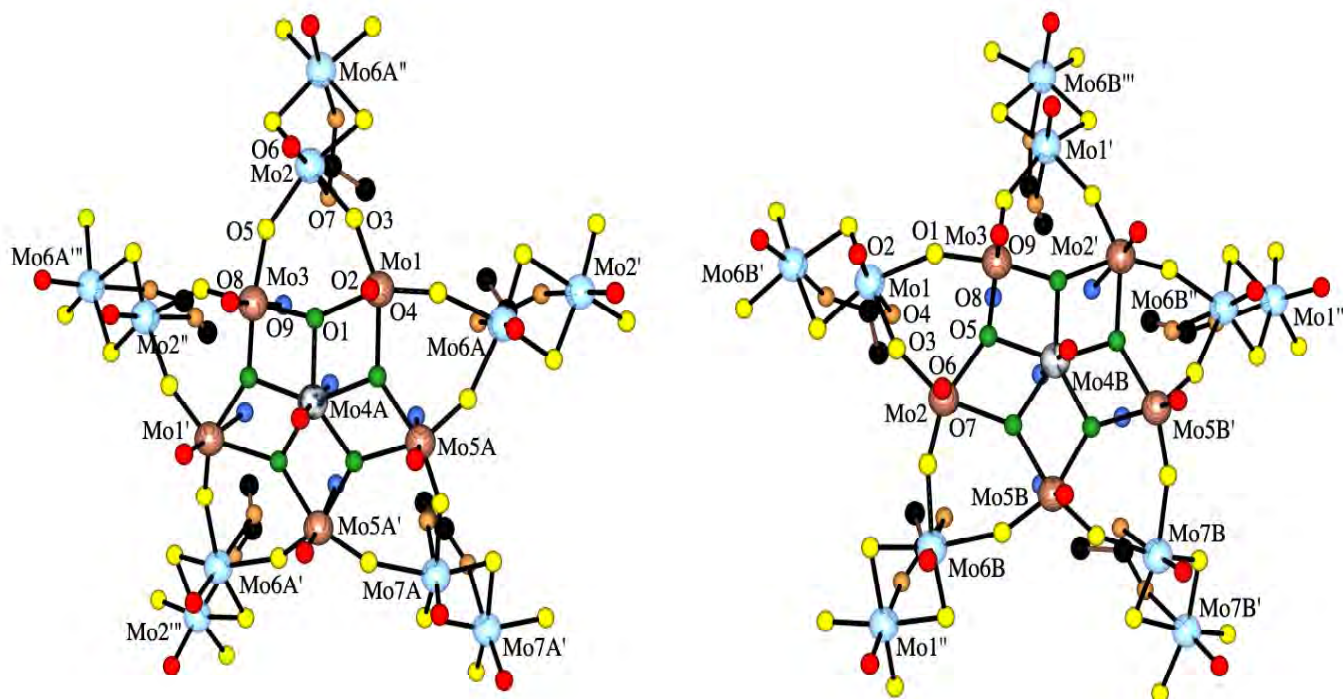


Figure II.2 : Fragment $[Mo^{VI}(Mo^{VI}_5O_{21})\{Mo^V_2O_8(OAc)\}_5]$ montrant les deux structures des deux isomères (A à gauche et B à droite) de Mo_{132} -ACET. Codes de symétrie : $Mo1'$, $Mo2'$, $Mo2''$, $Mo5A'$, $Mo5B'$, $Mo6A'$, $Mo6B''$ = miroir $m(x,y-x)$; $Mo2'$, $Mo7B$ = axe $2(x,x,0)$; $Mo7A'$ = axe $2(0,x,x)$; $Mo2'''$ = $-3^-(x,x,x)$; $Mo1''$, $Mo6A''$ = $3+(0-x,2x)$, $Mo6B'$ = $3+(x,0,-2x)$ et $Mo1'''$, $Mo6A'''$ = $-3^-(x,2x,0)$. Codes de couleurs pour les atomes non métalliques: groupements η^1 -oxo en rouge, μ -oxo en jaune, μ_3 -oxo en vert, η^1 -aquo en bleu, μ -acétato en brun (atomes d'oxygène) et noir (atomes de carbone). Sites Mo^V en bleu clair, sites Mo^{VI} octaédriques en brun et sites Mo^{VI} heptacoordinés en gris.

II.1.3 Structure de la surface interne de la nanocapsule Mo_{132} -ACET

La Figure II.3 donne pour l'isomère A une idée du réseau interne de liaisons hydrogène couvrant la surface interne de nos nanocapsules. Ce réseau est celui prédit par le programme PACHA et est obtenu en minimisant la self-énergie de la nanocapsule.

Site	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9
A	μ_3 -O	η^1 -O(Mo^{VI})	μ -O	η^1 -aquo	μ -O	η^1 -O(Mo^V)	μ -OAc	η^1 -O(Mo^{VI})	η^1 -aquo
B	μ -O	η^1 -O(Mo^V)	μ -O	μ -OAc	μ_3 -O	η^1 -O(Mo^{VI})	η^1 -aquo	η^1 -aquo	η^1 -O(Mo^{VI})

Tableau II.2 : Correspondance entre les atomes d'oxygène non désordonnés dans les deux isomères de Mo_{132} -ACET.

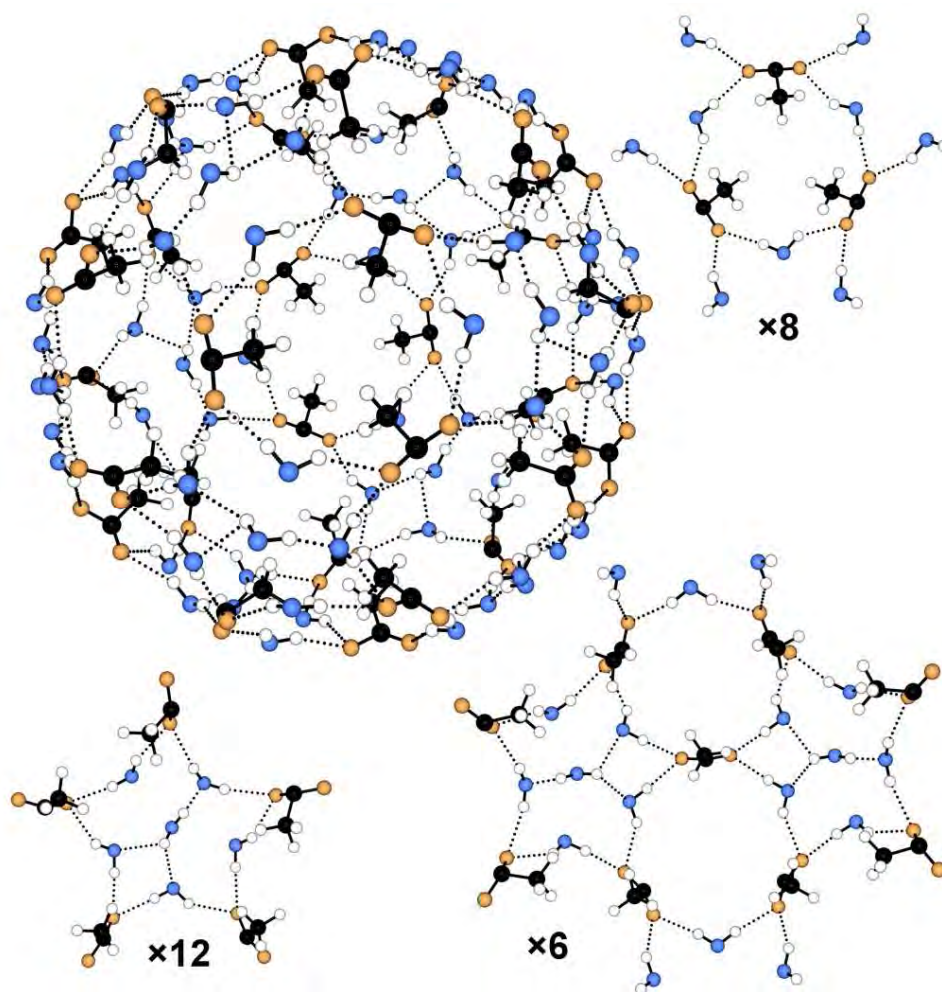


Figure II.3: Interactions par liaisons hydrogène entre ligands aquo et groupements acétate pontants à l'intérieur de la nanocapsule $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ de type A. Pour plus de clarté on détaille également les interactions existant au sein d'unité pentagonale (en bas à gauche), au sein d'un pore $\{(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\}$ (en haut à droite) et au sein de deux pores $\{(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3\}$ reliés par un plan de symétrie. Code des couleurs: bleu = atomes d'oxygène des ligands aquo, orange = atomes d'oxygène des ligands acétate, black = atomes de carbone et blanc = atomes d'hydrogène. Les lignes en pointillé correspondent à des distances $\text{H}\dots\text{O}$ inférieures à 2.5 \AA .

Sur un plan plus individuel, il est possible grâce au logiciel PACHA de déterminer aussi les profils énergétiques associés à ce type de réseau en faisant tourner de 360° les deux atomes d'hydrogène d'un ligand aquo autour des liaisons Mo-OH_2 appartenant à des motifs de type $\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_5\}$. La Figure II.4 montre par exemple le profil énergétique électrostatique (trait plein) et stérique (trait en pointillé) obtenu pour les deux ligands aquo non-équivalents localisés sur des plans miroirs.

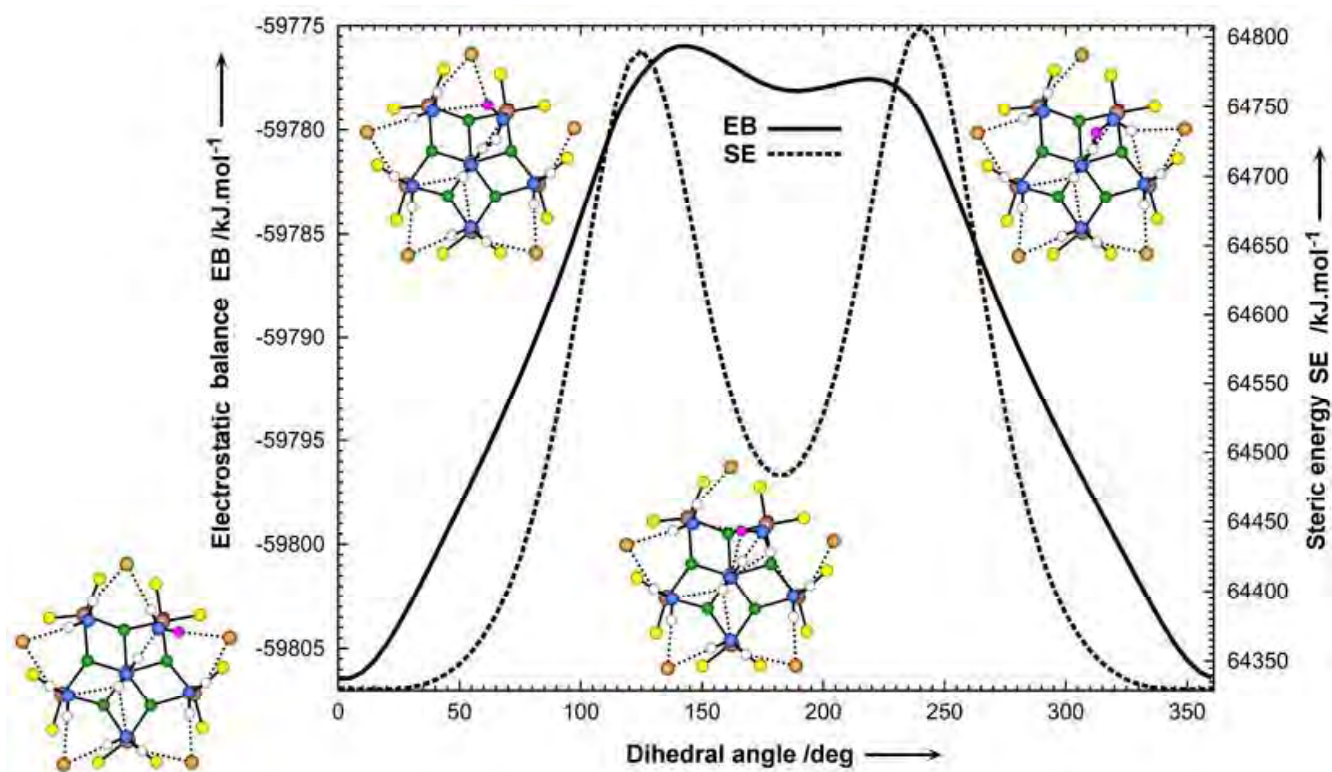


Figure II.4: Profils énergétiques prévus par le logiciel PACHA obtenus en faisant tourner les ligands aquo localisés sur des plans miroirs et liés à des sites Mo^{VI} octaédriques. La courbe pleine montre la variation de la balance électrostatique, EB, ce qui permet d'avoir une idée de la force des liaisons hydrogène. La courbe en pointillé montre la variation de l'énergie stérique, SE, ce qui donne une idée de la répulsion électronique. Codes de couleur: bleu = atomes d'oxygène des ligands aquo, orange = atomes d'oxygène des ligands acétate, noir = atomes de carbone, blanc = atomes d'hydrogène, brun = sites Mo^{VI} octaédriques, marbre = sites Mo^{VI} de type bipyramide pentagonale, bleu métallique = sites Mo^{V} octaédriques, vert = groupements μ_3 -oxo, jaune = groupements μ -oxo. L'atome d'hydrogène en rotation est de couleur magenta. Les lignes en pointillé correspondent à des distances H...O inférieures à 2.5 Å.

La Figure II.4 montre que le profil énergétique de ce type de ligand possède une symétrie d'ordre 2 et que le profil électrostatique coïncide avec le profil stérique. La Figure II.5 montre les mêmes profils obtenus en faisant tourner le ligand aquo central lié à un site Mo^{VI} de type bipyramide à base pentagonale et où énergies stérique et électrostatique sont en opposition traduisant une frustration à laquelle ne se trouve pas soumise le ligand aquo périphérique.

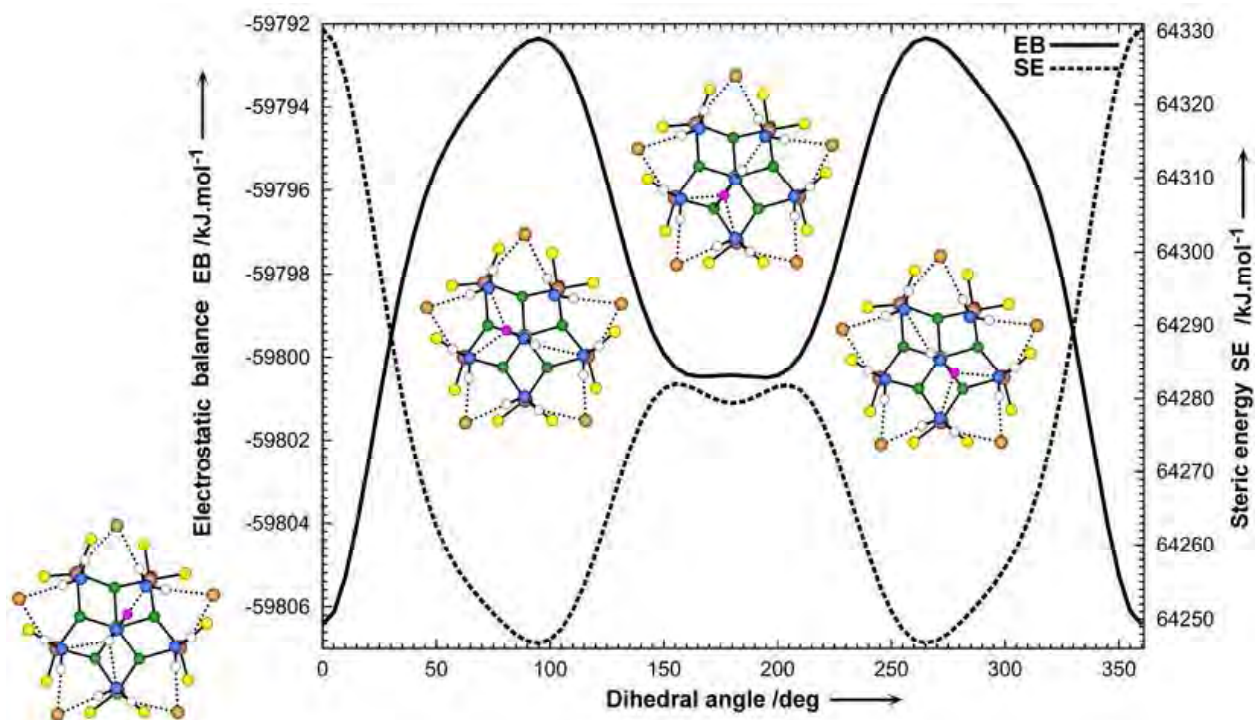


Figure II.5: Profils énergétiques prévus par le logiciel PACHA obtenus en faisant tourner le ligand aquo lié à un site Mo^{VI} de type bipyramide à base pentagonale. Mêmes codes que pour la Figure II.4.

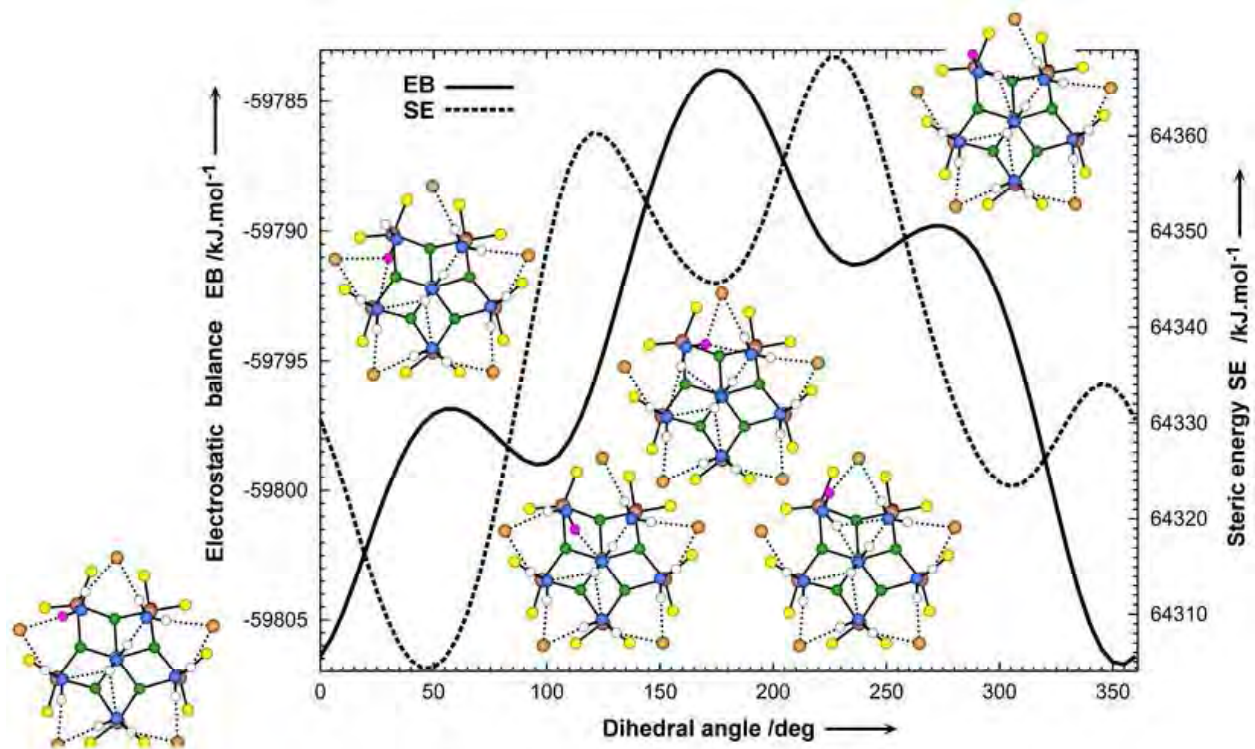


Figure II.6: Profils énergétiques prévus par le logiciel PACHA obtenus en faisant tourner un ligand aquo situé en dehors des plans miroir et formant deux liaisons hydrogène avec deux unités dioctaédriques situées elles aussi en dehors des plans miroir. Mêmes codes que pour la Figure II.4.

Les figures II.6 et II.7 montrent les profils observés pour les deux types de ligands aquo non situés sur un plan de symétrie et qui se caractérisent par une pseudo-symétrie d'ordre 3 avec une variation en opposition de phase entre profil stérique et profil électrostatique.

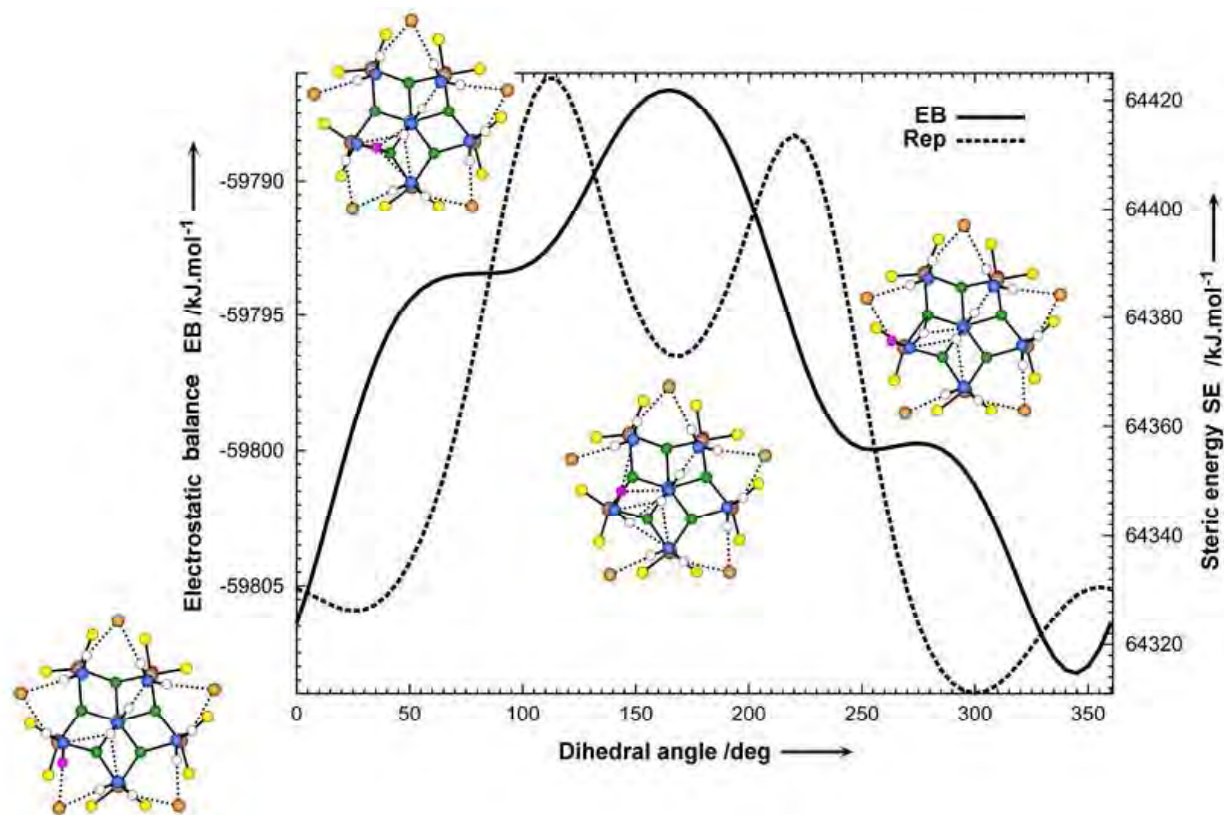


Figure II.7: Profils énergétiques prévus par le logiciel PACHA obtenus en faisant tourner un ligand aquo situé en dehors des plans miroir et une liaison hydrogène avec une unité dioctaédrique située sur un plan miroir. Mêmes codes que pour la Figure II.4.

Rotation	$\Delta EB(A)$	$\Delta SE(A)$	$\Delta EB(B)$	$\Delta SE(B)$
Mo ^{VI} -OH ₂ (MoO ₆ , m)	-30	478	-30	478
Mo ^{VI} -OH ₂ (MoO ₇ , m)	-14	84	-12	83
Mo ^{VI} -OH ₂ (MoO ₆ , 1,1)	-23	64	-25	69
Mo ^{VI} -OH ₂ (MoO ₆ , 1,m)	-22	113	-20	96

Tableau II.3: Variations des balances électrostatiques (ΔEB) et des énergies stériques (ΔSE) pour des rotations le long des liaisons Mo^{VI}-OH₂ (figures II.4 à II.7). Toutes ces valeurs sont données en kJ.mol⁻¹.

À partir de ces courbes, il est possible de dresser le Tableau II.3 qui nous indique que les liaisons hydrogène intramoléculaires mises en jeu sont dans la gamme $-6\dots-15$ kJ.mol⁻¹, c'est-à-dire relativement faibles. Les variations d'énergies stériques montrent pour leur part que ces ligands aquo sont soumis à une forte compression stérique, la position minimisant l'énergie

électrostatique étant souvent celle qui correspond à la plus forte compression des nuages électroniques. Ces énergies stériques s'appuyant sur des valeurs atomiques de répulsion inter-électronique, il n'est malheureusement pas possible de les comparer directement aux énergies de liaisons hydrogène. On remarquera aussi qu'à ce stade, il n'y a pas beaucoup de différence entre l'isomère A et l'isomère B.

II.1.4 Structure des 20 pores de Mo₁₃₂-ACET

Comme illustré en Figure II.8 les vingt pores de la nanocapsule Mo₁₃₂-ACET ne sont pas tous équivalents et leur ouverture dépend des positions relatives des trois groupements carboxylate définissant le pourtour interne d'un pore Mo₉O₉. La Figure II.8 montre ainsi qu'il existe dans cette structure trois types de pores.

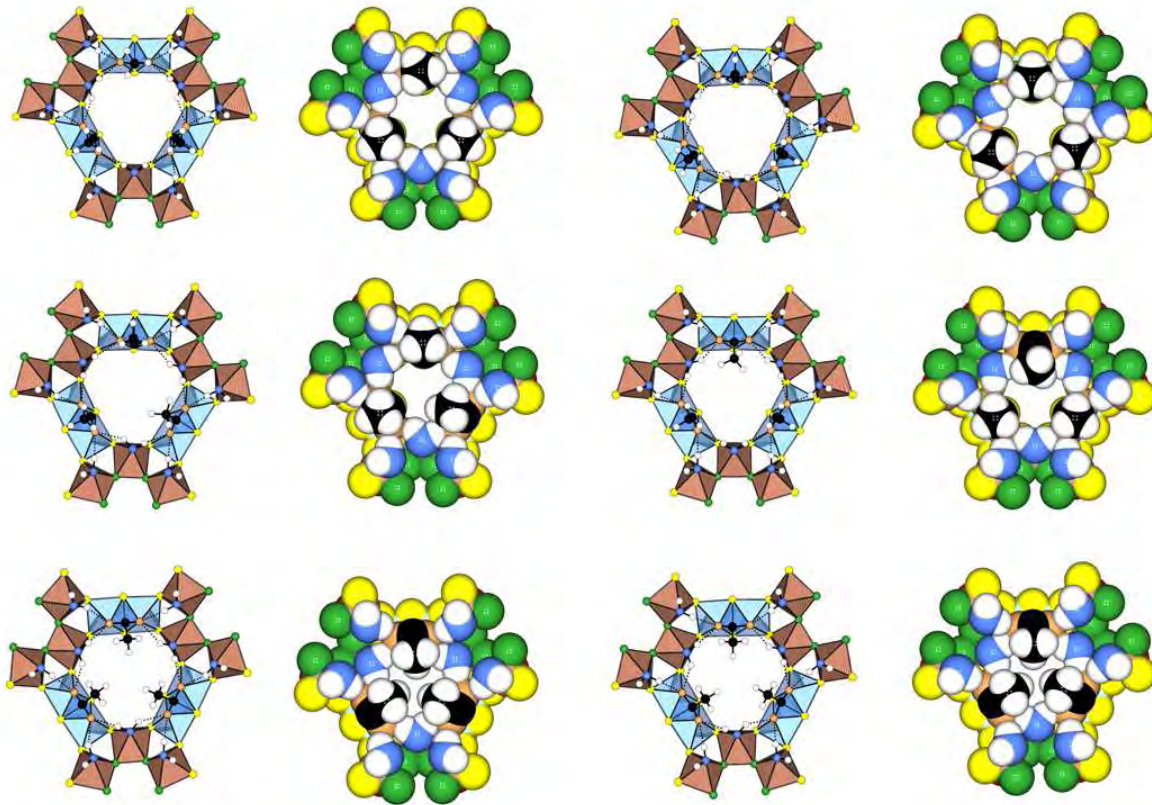


Figure II.8: Les trois types de pores rencontrés dans les nanocapsules Mo₁₃₂-ACET de type A (à gauche) et de type B (à droite). Haut: ouverture maximale de 2.27 Å pour l'isomère A et de 2.25 Å pour l'isomère B (6 pores). Milieu: obstruction du pore par un groupement méthyle réduisant l'ouverture à 1.51 Å pour l'isomère A et à 1.19 Å pour l'isomère B (6 pores). Bas: obstruction totale du pore par trois groupements méthyle réduisant l'ouverture à 0.87 Å pour l'isomère A et à 0.95 Å pour l'isomère B (8 pores).

Pour ce qui concerne les douze pores impliquant des atomes de carbone ayant une symétrie locale de type mm_2 , les canaux sont soit complètement ouverts (6 pores présentant des rayons de 2.27 Å pour l'isomère A et de 2.25 Å pour l'isomère B), soit partiellement obstrués par un groupement méthyle (6 pores présentant des rayons de 1.51 Å pour l'isomère A et de 1.19 Å pour l'isomère B). Pour les 8 derniers pores impliquant des atomes de carbone en position générale, les pores se trouvent être complètement obstrués par trois groupements méthyle conduisant à des canaux extrêmement étroits de rayon 0.84 Å pour l'isomère A et 0.95 Å pour l'isomère B. Une molécule d'eau ayant une rayon de l'ordre de 1.4 Å, seuls 12 pores sur les 20 assurent donc le contact avec le milieu extérieur. Afin de compléter cette vision statique, nous avons utilisé le programme PACHA pour déterminer le profil énergétique lié à la rotation du groupement méthyle autour de la liaison C-C. La Figure II.9 montre le profil énergétique associé à la rotation le long de la liaison C-C d'un groupement méthyle situé sur un plan de symétrie. On constate que le profil ne présente pas une symétrie d'ordre 3 et que les minima d'énergie électrostatique et d'énergie stérique ne coïncident pas.

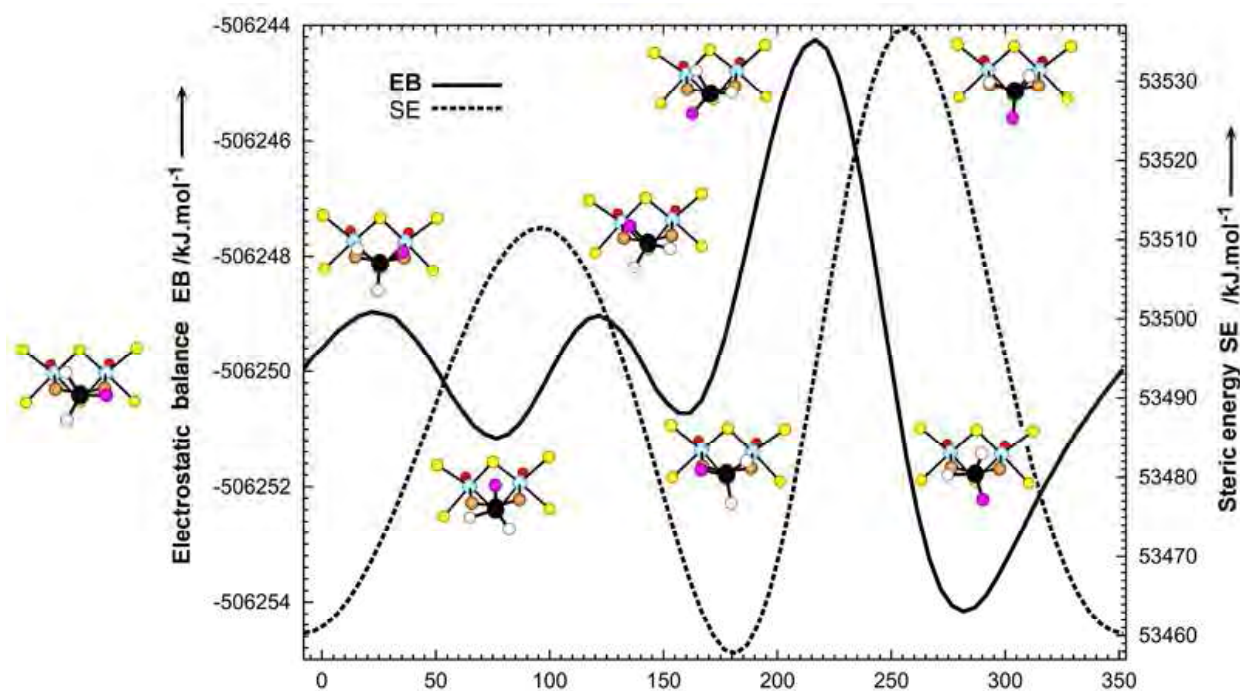


Figure II.9: Profil énergétique associé à la rotation d'un groupement méthyle (6 par nanocapsule) situé sur un plan de symétrie le long de la liaison C-C. Pour les codes de couleur, voir la Figure II.4.

La Figure II.10 montre le profil énergétique associé à la rotation le long de la liaison C-C d'un groupement méthyle non situé sur un plan de symétrie.

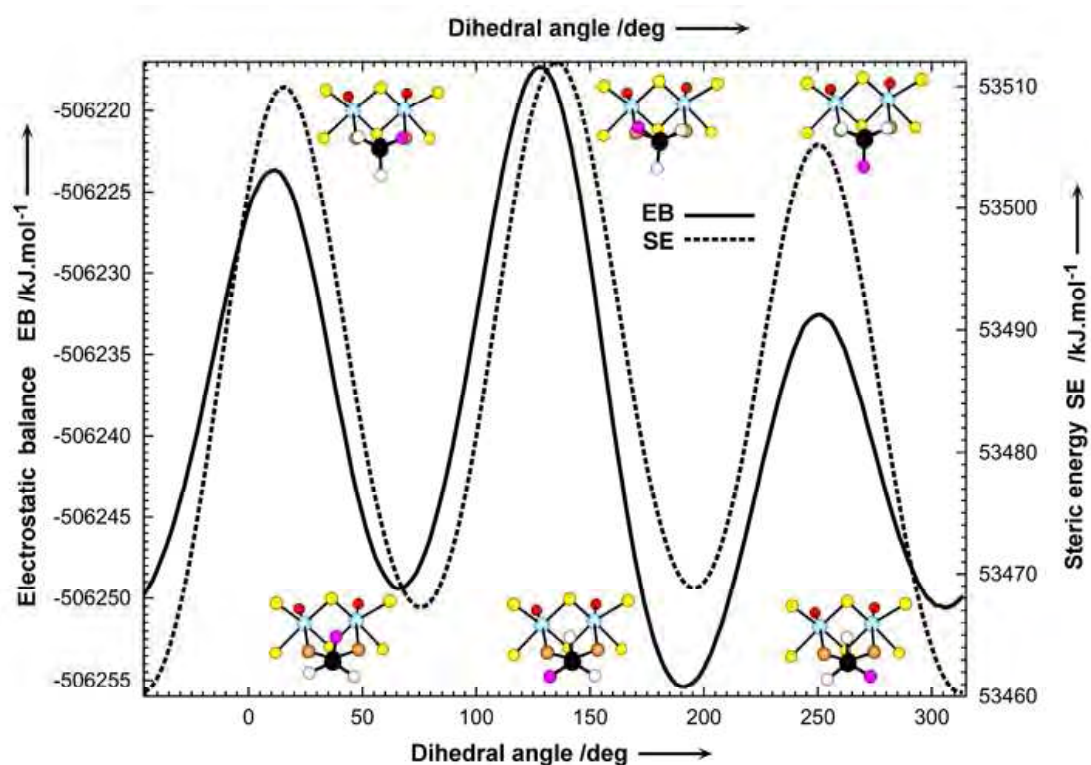


Figure II.10: Profil énergétique associé à la rotation d'un groupement méthyle non situé sur un plan de symétrie (24 par nanocapsule) le long de la liaison C-C. Pour les codes de couleur, voir la Figure II.4.

On retrouve pour ces groupements la pseudo symétrie d'ordre 3 attendue avec une coïncidence entre minima et maxima des énergies de type électrostatique et stérique. Le Tableau II.4 regroupe les écarts d'énergie associés à ces rotations conduisant à des barrières d'activation ($E^* = \Delta EB/6$ ou $\Delta EB/24$ selon le type de groupement méthyle). de 1.6 kJ.mol^{-1} pour l'isomère A et de 0.8 kJ.mol^{-1} pour l'isomère B.

Rotation	$\Delta EB(A)$	$\Delta SE(A)$	$\Delta EB(B)$	$\Delta SE(B)$
$6 \times C-CH_3$ (m)	+1	+79	+5	+15
$24 \times C-CH_3$ (1)	+38	+52	+20	+28

Tableau II.4: Variations des balances électrostatiques (ΔEB) et des énergies stériques (ΔSE) pour des rotations le long des liaisons C-C (figures II.9 et II.10). Toutes ces valeurs sont données en kJ.mol^{-1} .

Comme l'énergie thermique disponible à température ambiante est de 2.5 kJ.mol^{-1} , on en déduit qu'il y a libre rotation dans des conditions de température ambiante. Sur le plan stérique on peut remarquer que les groupements acétate de l'isomère A situés sur un plan de symétrie

apparaissent beaucoup plus contraints ($\Delta SE/6 = +13 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que ceux de l'isomère B ($\Delta SE/6 = +2.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et que cette non équivalence n'est pas trouvée pour les groupements méthyle situés en dehors des plans de symétrie ($\Delta SE/24 = +1.5$ et $+1.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour les isomères de type A et B respectivement). Cette inéquivalence entre les deux isomères à l'état solide ne peut bien évidemment pas être liée à des interactions spécifiques pouvant exister entre les nanocapsules et les espèces extérieures de type ions ammonium ou ions acétate car les calculs ont été réalisés sur des nanocapsules isolées retirées de leur environnement cristallin. L'inéquivalence étant intrinsèque à la nanocapsule, on s'attend donc à la retrouver en solution, ce qui fera l'objet de l'étude RMN qui va suivre.

II.1.5 Localisation des ions ammonium dans Mo₁₃₂-ACET

Indépendamment de cette inéquivalence intrinsèque, on peut aussi s'intéresser à la localisation des ions ammonium dans la structure, car malheureusement la diffraction des rayons X est incapable de distinguer molécules d'eau et ions ammonium dans des structures aussi désordonnées. C'est encore une fois le logiciel PACHA qui va donc nous permettre de localiser ces ions ammonium puisque ce dernier nous donne accès à la densité électronique locale et que l'on s'attend a priori à trouver les ions ammonium au voisinage direct des groupements Mo=O terminaux les plus riches en densité électronique. Un autre site attendu pour l'eau ou les ions ammonium sont les huit pores complètement obstrués par les groupements méthyle des ligands acétate. Ici le fait que les espèces invitées aient une taille inférieure au rayon du pore signifie qu'un désordre est attendu au niveau de ces positions. La Figure II.11 résume les résultats obtenus pour les deux isomères et à l'aide desquels il est possible d'étudier les énergies mises en jeu dans ce type de liaison hydrogène hétéronucléaire impliquant un ion ammonium et un atome d'oxygène. Le Tableau II.5 montre que les énergies de liaison associées sont d'au moins -8 kJ.mol^{-1} et d'au plus -22 kJ.mol^{-1} , en bon accord avec d'autres calculs menés sur des polynaions de même nature [18]. On remarquera que l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et un pore $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ obstrué est nettement affaiblie lorsque cette molécule d'eau est remplacée par un ion ammonium. Ceci doit être mis en relation avec la courte distance ($\text{O}\dots\text{O} = 2.63 \text{ \AA}$) observée dans l'isomère B par rapport à la distance ($\text{N}\dots\text{O} = 2.82 \text{ \AA}$) nettement plus longue observée dans l'isomère A. Pour les autres sites, des valeurs similaires sont obtenues pour les deux types d'isomères en dépit du fait que l'isomère B apparaisse globalement nettement plus stable sur le plan stérique que l'isomère A.

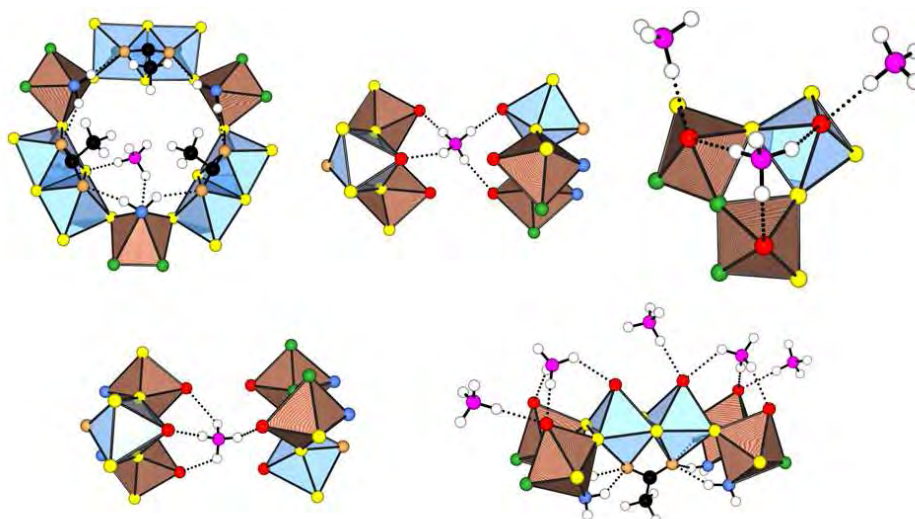


Figure II.11: Positions cristallographiques les plus favorables pour la localisation des ions ammonium NH_4^+ au voisinage des nanocapsules $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$. En haut à gauche : immobilisation sur un pore $\{\text{Mo}_9\text{O}_9\}$ obstrué de l'isomère A via deux liaisons hydrogène impliquant un pont $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O-Mo}^{\text{V}}$ et un ligand aquo. En haut et au milieu : Pontage de deux unités triangulaires $\{\text{Mo}_3\text{O}_3\}$ différentes de type A via quatre liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$. En haut à droite : ions ammonium formant trois liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$ avec une unité triangulaire $\{\text{Mo}_3\text{O}_3\}$ de type A et autres ions désordonnés avec taux d'occupation 1/6. En bas à gauche : Pontage de deux unités triangulaires $\{\text{Mo}_3\text{O}_3\}$ différentes de type B via quatre liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$. En bas à droite : ions ammonium formant trois liaisons $\text{N-H}\dots\text{O}$ avec une unité triangulaire $\{\text{Mo}_3\text{O}_3\}$ de type B et autres ions désordonnés avec taux d'occupation 1/2.

X	Isomère	Site	n	m	$\text{EB}_n/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{E}_{\text{HB}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
NH_4	A	O36	8	2	-512,277.5	-9.6
H_2O	B	O36	8	1	-526,591.8	-32.6
NH_4	A	O30	12	4	-511,300.6	-12.0
NH_4	B	O30	12	4	-525,977.8	-12.0
NH_4	A	O48X	12	3	-511,425.9	-12.5
NH_4	B	O47X	12	3	-526,058.2	-13.7
NH_4	A	O40	6	1	-512,660.5	-8.2
NH_4	B	O40	6	1	-527,329.5	-9.6
NH_4	A	O31	4	1	-512,899.7	-22.2
NH_4	B	O32	12	1	-526,350.3	-16.7

Tableau II.5: Énergies de liaisons hydrogène (E_{HB}) en fonction de la localisation des ions ammonium ou des molécules d'eau dans des nanocapsules neutres $(\text{NH}_4)_{42}[\{(\text{Mo}^{\text{VI}})\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6\}_{12}\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})\}_{30}]$. La valeur EB_n correspond à l'énergie électrostatique d'un réseau où l'on a retiré soit n ions ammonium, soit n molécules d'eau provoquant la rupture de m liaisons hydrogène.

II.1.6 Conclusion

Après cette étude approfondie de la structure interne et externe des nanocapsules Mo₁₃₂-ACET à l'état solide, on mesure l'ampleur de la tâche qui nous attend pour la caractérisation des solutions aqueuses obtenues en dissolvant des cristaux aussi complexes dans l'eau ou le DMSO. Pour cela nous nous appuyerons sur deux techniques extrêmement puissantes permettant d'accéder à la structure dynamique des milieux liquides: la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la diffusion des neutrons.

II.2. Conditions expérimentales de synthèse et de mesures

II.2.1 Synthèse

Le composé Mo₁₃₂-ACET a été synthétisé à partir d'une solution de paramolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O (5.6g, 4.5 mmol) et d'acétate d'ammonium CH₃COONH₄ (12.5g, 162.2 mmol) en présence de sulfate d'hydrazine N₂H₄.H₂SO₄ (0.8g, 6.1 mmol) et d'acide acétique CH₃COOH à 50% (83 ml), suivant la procédure décrite par Achim Müller et al. résumée sur la figure II.12 [1]. La mise en œuvre de cette synthèse est simple, mais les processus impliqués sont complexes. La première étape consiste à réduire le paramolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O par le sulfate d'hydrazine N₂H₄.H₂SO₄ ce qui conduit à une solution de coloration bleue. La couleur bleu foncé est caractéristique de l'apparition de bandes d'intervallence dues à la présence d'un nombre restreint d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette métallique du molybdate formé. Le complexe obtenu est donc à valence mixte avec un faible rapport Mo^V/Mo^{VI}. La délocalisation des électrons métalliques suggère en première approximation une description formelle de l'état d'oxydation des atomes métalliques par la notation Mo^{5.5}. Les Mo^{5.5} sont stabilisés en Mo^V par une forte concentration en ligand acétate bidentate, ce qui explique la coloration verte observée après ajout d'acide acétique. L'anion sphérique [Mo₁₃₂O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂]⁴²⁻, de couleur marron, se forme alors et le composé Mo₁₃₂-ACET cristallise sous forme de grands cristaux marrons, de taille millimétrique [1]. La formule chimique de Mo₁₃₂-ACET, telle qu'elle a été établie par A. Müller et al.: (NH₄)₄₂[Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂].10(NH₄)CH₃COO. ~ 300 H₂O.

II.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire

RMN en solution :

Les spectres unidimensionnels ^1H ont été pour la plupart acquis sur un spectromètre Bruker Avance-300, opérant à 300,17 MHz, équipé d'une sonde $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 5 mm, avec des paramètres standard (passeur d'échantillons automatisé). Comme le composé contient une proportion faible de molécules organiques, l'acquisition d'un spectre ^{13}C découplé ^1H de bon rapport signal sur bruit a nécessité des conditions de mesure non standard : forte concentration (466 mg de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ dissous dans 2,6 g de D_2O , soit 18% en masse, tube de 10 mm), spectromètre Bruker Avance-400 opérant à 400,13 et 100,61 MHz. Principaux paramètres : 11232 scans, temps d'acquisition + répétition : 1,3 s, soit un temps d'acquisition de 4 h. Les corrélations hétéronucléaires $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ont ensuite été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance-500 opérant à 500,13 MHz en ^1H et 125,76 MHz en ^{13}C . Concentration de l'échantillon : 100 mg de produit dans 0,6 g de D_2O , soit 17 % en masse, tube de 5 mm. L'expérience HSQC a duré 5h 40 min (32 scans, temps de répétition 5 s, 128 fid en dimension 2) et l'expérience HMBC a duré 9h (64 scans, temps de répétition 5 s, 100 fid en dimension 2).

La solubilité du cluster $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ a été testée dans divers solvants courants : comme sa nature ionique le laisse prévoir, il est insoluble dans le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le chloroforme et peu soluble dans l'acétonitrile. Il est par contre très soluble dans l'eau et le diméthylsulfoxyde. C'est ainsi que nous avons mené une caractérisation RMN en solution dans les deux solvants deutérés correspondants, D_2O et DMSO-d_6 . Le DMSO étant très hygroscopique, nous avons pris soin d'employer des ampoules unidoses de solvant et de travailler avec du matériel séché à l'étuve et en atmosphère sèche. À titre de comparaison, les spectres ^1H dans DMSO-d_6 et D_2O des réactifs utilisés pour la synthèse ont été collectés ($(\text{NH}_4)_6\text{M}_{07}\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, et CH_3COOH).

RMN du solide :

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS a été acquis sur un spectromètre Avance-300, opérant à 300,33 MHz en ^1H et 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm. La fréquence de rotation adoptée est 10 kHz (rotors 4 mm standard). Le mode de découplage ^1H choisi correspond à une séquence de découplage composite, Spinal64. Les valeurs des autres paramètres sont :

Nombre de scans 16k

Temps de répétition	2 s
Préparation ^1H	$\nu_{\text{RF}} : 53 \text{ kHz}$, $t_{90^\circ} : 4,8 \mu\text{s}$
Contact :	$\nu_{\text{RF}}(^1\text{H}) : 53 \text{ kHz}$; $\nu_{\text{RF}}(^{13}\text{C}) : 63 \text{ kHz}$; temps de contact : 0,25 ms
Découplage (spinal64)	$\nu_{\text{RF}}(^1\text{H}) : 90 \text{ kHz}$, $t_{195^\circ} = 6 \mu\text{s}$
Temps d'expérience	12h.

Analyse des spectres :

Tous les spectres sont analysés grâce au logiciel NMRNotebook, de la société NMRTEC. Les ajustements détaillés des spectres ^1H et ^{13}C ont été réalisés grâce au logiciel Dmfit, développé par Dominique Massiot [19]. Si la calibration des spectres dans le DMSO- d_6 ne pose aucun problème particulier (le signal du résidu protonné du solvant est utilisé, conformément à [20]), dans D_2O la calibration est moins triviale. En ^1H les signaux de H_2O et HDO sont larges et confondus, ces molécules sont soumises à des phénomènes d'échange dans le milieu étudié (avec notamment NH_4^+) et les molécules d'eau protonnées proviennent à la fois du solvant commercial et du soluté. L'aire et la position de ce signal sont donc difficilement reproductibles. La position du signal dépend de la qualité du solvant, de la concentration de l'échantillon, de son pH... Idéalement, une référence interne devrait être ajoutée. Le système étudié étant déjà bien complexe, nous n'avons pas eu recours à un tel ajout. Nous avons simplement affecté systématiquement au pic de l'eau la position 4,79 ppm, conformément à [20] tout en étant bien conscients que cette procédure est arbitraire. En ^{13}C , comme aucun signal de solvant ne peut ici être employé comme référence secondaire sur le spectre, nous considérons les valeurs de déplacement chimique telles qu'elles apparaissent après acquisition, sur un spectromètre précalibré.

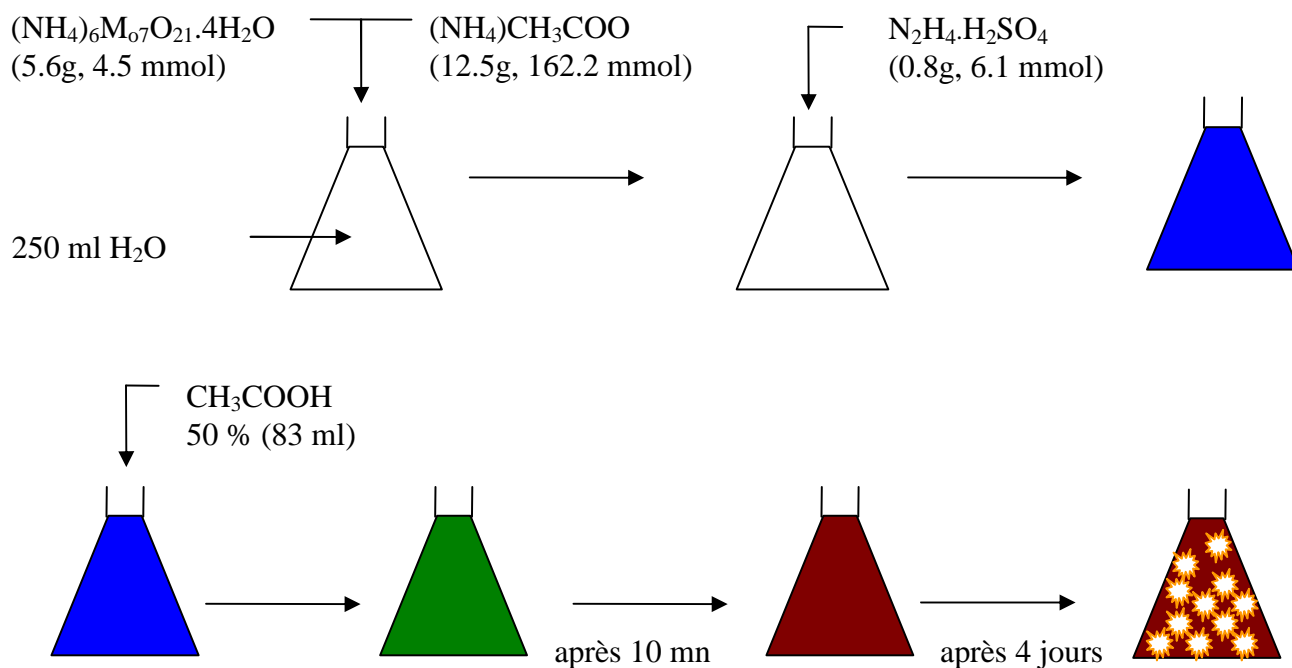


Figure II.12 Procédure de synthèse de Mo132-ACET.

II.3. Etude par RMN ^1H et ^{13}C

II.3.1 Spectres RMN ^1H en solution dans D_2O ou DMSO-d_6

La signature RMN ^1H du produit en solution montre, d'une part, un signal très large correspondant aux ions ammonium à 7,29 ppm dans le DMSO-d_6 et 7,23 dans D_2O , d'autre part, un signal large correspondant aux molécules d'eau, à 3,60 ppm dans le DMSO-d_6 et 4,79 ppm dans D_2O . La largeur de ces signaux est attribuable à un phénomène d'échange de protons entre ces deux espèces. Du fait de cet échange et parce que la teneur en H_2O du milieu n'est pas uniquement le résultat de la dissolution du cluster, aussi bien dans le DMSO , très hygroscopique, que dans D_2O , les aires relatives de ces signaux ne sont pas significatives. Concernant les groupements acétates, deux types de signaux apparaissent, attribuables aux deux types de groupements acétates identifiés dans la structure du composé à l'état cristallin : le signal singulet, fin, à 1,89 ppm dans le DMSO-d_6 et 1,96 dans D_2O , correspond aux ions acétates libres et le signal large, comportant au moins deux composantes à 0,5 et 0,7 ppm dans le DMSO-d_6 et 0,8 et 1,0 ppm dans D_2O , correspond aux groupements acétates liés à des atomes de molybdène. Toute tentative d'ajustement de ce signal par seulement deux composantes lorentzo-gaussiennes

est cependant imparfaite, dans les deux cas. Une analyse plus détaillée de ces signaux est discutée dans le paragraphe suivant.

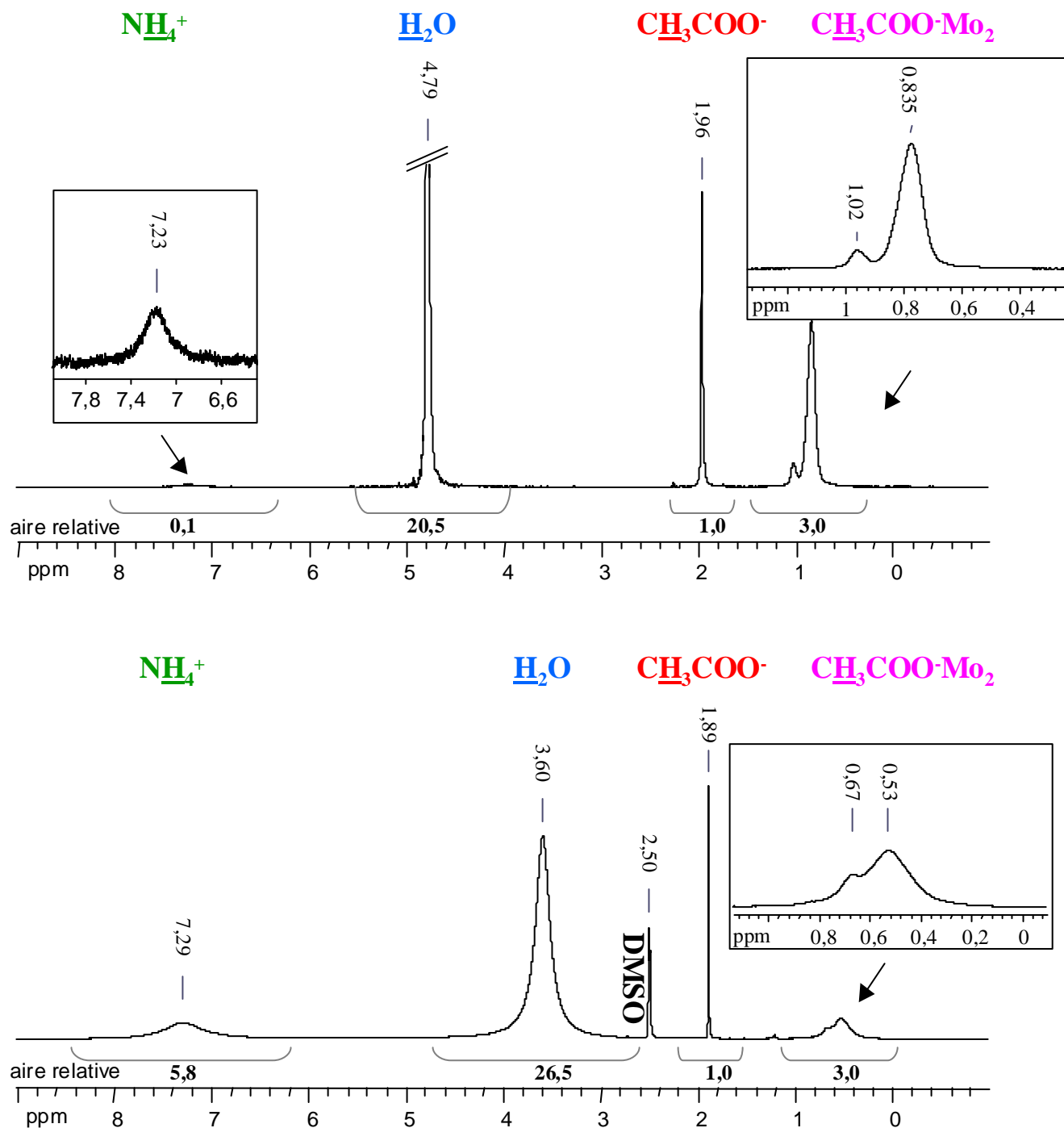


Figure II.13 Spectres RMN ^1H à 300 MHz de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ en solution dans D_2O (en haut) et dans DMSO-d_6 (en bas). Dans les deux cas, 60 mg de produit pour 0,6 g de solvant.

On constate un contraste de largeur de raie très fort entre les signaux des deux types d'acétates. Les acétates directement liés à des atomes de molybdène révèlent les caractéristiques dynamiques de la boule Mo_{132} dans son solvant. La très haute masse moléculaire de Mo_{132} -ACET ($28618 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ en comptant 300 molécules d'eau par cluster) provoque des temps de corrélation des mouvements bien différents de ceux d'une petite molécule d'acétate libre, qui, relatifs au temps RMN, conduisent à des signaux significativement élargis.

Les aires relatives du signal d'acétates libres et du massif correspondant aux acétates liés sont remarquables : on trouve en solution, dans les deux solvants, le même rapport 1:3 entre acétates libres et liés qui correspond à la répartition des ions acétates observée dans le solide par diffraction des rayons X sur monocristal (voir formule moléculaire). Cependant, conformément aux résultats d'autres études, on notera que l'on retrouve bien systématiquement ce rapport d'aire 1:3 entre acétates libres et liés en RMN ^1H seulement sous certaines conditions. Tout d'abord, le produit doit avoir été soigneusement rincé et lentement recristallisé (Lionel Allouche, Francis Taulelle, 2002). Par ailleurs, Lei Hu (stage de Master, 2009) a montré que, dans l'eau, ceci n'est bien vrai qu'à forte concentration. Quand la concentration diminue, la proportion d'acétates liés diminue continûment. Il semble ainsi que pour que l'intégrité du cluster soit préservée il convient de travailler à une concentration d'au moins 10 % en masse, en pratique 60 mg de produit pour 0,6 g de D_2O (quantité de solvant contenue dans un tube de mesure standard de 5 mm de diamètre). La figure II.14 regroupe quelques unes de nos propres mesures pour illustrer ce point. Cette figure rapporte également une autre observation, commune à tous les spectres que nous avons pu collecter : la position et la largeur du pic correspondant aux acétates libres dépend à la fois de la concentration et du champ magnétique utilisés. Cette dépendance est le signe d'un phénomène d'échange qui mériterait à lui seul une étude plus approfondie.

En conclusion, les signaux larges d'acétates liés et la persistance d'un rapport 1:3 entre acétates libres et liés signent l'existence en solution du cluster Mo_{132} observé à l'état solide. Le cluster conserve donc son intégrité lors de la dissolution et l'acquisition du spectre RMN ^1H est un moyen simple et efficace de s'assurer de la réussite de la synthèse de Mo_{132} -ACET. En toute logique, dans l'eau, c'est à haute concentration que la constitution du cluster dissous apparaît la moins perturbée, comparée à celle de l'état solide. Il faut dire qu'à l'état solide, une grande proportion d'eau est déjà présente, le passage de l'état pur à l'état « dissous à haute concentration » ne constitue vraisemblablement pas une modification brutale des interactions présentes.

Initialement, le DMSO nous avait semblé un milieu d'étude intéressant permettant éventuellement de mettre en évidence une signature RMN propre aux molécules d'eau incluses dans le cluster (peut-être distincte de celle de H₂O dissoute). Cette hypothèse de travail n'a pas donné de résultat intéressant et le DMSO est un solvant dont l'hygroscopie spontanée est décidément difficile à maîtriser. Par ailleurs, il est rapidement apparu, au cours de l'analyse du composé dissous par diffusion des neutrons, que les solutions dans l'eau étaient des objets d'étude plus appropriés que les solutions dans le DMSO où la solubilité du cluster est plus limitée. De plus, comme on peut le voir sur la figure II.13., la résolution des signaux ¹H des acétates liés reste pauvre mais tout de même meilleure dans D₂O que dans le DMSO. Nous n'avons donc pas plus approfondi l'étude en solution dans le DMSO, mais avons cherché à exploiter plus finement les possibilités offertes par la technique RMN pour des solutions aqueuses de Mo₁₃₂-ACET.

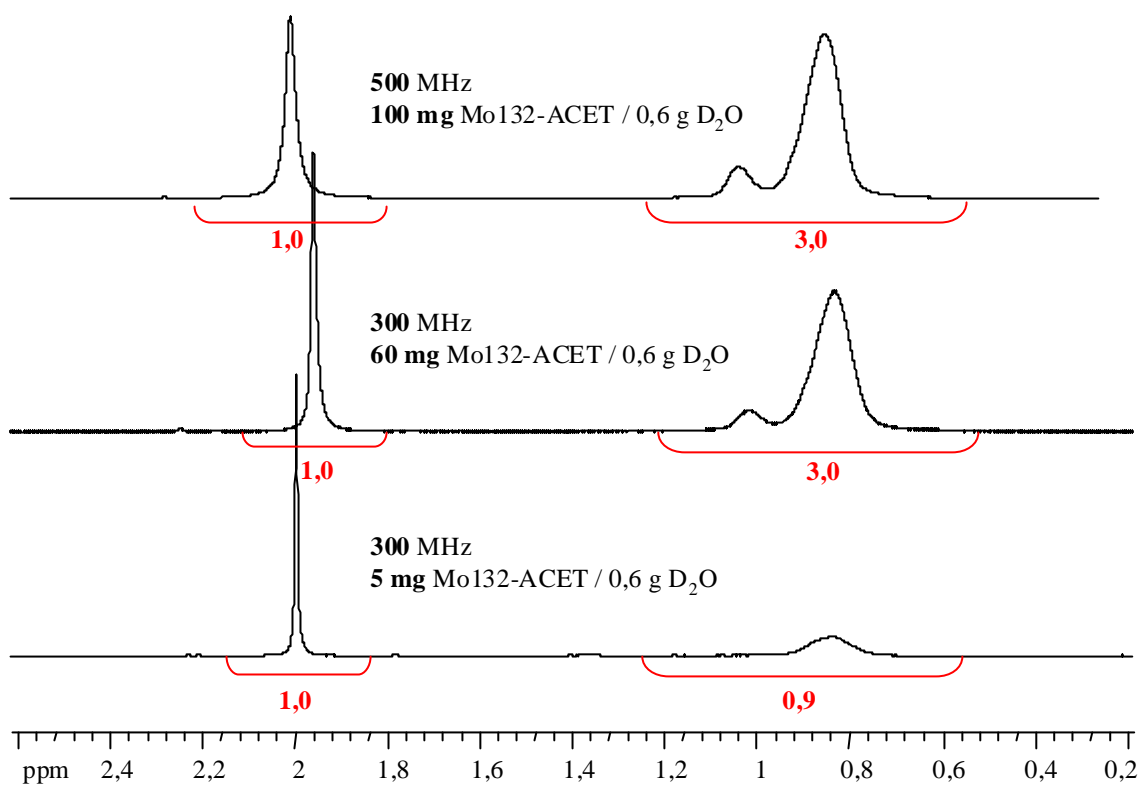


Figure II.14 Spectre RMN ¹H de Mo₁₃₂-ACET à différentes concentrations dans D₂O.

II.3.2 RMN ¹H et ¹³C en solution, analyse détaillée du signal des acétates liés.

La signature ¹H de Mo₁₃₂-ACET semble remarquablement simple au premier abord pour une espèce si complexe, d'une telle masse moléculaire, et il peut être tentant d'y voir là

l'expression d'une haute symétrie, à la fois de l'architecture inorganique et de la répartition des groupements acétates dans cette structure. Mais si l'on analyse plus avant la signature RMN des groupements acétates liés, on constate qu'elle révèle l'existence de nombreux sites acétates, dont la population semble fluctuer un peu d'une préparation à une autre, d'après nos observations.

Concernant le spectre ^1H dans le DMSO- d_6 , nous nous sommes limités à une description rudimentaire du massif en deux composantes lorentziennes. Le signal à 0,7 ppm apparaît correctement décrit par une composante lorentzienne unique, mais ce n'est pas le cas du massif à 0,5 ppm, qui résulte d'une superposition de composantes, trop proches et trop larges pour qu'une analyse plus fine soit possible. On retiendra néanmoins les largeurs de raies et proportions évaluées par cette analyse rudimentaire :

position (ppm)	largeur à mi-hauteur (Hz)	aire relative (%)
0,5	56,45	94,2
0,7	19,95	5,8









Tableau II.6. Décomposition par ajustement du signal ^1H des acétates liés (solvant DMSO- d_6)

En solution dans D_2O , une étude ^1H et ^{13}C , 1D et 2D, a été menée pour tenter de caractériser séparément les différents sites d'acétates liés observables par RMN. En plus des spectres 1D ^1H et ^{13}C découplé du ^1H , deux expériences de corrélation ^1H - ^{13}C ont été collectées : une HSQC, qui met en jeu les constantes de couplage scalaire $^1J_{\text{CH}}$, donc permet d'identifier les signaux des C et H directement liés (ici ceux des CH_3 d'acétates) et une HMBC, qui met en jeu les couplages C-H plus lointains et permet ici d'associer les signaux ^1H du méthyle d'un acétate donné avec les signaux ^{13}C du COO de ce même acétate. La résolution du spectre ^{13}C en solution est en effet bien meilleure que celle du spectre ^1H et les composantes y apparaissent d'entrée de jeu plus clairement dénombrées. Les corrélations à deux dimensions permettent de mettre en évidence les sites acétates distincts, dans la limite de la sensibilité de la RMN et l'on identifie quels signaux ^{13}C et ^1H correspondent à chacun de ces sites acétates. En effet, grâce à l'éclatement des signaux en deux dimensions, la résolution du spectre ^{13}C est encore amplifiée et se reporte sur le spectre ^1H .

On peut alors isoler les composantes ^1H par extraction de lignes et les décrire par ajustement de manière indépendante. Positions et largeurs des composantes ^1H observables sont ainsi caractérisées grâce aux expériences 2D. On peut ensuite peaufiner l'ajustement du spectre ^1H 1D, en y injectant des contraintes légitimes de nombre, positions et largeurs de raie. L'ajustement converge alors, avec comme seules variables les amplitudes des différents pics, ce

qui conduit à une connaissance supplémentaire : leurs proportions, donc la population relative des différents sites.

L'exploitation soigneuse des 2D permet d'identifier des composantes ^{13}C qui, sans cela, passeraient inaperçues dans le spectre ^{13}C 1D, pour cause de superposition. Quand on injecte ensuite l'ensemble des composantes identifiées dans l'ajustement du spectre ^{13}C 1D, en imposant leurs position et largeur, on aboutit, là aussi, à un ajustement global satisfaisant. Par contre, comme c'est généralement le cas sur un spectre ^{13}C découplé ^1H en solution, les aires relatives des composantes ne sont pas significatives.

Site n°	Composante spectre ^1H			Composante spectre ^{13}C			
	$\delta(\text{ppm})$	LW (Hz)	Aire (%)	zone CH_3		zone COO	
1 	0,695	21,8	12,0	22,35	29,81	178,38	50,9
2* 	0,70	56,7	7,8	21,70	70,27	179,19	60,37
3* 				21,96			
4 	0,72	24,9	28,0	22,61	24,49	180,57	50,31
5** 	0,76	22,0	11,0	22,53	39,4	180,11	42,23
6** 	0,79	20,0	5,7	22,65	55,0		
7 	0,91	26,7	7,5	24,51	66,13	179,73	50,51
8  (acétates libres)	1,88	11,5	28,0	21,68	11,45	179,04	18,41

* sites 2 et 3 : de faible intensité mais clairement identifiés en HSQC ; même déplacement chimique ^1H , donc décrits par une seule composante sur le spectre ^1H .

** sites 5 et 6 : clairement identifiables en ^1H , observés en HSQC, mais non distincts en HMBC : décrits par une seule composante dans la zone des COO sur le spectre ^{13}C .

Tableau II.7 Caractéristiques RMN ^1H et ^{13}C découplé du ^1H des sites acétates identifiés sur un spectromètre 400 MHz pour $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ en solution dans D_2O (tube RMN 10 mm, 466 mg pour 2,6 g de solvant, soit 18 % en masse), voir les spectres ^1H et ^{13}C 1D et 2D, figures II.15 à II.18.

Cette analyse en allers-retours entre spectres 2D et 1D permet d'aboutir à une description parfaitement cohérente de l'ensemble des résultats et une analyse très détaillée des spectres malgré leur faible résolution. Le Tableau II.7 récapitule les caractéristiques RMN des huit types

d'acétates observés (dont les acétates libres). Chaque site acétate est repéré par une couleur, qu'on retrouve sur l'ensemble des spectres présentés ici.

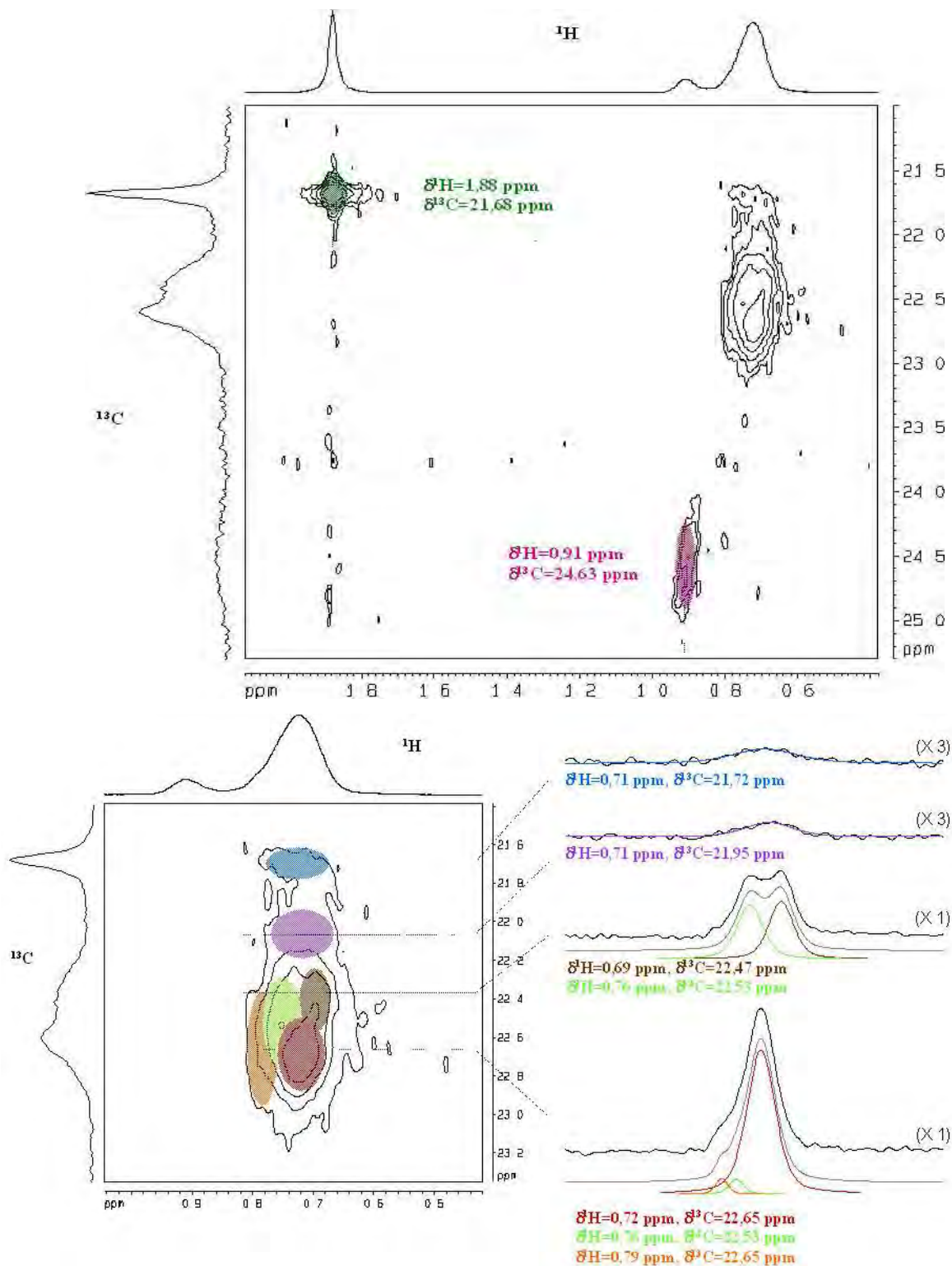


Figure II.15. HSQC obtenue sur un spectromètre 500 MHz, pour $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ en solution dans D_2O (tube RMN 5 mm, 100 mg pour 0,6 g de solvant, soit 10 % en masse). En haut, fenêtre entière et en bas, zoom sur le pic de corrélation composite des CH_3 d'acétates liés, avec détail de l'ajustement de lignes ^1H extraites de la 2D.

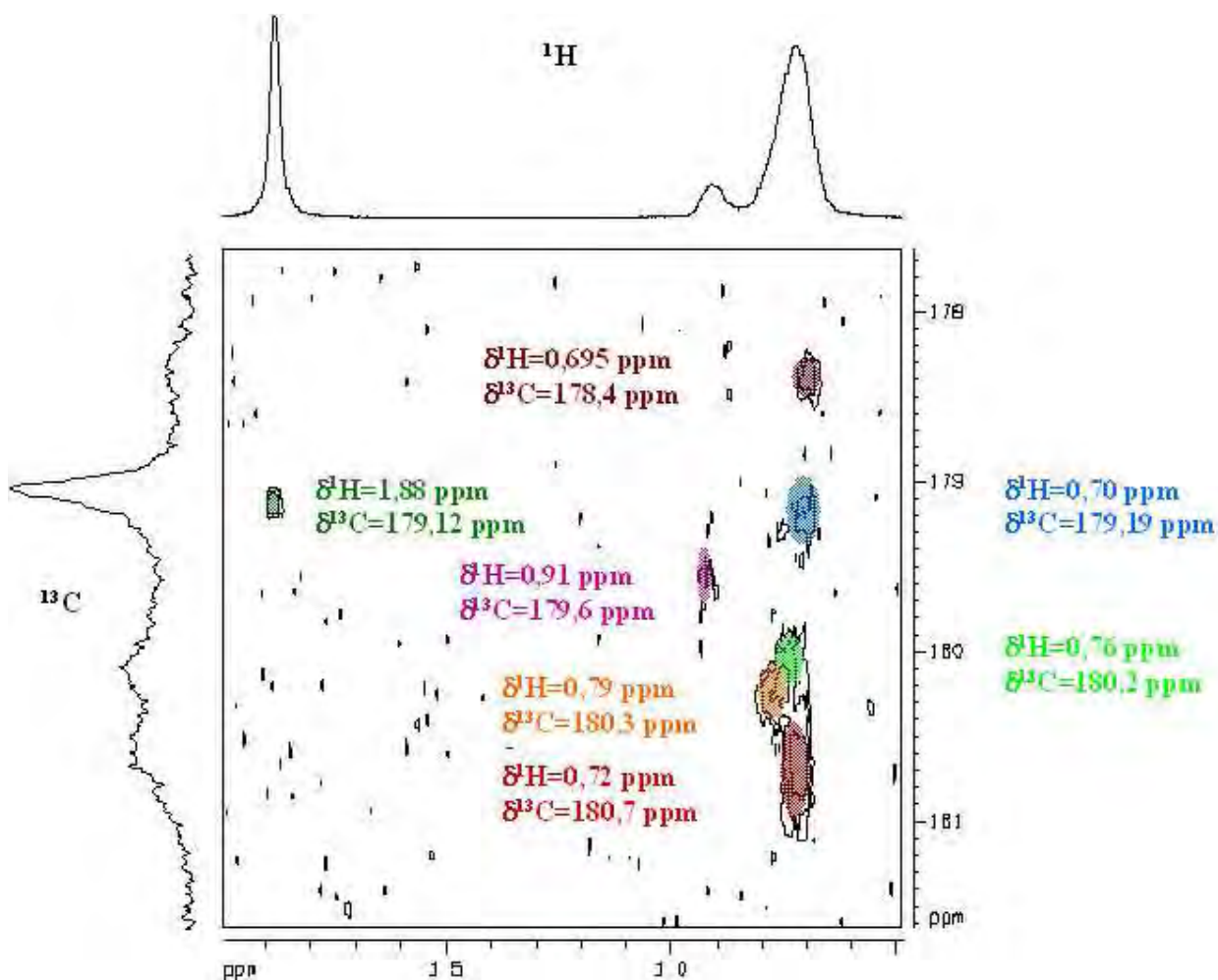


Figure II.16. Spectre HMBC obtenu sur un spectromètre 500 MHz, pour Mo_{132} -ACET dans D_2O (tube RMN 5 mm, 100 mg pour 0,6 g de solvant, soit 10 % en masse). Corrélation entre les signaux 1H de CH_3 et les signaux ^{13}C de COO appartenant à la même espèce.

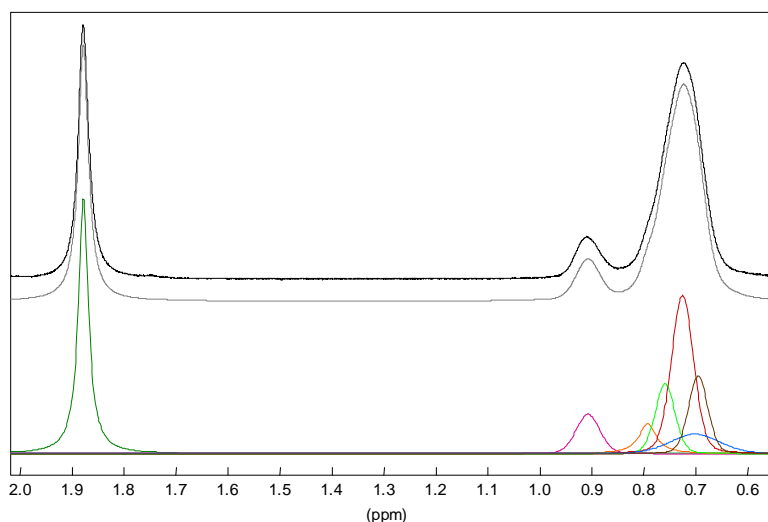


Figure II.17. Spectre RMN 1H obtenu sur un spectromètre 400 MHz pour Mo_{132} -ACET dans D_2O (tube RMN 10 mm, 466 mg pour 2,6 g de solvant, soit 18 % en masse). Spectre expérimental (en noir), son ajustement global (en gris) et ses composantes (en couleur, voir Tableau II.7 pour le code couleur).

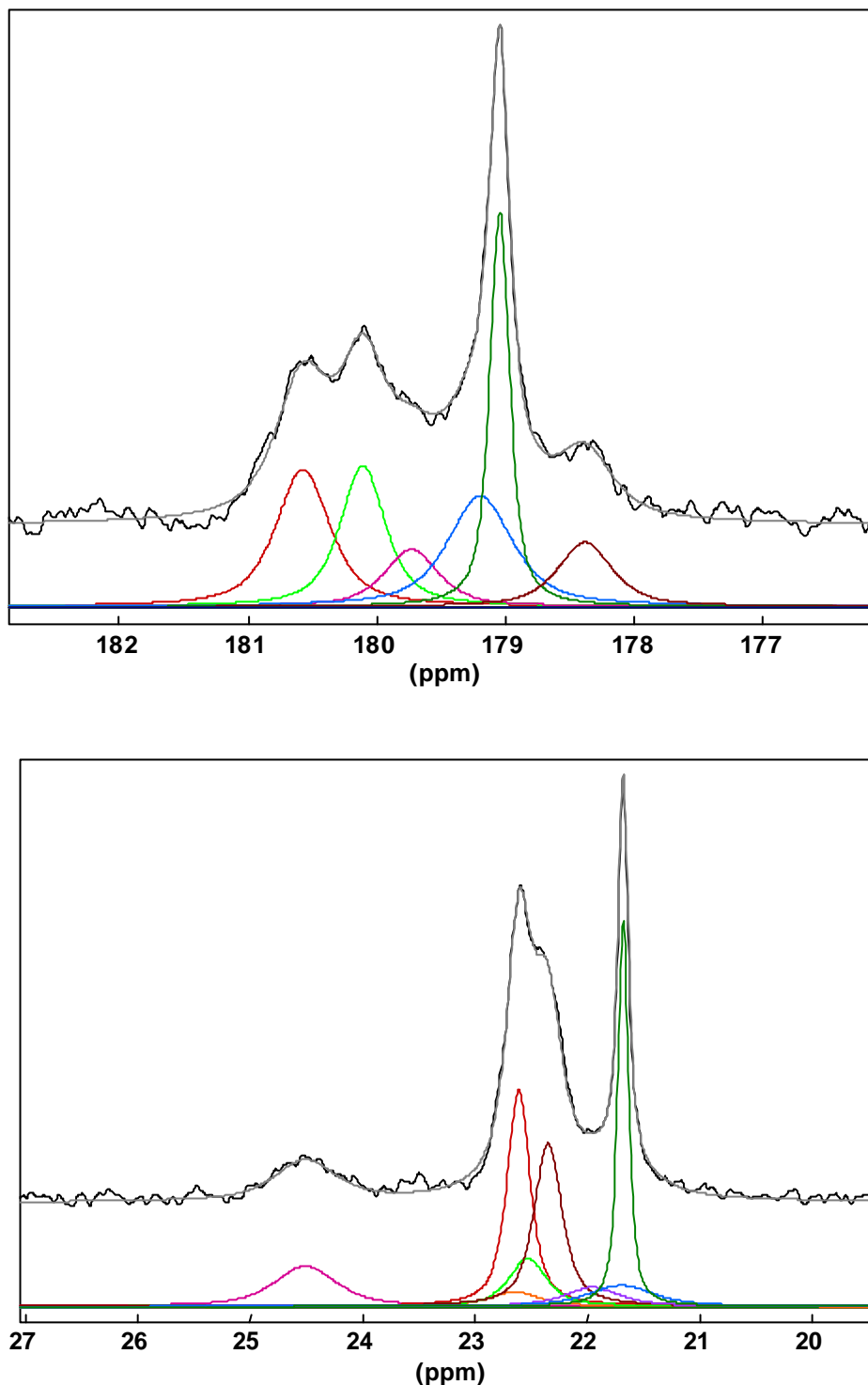


Figure II.18. Spectre RMN ^{13}C découplé du ^1H obtenu sur un spectromètre 400 MHz pour $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ dans D_2O (tube RMN 10 mm, 466 mg pour 2,6 g de solvant, soit 18 % en masse). Spectre expérimental (en noir), son ajustement global (en gris) et ses composantes (en couleur, voir Tableau II.7 pour le code couleur).

Pour compléter l'étude RMN $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$, un spectre CP-MAS de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ a été acquis. Sa résolution est pauvre et la très faible proportion d'espèces organiques dans le solide rend difficile l'obtention d'un bon rapport signal / bruit, voir figure II.19 pour la superposition du spectre en solution et du spectre CP-MAS et avec un agrandissement du spectre CP-MAS. Une décomposition précise de ce spectre est donc impossible mais un ajustement rudimentaire est

tout de même proposé ici. On n'observe pas sur ce spectre de signal se singularisant par sa finesse, comme c'est le cas sur le spectre en solution pour les acétates libres.

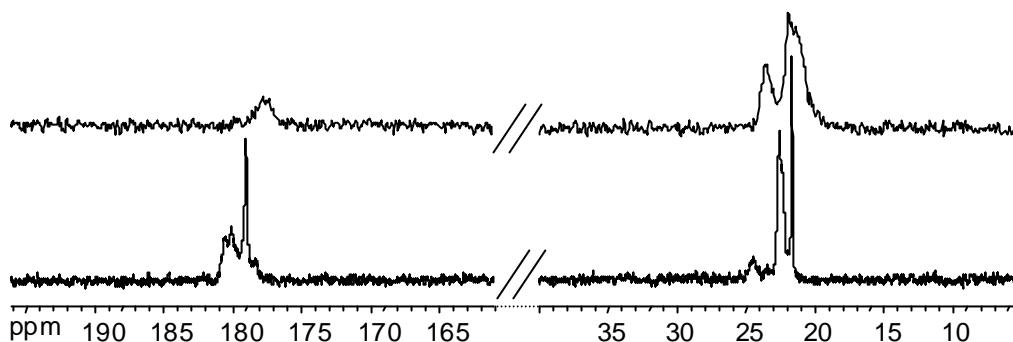


Figure II.19. Spectres RMN ^{13}C découplés du ^1H de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$: en bas, en solution dans D_2O , spectromètre 400 MHz et en haut : CP-MAS sur poudre, spectromètre 300 MHz.

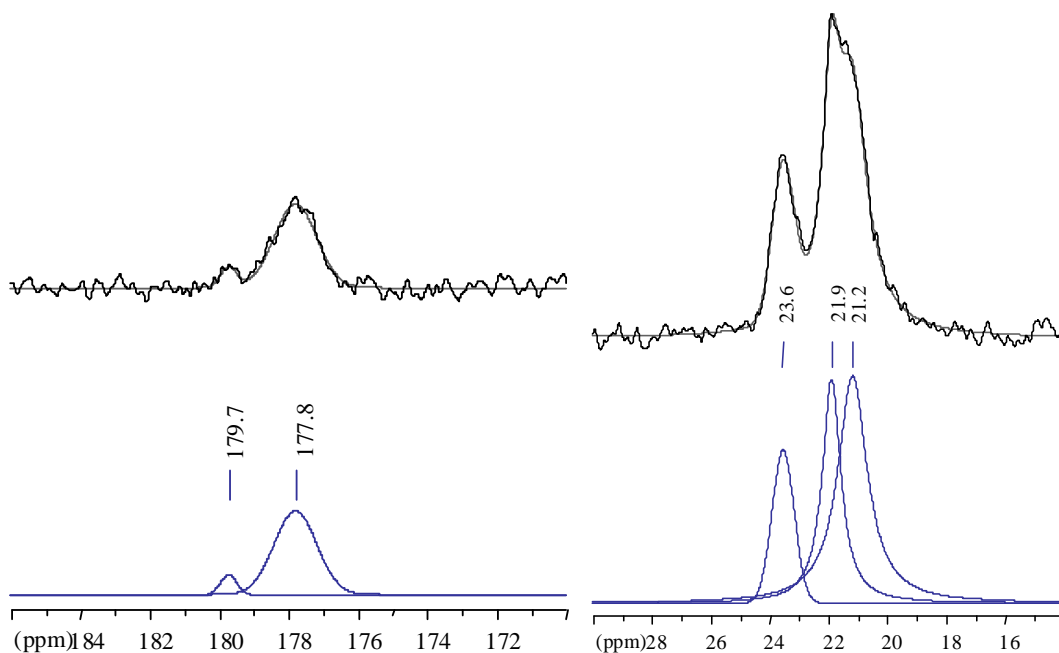


Figure II.20. Spectre RMN ^{13}C CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ obtenu sur un spectromètre 300 MHz, fréquence de rotation 10 kHz. Spectre expérimental (en noir), son ajustement global (en gris) et les composantes identifiables (en bleu).

II.3.3 Conclusion

Pour conclure, il peut être utile de croiser les informations en provenance de la diffraction des rayons X sur monocristal et de la RMN en solution. Tout d'abord on sait qu'il existe à l'état solide deux types de nanocapsules A et B. Ensuite pour chacune de ces deux capsules il existe un système de 20 pores. À l'état solide, ces 20 pores ne sont pas tous équivalents comme le révèle la

figure II.20. Chaque pore est défini par trois ligands acétate ce qui donne naissance à quatre situations. :

- i) Pore non obstrué
- ii) Obstruction par un groupement méthyle
- iii) Obstruction par deux groupements méthyle
- iv) Obstruction par trois groupements méthyle

À l'état solide seules les situations i) ii) et iv) sont observées mais ceci découle du fait que nous n'avons considéré qu'une seule possibilité de résolution du désordre structural observé au niveau des groupements acétate non localisés sur les plans miroirs. D'autres choix d'éléments de symétrie auraient conduit à des situations de type iii). Compte tenu de la diffraction on s'attend donc à quatre types de ligands acétate pour deux isomères soit un total de huit signaux. L'observation expérimentale en solution en révèle 7 sur les 8 possibles. Compte tenu de l'intégration 1 : 4 observée en RMN 1H pour les signaux à 0.9 et 0.7 ppm, le signal à 0.9 ppm peut être attribué aux groupements acétates présentant une symétrie miroir tandis que le signal à 0.7 ppm correspond aux groupements acétate hors miroir désordonnés sur deux positions. Il est donc fort probable que la multiplicité des signaux observés pour les groupements acétate peut être aisément expliquée par les quatre possibilités de décoration des 20 pores $\{Mo_9O_9\}$ pour chacun des isomères de type A et B. La proportion de chacune des possibilités i) à iv) pouvant fluctuer d'une nanocapsule à l'autre selon les conditions expérimentales, il n'est pas surprenant que les aires des signaux RMN ne soient pas toujours les mêmes d'une synthèse à l'autre.

Références

- [1] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman et F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 3360-3363.
- [2] L. Pauling, « The Nature of the Chemical Bond », (1939) Cornell University Press, Ithaca, New-York , pp. 69-75.
- [3] R. T. Sanderson, *J. Chem. Ed.*, **31**, (1954) 2-7 & 238-245.
- [4] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 340-343.
- [5] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **44** (1977) 129-138.
- [6] R. F. Nalewajski et R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97** (2000) 8879-8882.
- [7] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 3801-3807.
- [8] W. Yang et R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82** (1985) 6723-6726.
- [9] R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 7512-7516.
- [10] L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 9003-9014.
- [11] J. B. Mann, T. L. Meek et L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 2780-2783.
- [12] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani et L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 5132-5137.
- [13] R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 568-569.
- [14] J. T. Waber et D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 4116-4123.
- [15] M. Henry, *CHEMPHYSCHEM*, **3** (2002) 561-569.
- [16] M. Henry, in *Advances in Quantum Chemical Bonding Structures*, M. V. Putz Ed., Transworld Research Network, Kerala (2008), pp. 153-211.
- [17] R. Fischer et H. Ludwiczek, *Monatsh. Chem.*, **106** (1975) 223-228.
- [18] M. Henry, *J. Cluster Sci.*, **14** (2003), 189.
- [20] D. Massiot et al. *Magn. Reson. Chem.* 2002, 40 p70-76.
- [21] H. E. Gottlieb et al. *J. Org. Chem.* 1997, 62, p7512-7515.

PARTIE III :
ETUDE EXPERIMENTALE
DE Mo₁₃₂-ACET,
DIFFUSION DES NEUTRONS

III.1 Introduction

L'eau est une substance bien étrange qui n'a pas fini de nous surprendre. Ainsi l'on sait aujourd'hui qu'à l'état gazeux, l'eau forme des petits polymères cycliques présentant au maximum 5 molécules d'eau ou bien des petites cages tridimensionnelles à partir de 6 molécules d'eau (figure III.1) [1]. Grâce à ces études, on sait que livrée à elle-même, la molécule d'eau se polymérise spontanément via une liaison relativement flexible appelée «liaison hydrogène» et avec une énergie de liaison proche de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

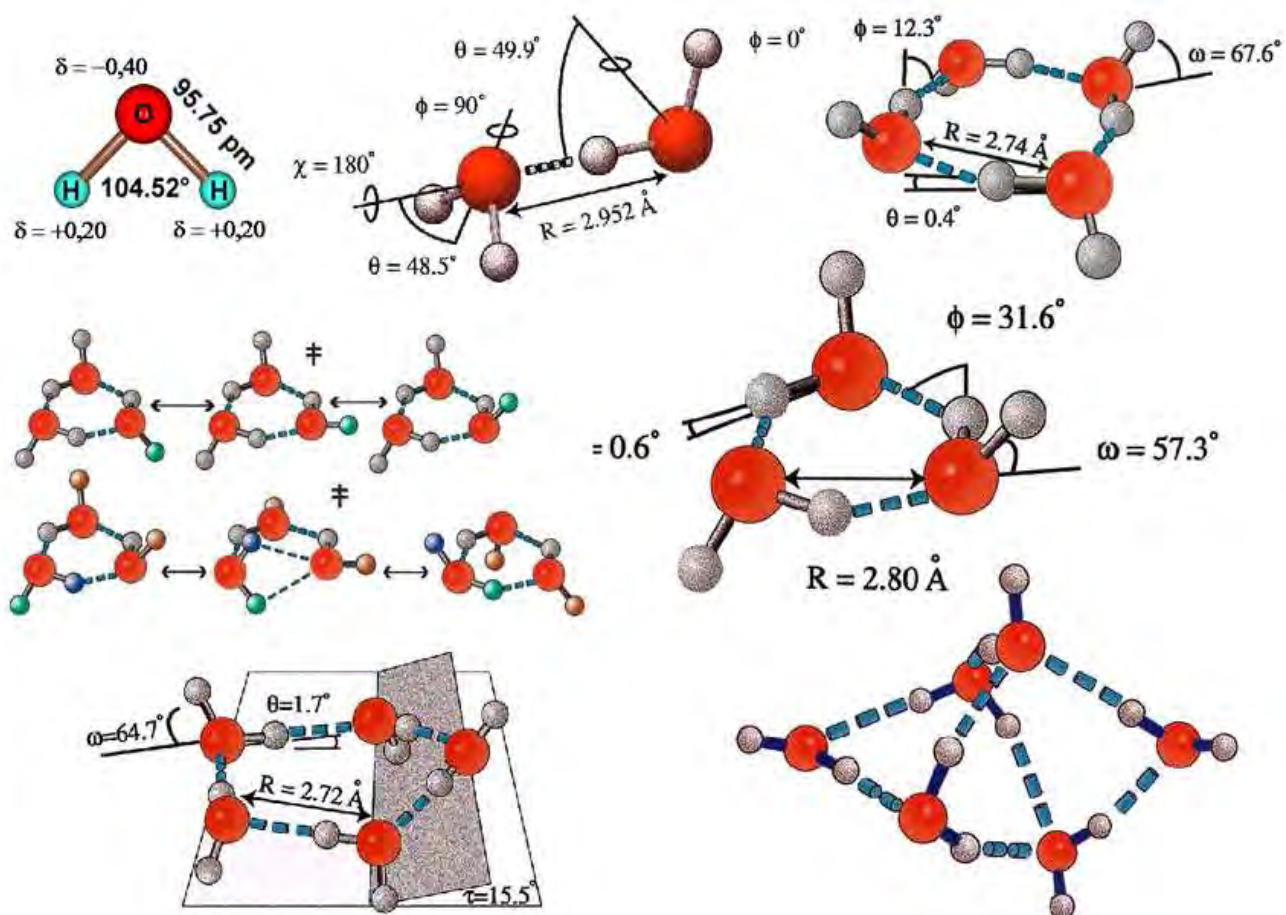


Figure III.1: Structures et mouvements de petits clusters d'eau $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($1 \leq n \leq 6$) observables à l'état gazeux. D'après [1].

Au niveau structural, cette liaison hydrogène se caractérise par une distance oxygène-oxygène comprise entre 270 et 295 pm et une tolérance angulaire O-H...O comprise entre 0 et 30° . Pour chaque liaison hydrogène, on observe toujours une distance O-H courte voisine de 100 pm qui définit l'atome donneur et une distance H...O plus longue qui définit l'atome accepteur (doublet électronique). A partir de la structure dimère, il a été possible de trouver

que l'énergie d'activation qu'il faut fournir pour qu'un accepteur change de doublet était de $1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tandis que l'énergie d'activation pour qu'un donneur change d'atome d'hydrogène était beaucoup plus élevée à $4,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Enfin l'énergie d'activation à fournir pour que l'atome donneur devienne accepteur et l'atome accepteur devienne donneur a une valeur intermédiaire égale à $2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui correspond à peu près à l'énergie thermique disponible à température ambiante ($T \approx 300 \text{ K}$). Il découle de ces chiffres que ces clusters ne sont pas statiques mais possèdent une dynamique interne. Cette dynamique a pu être étudiée en détail sur le trimère qui possède une durée de vie de 1-2 ns et qui possède deux types de mouvement (translation et rotation) présentant la même dynamique. Un autre mouvement de libration impliquant une liaison hydrogène bifurquée (voir milieu gauche de la figure III.1) s'est révélé avoir une dynamique beaucoup plus rapide comprise dans la gamme 1-6 ps.

Pression / GPa

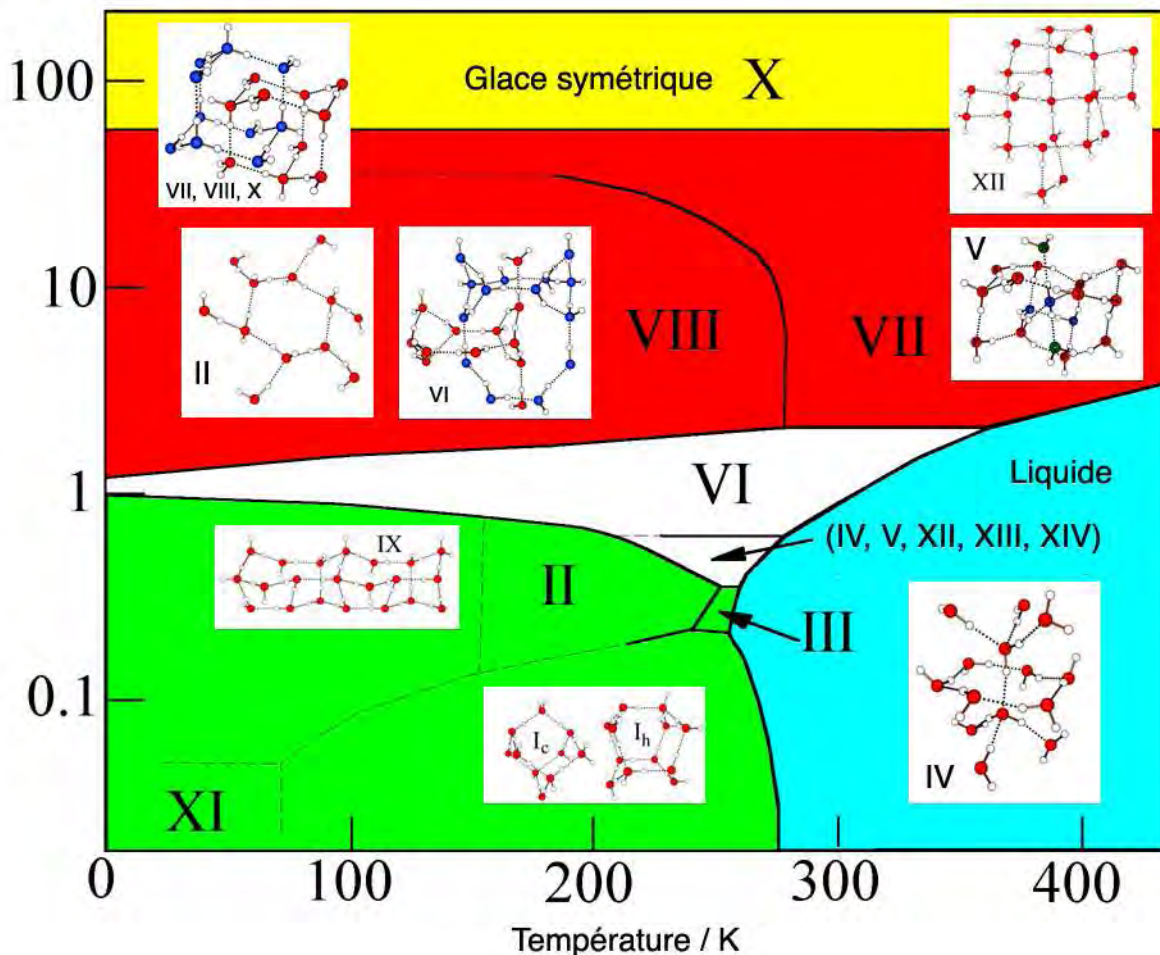


Figure III.2: Diagramme de phase des phases condensées de l'eau et structures cristallines des 15 polymorphes de la glace. On notera aussi l'existence de 3 phases solides amorphes métastables non indiquées sur ce diagramme.

Glace	GS	LH	Z	T / K	p / GPa	ρ / g·cm ⁻³
Ih	P6 ₃ /mmc	D	4	250	0	0,920
Ic	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	D	8	78	0	0,931
II	<i>R</i> $\bar{3}m$	O	12	123	0*	1,170
III	P4 ₁ 2 ₁ 2	D	12	250	0,28	1,165
IV	<i>R</i> $\bar{3}c$	D	16	110	0*	1,272
V	A2/a	D	28	98	0*	1,231
VI	P4 ₂ /nmc	D	10	225	1,1	1,373
VII	<i>Pn</i> $\bar{3}m$	D	2	295	2,4	1,599
VIII	I4 ₁ /amd	O	8	10	2,4	1,628
IX	P4 ₁ 2 ₁ 2	O	12	165	0,28	1,194
X	<i>Pn</i> $\bar{3}m$	sym.	2	300	62	2,79
XI	Cmc2 ₁	O	8	5	0	0,934
XII	<i>I</i> 42 <i>d</i>	D	12	260	0,50	1,292
XIII	P2 ₁ /a	O	28	80	0*	1,251
XIV	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	O	12	80	1,2	1,294
LDA	am.	D	-	77	0*	0,940
HDA	am.	D	-	77	0*	1,170
VHDA	am.	D	-	77	0*	1,250
MD	Pbcm	sym.	4	290	400	4,384

Tableau III.1: Densité (ρ) des différentes polymorphes cristallisés ou amorphes (am.) de la glace en fonction de la température T et de la pression p . Les lettres D et O indiquent une forme désordonnée ou ordonnée au niveau des liaisons hydrogène (LH) de type donneur/accepteur. Pour les polymorphes cristallins on indique le groupe spatial (GS) et le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire (Z). La dernière ligne correspond à un calcul théorique réalisé par dynamique moléculaire (MD). (*) Valeurs mesurées après être revenu à pression ambiante.

D'autres données structurales concernant l'eau pure peuvent être déduites grâce la diffraction des rayons X sur monocristal des différents polymorphes de la glace [2]. La différence majeure par rapport aux clusters d'eau gazeux est que toutes ces structures contiennent le pentamère à structure tétraédrique (H₂O){H₂O}₄ impliquant 4 liaisons hydrogène, deux de type donneur-accepteur et deux de type accepteur-donneur. Comme le montre la figure III.2, cette unité structurale de base est extrêmement flexible pouvant donner naissance à pas de moins de 15 polymorphes cristallins notés de Ic, Ih et de II à XIV ainsi que 3 phases amorphes différentes (voir tableau III.1). Parmi les 15 polymorphes cristallins, 3 paires peuvent être identifiées (Ih, XI), (III, IX) et (VII, VIII) correspondant à la même

structure dans une version soit complètement désordonnée où il n'est pas possible de différencier entre donneur et accepteur (polymorphes Ih, III et VII), soit au contraire dans une version complètement ordonnée où cette différenciation est possible (polymorphes XI, IX et VIII). On notera que les polymorphes V et XII, également désordonnés, n'avaient pas d'équivalent ordonné jusqu'en 2006 où deux nouveaux types de glace notés XIII et XIV ont pu être préparés par dopage à l'acide chlorhydrique et refroidissement ($T = 80\text{K}$) sous pression (0,5 GPa pour la glace V et 1,2 GPa pour la glace XII) [3]. Une autre différenciation est possible entre les glaces à structure ouvertes (Ih, Ic, II, III, IX, XI, XII, et XIV) et les glaces à double réseau de liaison hydrogène interpénétrés (IV, V, VI, VII, VIII, X et XIII). Le tableau III.1 compare ces 15 polymorphes du point de vue de leur densité et structures.

On y trouve aussi les 3 phases solides amorphes notées LDA («Low Density Amorphous ice»), HDA («High Density Amorphous ice») et VHDA («Very High Density Amorphous ice») [4] ainsi qu'une phase extrêmement dense prévue par des calculs de dynamique moléculaire et qui pourrait être présente sur des planètes comme Jupiter où règne une pression gigantesque [5].

Reste enfin le cas le plus intéressant mais aussi le plus complexe de l'eau liquide où tout l'arsenal de la chimie analytique (diffusion, spectroscopie, simulations numériques, etc...) a été employé pour arriver à dissiper les mystères épais qui entourent ce domaine réservé à quelques experts triés sur le volet. Pour simplifier, disons que deux grandes théories s'affrontent et semblent à peu près irréconciliables. La plus ancienne confortée par beaucoup de mesures spectroscopiques suppose qu'il existe dans l'eau liquide deux états bien distincts qui se différencient par l'énergie des liaisons hydrogène mises en jeu et par l'entropie associée aux structures correspondantes. Dans le premier état (LDW pour «low-density water»), les molécules d'eau seraient associées par des liaisons hydrogène fortes plutôt linéaires dans des structures relativement rigides responsables d'un pic observé à 4,5 Å dans la fonction de distribution radiale $g(\text{O}\dots\text{O})$ mesurée par diffusion des rayons X et qui diminue d'intensité lorsque l'on augmente la température ou la pression [6]. Ces structures auraient une durée de vie de l'ordre de 13 ps [7] et seraient associées à la présence d'un pic au delà de 540 eV dans les spectres d'absorption ou de diffusion Raman des rayons X [8]. Dans le second état (HDW pour «high-density water»), les molécules d'eau seraient associées par des liaisons hydrogène fortement affaiblies et plutôt coudées dans des structures relativement lâches responsables d'un pic observé à 3,5 Å dans la fonction de distribution radiale $g(\text{O}\dots\text{O})$ mesurée par diffusion des rayons X et qui augmente en intensité lorsque l'on augmente la

température ou la pression [6]. Ces structures auraient une durée de vie beaucoup plus courte de l'ordre de 0,7 ps [7] et seraient associées à la présence d'un pic au voisinage de 535 eV dans les spectres d'absorption ou de diffusion Raman des rayons X [8]. La spectroscopie Raman a pour sa part permis de montrer que l'énergie de liaison dans l'état LDW serait plus stable d'environ $-11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à l'état HDW et que cette rigidité accrue correspondrait à une perte d'entropie de $-26 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [9]. La spectroscopie infrarouge confirme ces valeurs avec un écart énergétique HDW/LDW mesuré de $-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ associé à une perte d'entropie de $-31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [10].

L'avènement des calculateurs modernes ayant permis de réaliser des calculs de dynamique moléculaire a remis en cause cette vision des choses et mis sur le devant de la scène une autre théorie basée sur un réseau continu tridimensionnel de liaisons hydrogène fluctuant de manière complètement aléatoire (appelé CRN pour «Continuous Random Network») au cours du temps avec une durée de vie de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} sec) [11]. Ce modèle semble validé par les mesures de diffusion des rayons X [12] ou des neutrons [13] ainsi que par spectroscopie RMN ^1H [14]. D'un point de vue logique, il semble assez difficile de réconcilier une approche discrète de type (LDW/HDW) d'une approche entièrement continue (CRN). L'un des points forts du modèle à deux états est de donner une interprétation immédiate et très convaincante des soi-disant «anomalies» de l'eau [15] ainsi que des propriétés de l'eau intracellulaire [16], tandis que son point faible est qu'il fait appel à deux états de densité différentes ($0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour LDW contre $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour HDW) inobservables expérimentalement par diffusion des rayons X ou des neutrons. En fait, comme l'explique très bien John L. Finney [17], les anomalies de l'eau n'existent pas et sont la simple conséquence du fait que lorsqu'une molécule d'eau est engagée dans 4 liaisons hydrogène approximativement disposées aux sommets d'un tétraèdre les liaisons impliquant les deux atomes d'hydrogène chargés positivement forment deux lobes bien distincts au-dessus de la molécule centrale correspondant aux molécules d'eau de type accepteur liés à ces atomes d'hydrogène, ce qui suggère l'existence d'une forte contrainte angulaire lié à l'angle H-O-H (figure III.3). En revanche, en dessous de la molécule centrale, dans la zone de densité de charge négative correspondant aux molécules d'eau de type donneur interagissant avec les doublets doublets non-liants, il n'y a pas de séparation en deux lobes distincts démontrant une contrainte angulaire beaucoup plus faible.

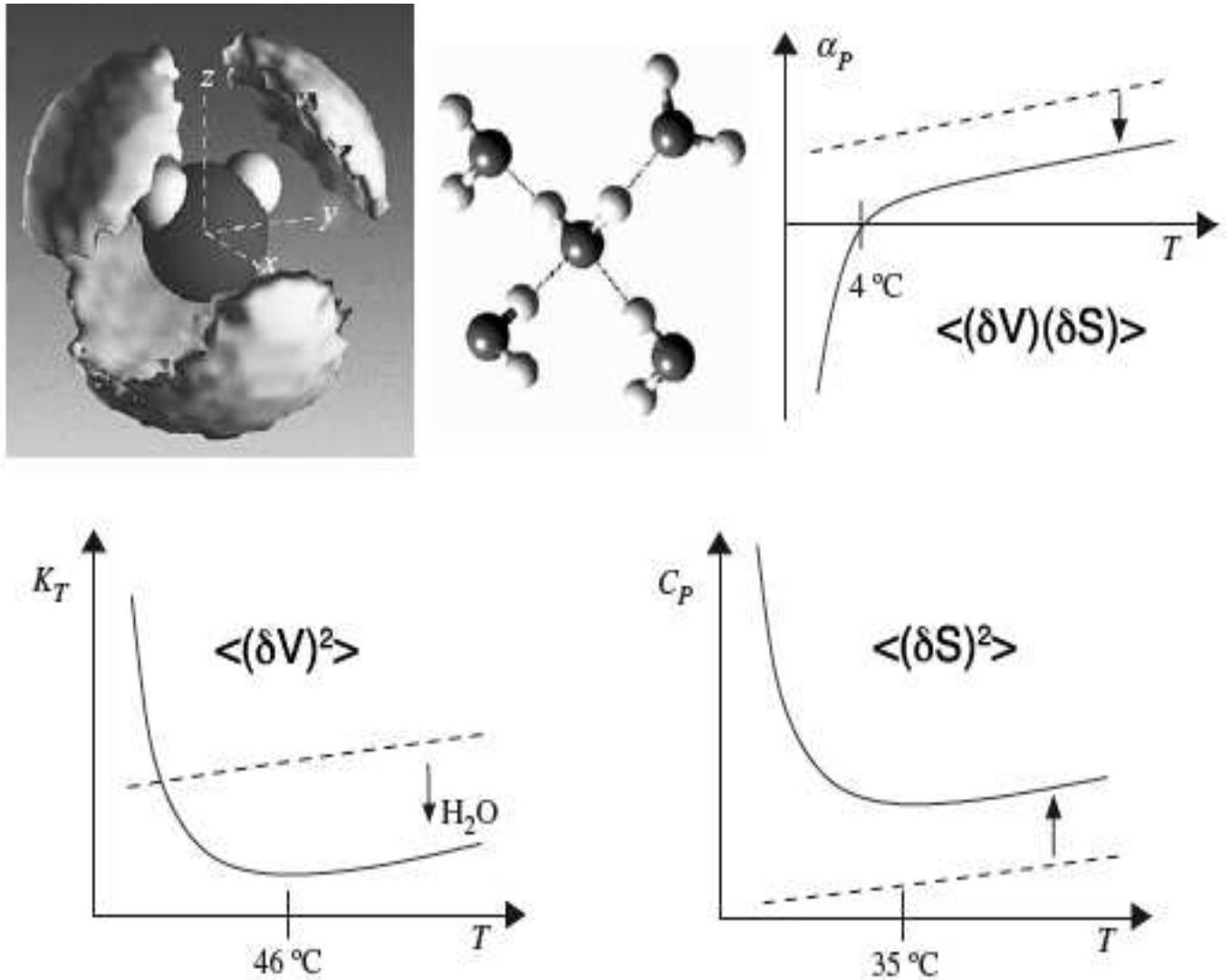


Figure III.3: Les soi-disant «anomalies» de l'eau liquide peuvent être aisément interprétées dans le cadre du modèle de réseau continue aléatoire (CRN) de liaisons hydrogène comme la conséquence d'une anisotropie entre atomes d'hydrogène donneur et doublets non-liant accepteurs. D'après [17].

C'est l'existence de cette contrainte d'orientation anisotrope, absente dans les liquides «normaux», qui permet d'une part de rendre compte de l'extraordinaire polymorphisme de la glace (Figure III.2) et qui rend d'autre part le comportement de l'eau liquide en fonction de la température «anormal». En effet, dans tous les liquides (et donc y compris dans l'eau), il existe une contrainte radiale isotrope qui s'affaiblit lorsque la température augmente, ce qui entraîne une expansion volumique et donc une diminution de la densité avec la température. L'entropie d'un liquide étant proportionnelle au logarithme du volume molaire, une expansion volumique correspond donc également à une augmentation d'entropie entraînant que les fluctuations de volume δV et d'entropie δS sont toujours positivement corrélées. C'est la raison pour laquelle, dans un liquide «normal», on s'attend à ce que le coefficient de

compressibilité isotherme κ_T proportionnel au carré des fluctuations volumiques, la capacité calorifique isobare C_p proportionnel au carré des fluctuations entropiques et le coefficient d'expansion thermique isobare proportionnel au produit croisé des fluctuations volumiques et entropiques augmentent tous de façon monotone avec la température suite à une diminution de la densité (lignes pointillées dans la Figure III.3). Si maintenant il existe une deuxième contrainte de type angulaire favorisant à basse température une structure tétraédrique ouverte de faible densité, on s'attend à ce qu'une augmentation de la température affaiblisse cette contrainte angulaire provoquant une diminution du volume et par voie de conséquence une augmentation de la densité. Le fait que l'eau présente un maximum de densité à 277 K est le résultat de cette compétition entre affaiblissement des contraintes radiales et angulaires. Comme de plus les fluctuations de volumes ($\delta V < 0$) deviennent anti-corrélées aux fluctuations d'entropie ($\delta S > 0$), le coefficient de dilatation thermique isobare devient nul pour cette température. Pour la même raison, on s'attend à ce que la variation de la compressibilité isotherme et de la capacité calorifique passe par un minimum en fonction de la température.

On voit donc que le modèle CRN avec son anisotropie de liaison angulaire est au moins aussi bon pour expliquer les «anomalies» de l'eau liquide que le modèle à deux états, ce qui explique le rejet de ce dernier par une partie des physiciens puisqu'il prévoit à température ambiante deux types d'eau très différentes non observables expérimentalement, sauf peut être à très basse température dans le domaine de l'eau sur-fondue. Tout serait parfait dans le meilleur des mondes si les autres physiciens adeptes du modèle à deux états acceptaient de capituler. Or ces derniers ont de bonnes raisons de ne pas le faire car tout récemment, grâce à l'augmentation continue des puissances des sources de rayonnement synchrotron, le modèle à deux états a repris de la vigueur. Des physiciens ont en effet observé une remontée de l'intensité des rayons X diffusé par l'eau lié liquide ($T = 7-74^\circ\text{C}$) lorsque le vecteur d'onde Q des rayons X tend vers zéro, et ont interprété cette observation comme indiquant la présence d'inhomogénéités dans le liquide [18]. Très récemment [18a] d'autres physiciens ont rejeté cette interprétation en attribuant cette augmentation du facteur de structure aux petits angles comme une compétition entre interaction moléculaires de nature répulsive et attractive conduisant à des fluctuations de densité de nature stochastique au sein d'un fluide présentant une densité unimodale, ce qui implique de rejeter une fois de plus le module à deux états de l'eau liquide dans des conditions normales de température et de pression.

III.2 Structure de l'eau dans les nanocapsules à base de polyoxomolybdates

En dehors du débat qui agite les physiciens autour de la structure de l'eau liquide, un autre sujet de recherche passionnant concerne la structure que l'eau peut adopter lorsqu'on la confine à l'échelle du nanomètre. C'est bien évidemment le statut de l'eau intracellulaire en biologie qui préoccupe ici les chercheurs. Pour situer la nature du problème, il suffit de rappeler qu'une cellule possède une teneur moyenne en eau de l'ordre de 70%. Sachant que la masse molaire moyenne d'une protéine est de 40 kDa pour une densité moyenne de matière sèche de $1,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19], le volume moyen d'une protéine est voisin de 50 nm^3 correspondant à un rayon de 2,3 nm. Si l'on ajoute une couche d'eau d'épaisseur 0,3 nm, on obtient un rayon de 2,6 nm correspondant à un volume d'eau de $74 - 50 = 24 \text{ nm}^3$, soit un taux d'hydratation de $24/(50 \times 1,35) = 36 \text{ pds}\%$. Avec une deuxième couche d'eau le rayon passe à 2,9 nm correspondant à un volume d'eau de $102 - 50 = 52 \text{ nm}^3$, soit un taux d'hydratation de $52/(50 \times 1,35) = 77 \text{ pds}\%$. On comprend que prétendre que l'eau se trouve sous forme liquide dans la cellule est un pari pour le moins osé puisque chaque protéine se recouvre d'au plus de 2 couches d'eau correspondant à $0,3 \times 4 = 1,2 \text{ nm}$ de distance entre deux protéines. Même si l'on considère le cas extrême des méduses qui peuvent avoir des teneurs en eau aussi élevées que 99,8 pds% [20], on trouvera au plus 5 couches d'eau entre deux protéines. Plutôt que de passer en revue tous les travaux effectués dans ce domaine nous nous limiterons aux nanocapsules à base de polyoxomolybdates qui ont l'avantage de pouvoir être obtenues sous forme de monocristaux. En effet, ces nanocapsules creuses étant auto-assemblées en solution aqueuse elles emprisonnent des molécules d'eau au sein de leurs cavités nanométriques et il est possible de voir de manière détaillée comment se structurent ces molécules d'eau.

On notera toutefois que si les positions des atomes d'oxygène dérivent directement du fichier cristallographique, les positions des atomes d'hydrogène dérivent quant à elles d'une minimisation de la self-énergie de la grappe calculée à partir du modèle des charges partielles via le programme PACHA [21]. Ainsi pour déterminer les $6n$ coordonnées optimales des atomes d'hydrogène d'une grappe qui contenant n atomes d'oxygène, PACHA commence par placer au hasard les $2n$ atomes d'hydrogène en imposant que les $2n$ distances O-H soient toutes égales à 97 pm et que les n angles H-O-H soient tous égaux à $104,5^\circ$. Cela laisse donc $3n$ angles de torsion à optimiser au moyen d'un algorithme classique de minimisation fonctionnant selon un ensemble de $3n$ directions conjuguées (méthode de Powell) associé à un recuit thermiquement simulé pour échapper aux éventuels minima secondaires de l'hyper-surface à $3n$ dimensions [22]. Une fois obtenu un jeu de coordonnées minimisant la self-

énergie de la grappe, il est possible de réaliser une double analyse structurale et énergétique de la grappe en considérant qu'elle peut être obtenue de 3 manières différentes [22]:

i) Par ajout d'une molécule d'eau à une grappe contenant (n-1) molécules d'eau. Cette manière de procéder permet d'accéder à l'énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{mono}} \rangle$ et à un indice de coopérativité à deux corps monomère-grappe $\Delta E_2(1, n-1)$. Cet indice compare l'écart d'énergie qui existe entre une situation où les n molécules d'eau interagissent entre elles et une situation où l'on considère (n-1) molécules d'eau en interaction plus un monomère isolé donné, le programme bouclant sur les n monomères présents. Une valeur négative de cet indice indique alors que la grappe prise dans son ensemble est plus stable que toute grappe à (n-1) molécules associée à son monomère isolé et traduit donc une situation de coopération entre les molécules d'eau, d'autant plus forte que l'indice est plus négatif. Réciproquement, une valeur positive de cet indice indique que la grappe prise dans son ensemble est moins stable que toute grappe à (n-1) molécules associée à son monomère isolé et traduit donc une situation d'anti-coopération entre les molécules d'eau, d'autant plus forte que l'indice est plus positif.

ii) Par ajout d'un dimère d'eau à une grappe contenant (n-2) molécules d'eau. Cette manière de procéder permet d'accéder à la distribution des distances oxygène-oxygène et des angles oxygène-hydrogène-oxygène pour chaque type de dimère $\{\text{H}_2\text{O}\}_2$ formant la grappe. On obtient également l'énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{dim}} \rangle$ ainsi que deux indices de coopérativité à deux corps de type dimère-grappe $\Delta E_2(2, n-2)$ et de type monomère-monomère $\Delta E_2(1, 1)$ au sein de chaque dimère. Comme précédemment ces indices permettent de se faire une idée de l'aspect coopératif ($\Delta E_2 < 0$) ou anti-coopératif ($\Delta E_2 > 0$) des interactions responsables de la cohésion de toute la grappe vue comme un assemblage de dimères $\Delta E_2(2, n-2)$ et de la cohésion des dimères par rapport à leurs monomères constituants $\Delta E_2(1, 1)$.

iii) Par ajout d'un trimère d'eau à une grappe contenant (n-3) molécules d'eau. Cette manière de procéder permet d'accéder à la distribution des distances oxygène-oxygène non liés par des ponts hydrogène et des angles oxygène-oxygène-oxygène pour chaque type de trimère $\{\text{H}_2\text{O}\}_3$ formant la grappe. On obtient également l'énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{trim}} \rangle$, ainsi qu'un indice de coopérativité à deux corps de type trimère-grappe $\Delta E_2(3, n-3)$ et un à trois corps $\Delta E_3(1, 1, 1)$ au sein de chaque trimère. Comme précédemment ces indices permettent de se faire une idée de l'aspect coopératif ($\Delta E < 0$) ou anti-coopératif ($\Delta E > 0$) des interactions responsables de la cohésion de la toute la grappe vue comme un assemblage de trimère $\Delta E_2(2, n-2)$ et de la cohésion des trimères par rapport à leurs monomères constituants $\Delta E_3(1, 1, 1)$.

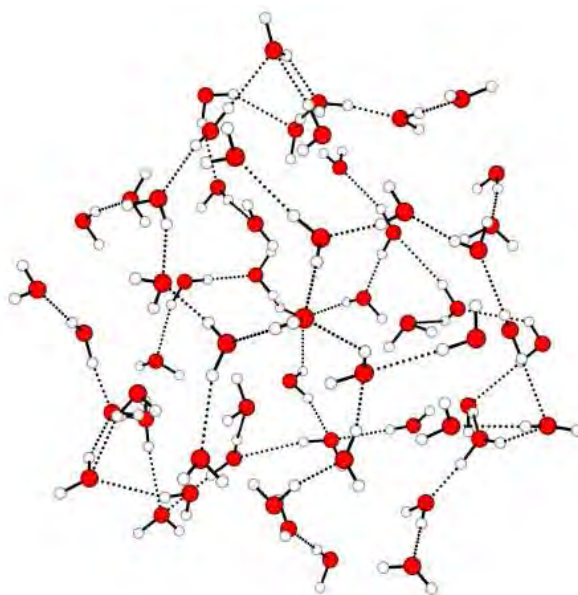


Figure III.4: Grappe amorphe $\{H_2O\}_n$ à $n = 59$ molécules d'eau représentée pour un critère de liaison $d(O...H) < 250$ pm et isolée dans une nanocapsule auto-assemblée avec des ions formate $HCOO^-$. Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -22(8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,58) = -38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{HB}^{dim} \rangle = -17(7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 312(21) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O-H...O) \rangle = 11(9)^\circ$ (55 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,57) = -11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{HB}^{trim} \rangle = -32(12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 490(104) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O...O...O) \rangle = 107(32)^\circ$ (96 trimères) correspondant à un indice d'anti-coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,56) = +269 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -257 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

La Figure III.4 montre ainsi le résultat de cette analyse pour une grappe à 59 molécules d'eau qui a été mise en évidence à l'intérieur d'une nanocapsule $\{H_2O\}_{59} \subset [Mo_{132}O_{372}(HCOO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ caractérisée par des structures en courtes chaînes et l'absence complète de cycles ou de cages [23]. Ce premier exemple nous montre que l'eau interfaciale peut apparaître comme étant complètement désordonnée avec une valeur moyenne de l'énergie d'interaction $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -22(8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ très proche des valeurs trouvées dans les polymorphes de la glace ou bien dans les clusters d'eau gazeux. On notera cependant une certaine déstabilisation au niveau de $\langle E_{HB}^{dim} \rangle$ et $\langle E_{HB}^{trim} \rangle$ (qui doit être comparé à $2x\langle E_{HB}^{mono} \rangle$ ou $2x\langle E_{HB}^{dim} \rangle$) lorsque l'on ne considère plus des monomères. Au niveau structural, on trouve de grandes disparités puisqu'à 3σ de confiance on a des situations très instables $E_{HB}^{mono} = +2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une distance $d(O...O)$ très longue (375 pm) et/ou un

angle $\theta(\text{O-H}\dots\text{O})$ aussi large que 38° ; ou au contraire des situations très stables $E_{\text{HB}}^{\text{mono}} = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec $d(\text{O}\dots\text{O})$ très courte (249 pm) et/ou angle $\theta(\text{O-H}\dots\text{O})$ proche de 0° . On notera également la valeur quasiment tétraédrique de l'angle $\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}$ qui masque ici aussi une forte disparité allant de 11 à 203° qui se reflète sur la large gamme de variation (178...802 pm) de l'arête de ce «tétraèdre» moyen. Au niveau des indices multi-corps, on trouve qu'il est plus raisonnable de considérer cette grappe comme un assemblage de monomères ou dans une moindre mesure de dimères puisque les deux indices $\Delta E_2(1,58)$ et $\Delta E_2(2,57)$ sont de type coopératifs. Y voir un assemblage de trimères est clairement irréaliste en raison de la forte valeur positive de $\Delta E_2(3,56)$. Les fortes valeurs négatives des indices $\Delta E_2(1,1)$ et $\Delta E_3(1,1,1)$ montrent que les dimères et les trimères d'eau constituant cette grappe pourraient exister sans problème à l'état de clusters gazeux vu la forte coopération entre leurs monomères d'eau constituants.

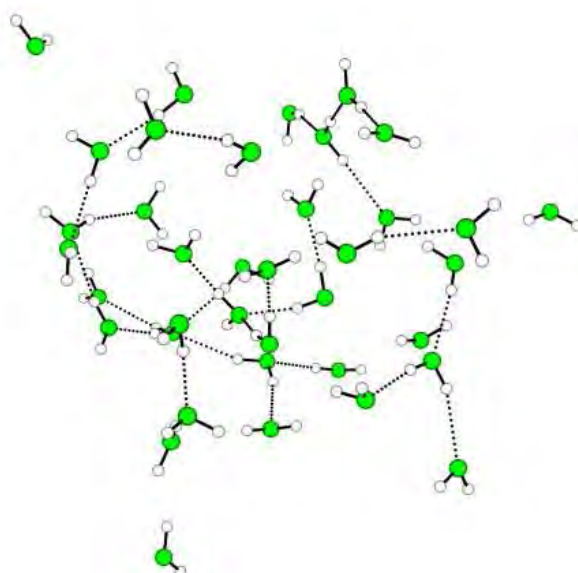


Figure III.5: Grappe amorphe $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ à $n = 38$ molécules d'eau représentée pour un critère de liaison $d(\text{O}\dots\text{H}) < 250 \text{ pm}$ et isolée dans une nanocapsule auto-assemblée avec des ions acétate CH_3COO^- . Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{mono}} \rangle = -22(9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,37) = -24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{dim}} \rangle = -19(6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 313(22) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(\text{O-H}\dots\text{O}) \rangle = 9(4)^\circ$ (26 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,36) = -1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{trim}} \rangle = -31(12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 472(114) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 101(31)^\circ$ (46 trimères) correspondant à un indice d'anti-coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,35) = +314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

La Figure III.5 montre la même analyse pour une grappe à 38 molécules d'eau qui a été mise en évidence à l'intérieur d'une nanocapsule $\{H_2O\}_{38} \subset [Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ caractérisée elle aussi par des structures en courtes chaînes et l'absence complète de cycles ou de cages [23]. On remarquera la grande similitude qui existe entre ces deux clusters tant au niveau structural (distances et angles moyens) qu'au niveau des énergies d'interaction et des indices de coopération multi-corps. Nous pouvons donc dire qu'avec ces deux structures nous capturons une image structurale et énergétique assez fiable d'une eau présentant des liaisons hydrogène fortement pliées telles qu'on les rencontre dans la forme HDW. Fort heureusement il est possible en réduisant le diamètre interne de la nanocapsule (passage de Mo_{132} à Mo_{102}) d'obliger le cluster d'eau central à adopter une structure basée sur un coeur $\{H_2O\}_{20}$ à structure dodécaédrique pentagonale décorée par 20 molécules d'eau en chacun des sommets (Figure III.6) [24].

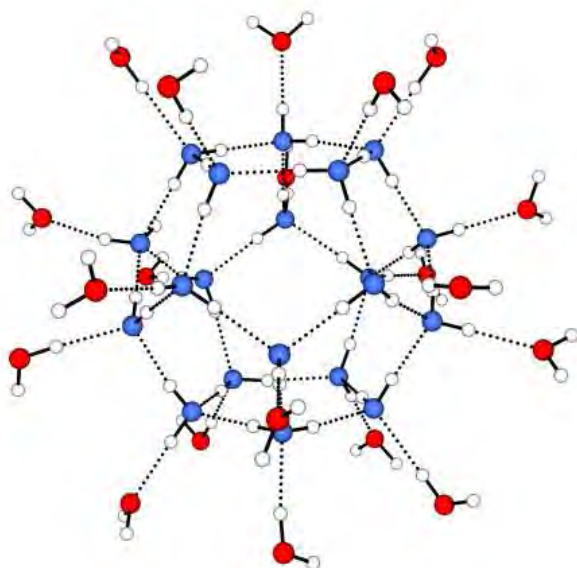


Figure III.6: Grappe $\{H_2O\}_n$ à $n = 40$ molécules d'eau structurée en deux couches dodécaédriques (première couche en bleu, deuxième couche en rouge) représentée pour un critère de liaison $d(O...H) < 250$ pm et isolée dans une nanocapsule neutre $[Mo_{102}O_{252}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{48}]$ auto-assemblée avec des ions acétate CH_3COO^- . Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -21(3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,39) = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{HB}^{dim} \rangle = -21(3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 298(7) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O-H...O) \rangle = 4(3)^\circ$ (48 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,38) = -71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{HB}^{trim} \rangle = -41(5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 485(10) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O...O...O) \rangle = 109.5(2)^\circ$ (114 trimères) correspondant à un indice de coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,37) = -68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

Le premier point intéressant est que l'énergie moyenne de liaison H ne dépend plus de la manière dont on analyse la grappe: $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = \langle E_{HB}^{dim} \rangle = \langle E_{HB}^{trim} \rangle / 2$ et bien que la structure soit radicalement différente des deux précédentes on retrouve une énergie moyenne d'interaction inchangée de l'ordre d'une vingtaine de kilojoules par mole. On notera également la forte réduction des écarts type d'un facteur 2 ou 3 pour les énergies et d'un facteur 10 pour les paramètres structuraux traduisant un ordre interne beaucoup mieux défini. On notera d'ailleurs l'angle moyen parfaitement tétraédrique. Enfin tous les indices multi-corps sont maintenant bien balancés sur le plan énergétique et mettent clairement en évidence la forte coopération qui existe maintenant à tous les niveaux entre monomères, dimères et trimères. Ayant ici l'exemple d'une grappe présentant deux couches d'eau structurée, l'étape suivante consiste à analyser une grappe à 3 couches telle que celle qui a été mise en évidence dans une nanocapsule $\{H_2O\}_{100} \subset \langle \{(NH_2)_3C^+\}_{20} \subset [Mo_{132}O_{372}(SO_4)_{10}(H_2PO_4)_{20}(H_2O)_{72}]^{52-} \rangle$ où les 20 pores ont été obstrués par des ions guanidinium (Figure III.7).

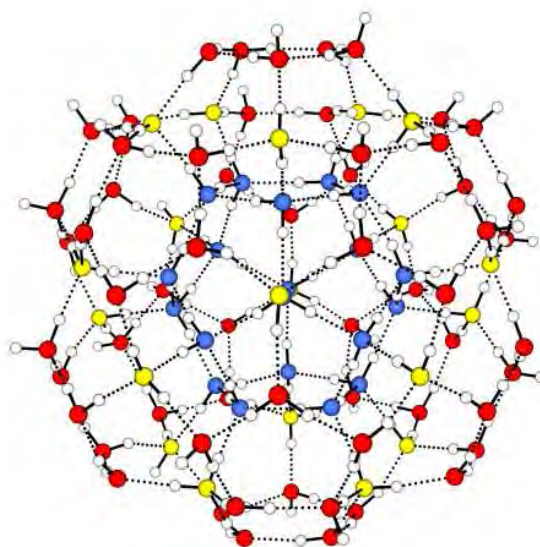


Figure III.7: Grappe $\{H_2O\}_n$ à $n = 100$ molécules d'eau structurée en trois couches (première couche en bleu, deuxième couche en jaune et troisième couche en rouge) représentée pour un critère de liaison $d(O...H) < 250$ pm et isolée dans une nanocapsule mixte close $\langle \{(NH_2)_3C^+\}_{20} \subset [Mo_{132}O_{372}(SO_4)_{10}(H_2PO_4)_{20}(H_2O)_{72}]^{52-} \rangle$ auto-assemblée avec des ions sulfate et hypophosphite. Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -27(3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,99) = -185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{HB}^{dim} \rangle = -28(5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 274(7) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O-H...O) \rangle = 6(5)^\circ$ (170 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,98) = -150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{HB}^{trim} \rangle = -55(8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 449(14) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O...O...O) \rangle = 109.8(4)^\circ$ (420 trimères) correspondant à un indice de coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,97) = -175 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

Comme on pouvait s'y attendre les indices de coopération se trouvent nettement renforcés avec en prime une certaine stabilisation de l'énergie d'interaction liée à la forte réduction de la distance oxygène-oxygène par rapport aux cas précédents. On notera que cette nanocapsule possède des ligands assembleurs mixtes sulfate/hypophosphite, mais qu'il existe également des nanocapsules présentant uniquement des ions sulfate ou des ions hypophosphite. La Figure III.8 montre par exemple la structure d'une grappe monocouche mise en évidence dans une nanocapsule bâtie uniquement autour d'ions hypophosphite $\{H_2O\}_{80} \subset [Mo_{132}O_{372}(H_2PO_4)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$.

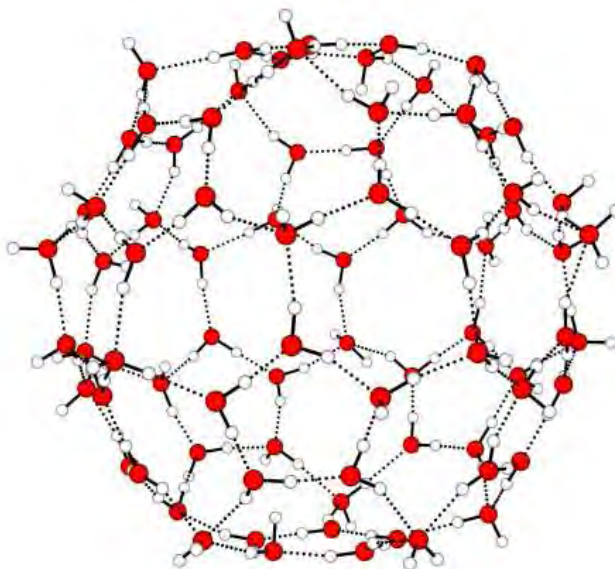


Figure III.8: Grappe $\{H_2O\}_n$ à $n = 80$ molécules d'eau structurée en une monocouche de type fullerène représentée pour un critère de liaison $d(O...H) < 250$ pm et isolée dans une nanocapsule $[Mo_{132}O_{372}(H_2PO_4)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ auto-assemblée avec des ions hypophosphite. Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -31(6)$ kJ·mol⁻¹ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,79) = -109$ kJ·mol⁻¹. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{HB}^{dim} \rangle = -32(10)$ kJ·mol⁻¹ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 270(13)$ pm et angle moyen $\langle \theta(O-H...O) \rangle = 8(5)^\circ$ (120 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,78) = -59$ kJ·mol⁻¹ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -40$ kJ·mol⁻¹. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{HB}^{trim} \rangle = -64(14)$ kJ·mol⁻¹ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 455(26)$ pm et angle moyen $\langle \theta(O...O...O) \rangle = 116(10)^\circ$ (240 trimères) correspondant à un indice de coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,77) = -44$ kJ·mol⁻¹ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -29$ kJ·mol⁻¹. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

On note ici une nouvelle stabilisation de l'énergie moyenne de la liaison hydrogène induite par une distance moyenne oxygène-oxygène encore plus courte que dans les cas précédents. Le fait que l'on n'ait que des cycles par opposition aux nombreuses cages de la

grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$ se traduit par une nette diminution de tous les indices de coopération sans que cela entraîne pour autant l'apparition d'une anti-coopération comme dans le cas des grappes $\{\text{H}_2\text{O}\}_{59}$ ou $\{\text{H}_2\text{O}\}_{38}$. Enfin on observe un angle moyen oxygène-oxygène-oxygène qui se rapproche nettement de 120° , valeur attendue pour un assemblage contenant des hexagones $\{\text{H}_2\text{O}\}_6$ plans. Le remplacement complet des ions hypophosphite par des ions sulfate conduit quant à lui à une nanocapsule contenant un ion ammonium encapsulé dans une grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{80}$ à deux couches (NH_4^+) \subset $\{\text{H}_2\text{O}\}_{80} \subset [\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{SO}_4)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{72-}$ en raison du fort accroissement de charge négative. La Figure III.9 montre la structure de cette nouvelle grappe qui possède une première couche de 20 molécules d'eau (en vert) fortement perturbée par la présence de l'ion ammonium central (en bleu) et une deuxième couche de 60 molécules d'eau (en rouge) présentant une structure pentagonale nettement moins perturbée.

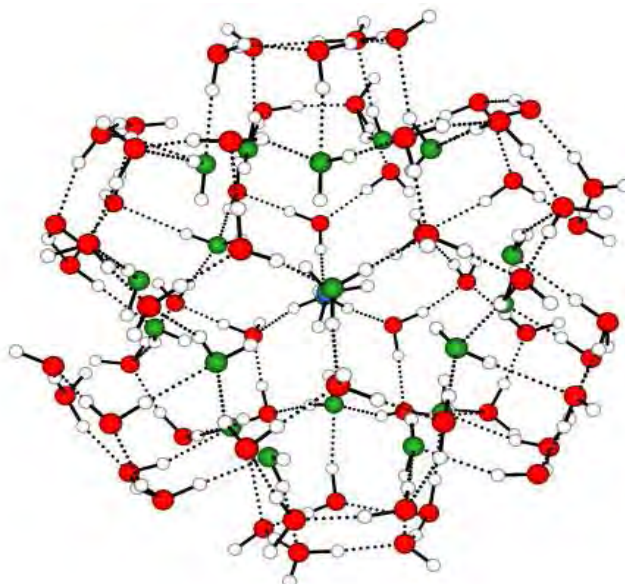
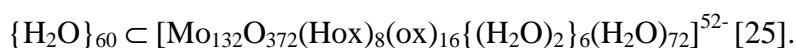


Figure III.9: Grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ à $n = 80$ molécules d'eau structurée en deux couches (première couche en vert, deuxième couche en rouge) autour d'un ion ammonium central (en bleu) représentée pour un critère de liaison $d(\text{O}\dots\text{H}) < 250$ pm et isolée dans une nanocapsule $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{SO}_4)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{72-}$ auto-assemblée avec des ions sulfate. Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{mono}} \rangle = -26(6)$ kJ·mol⁻¹ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,79) = -144$ kJ·mol⁻¹. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{dim}} \rangle = -26(10)$ kJ·mol⁻¹ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 282(16)$ pm et angle moyen $\langle \theta(\text{O}-\text{H}\dots\text{O}) \rangle = 9(6)^\circ$ (113 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,78) = -77$ kJ·mol⁻¹ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -180$ kJ·mol⁻¹. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{trim}} \rangle = -49(15)$ kJ·mol⁻¹ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 421(17)$ pm et angle moyen $\langle \theta(\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 97(9)^\circ$ (240 trimères) correspondant à un indice d'anti-coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,77) = +137$ kJ·mol⁻¹ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -267$ kJ·mol⁻¹. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

Le point le plus remarquable est la forte anti-coopération trimère-grappe alors que cette dernière reste relativement bien organisée. De même l'interaction par liaison hydrogène conserve une bonne stabilité malgré la forte perturbation générée par l'ion ammonium central. Sur le plan structural, ce sont surtout les paramètres angulaires qui apparaissent fortement affectés, le plus affecté étant l'angle moyen à trois corps O...O...O qui, en s'éloignant de la valeur tétraédrique, prend un caractère nettement pyramidal proche de 90°. Il a également été possible d'assembler une nanocapsule à l'aide d'ions oxalate OOC-COO^- (ox) avec encapsulation d'une grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{60}$ monocouche :



La Figure III.10 montre la structure de cette grappe de type fullérène où les dimères sont de types anti-coopératifs. Tous les autres indices multi-corps sont de types coopératifs dans une structure où l'eau possède une géométrie approximativement tétraédrique. Les énergies moyennes de liaison H apparaissent affaiblies par rapport aux autres grappes structurées en raison d'une distance moyenne O...O plus longue.

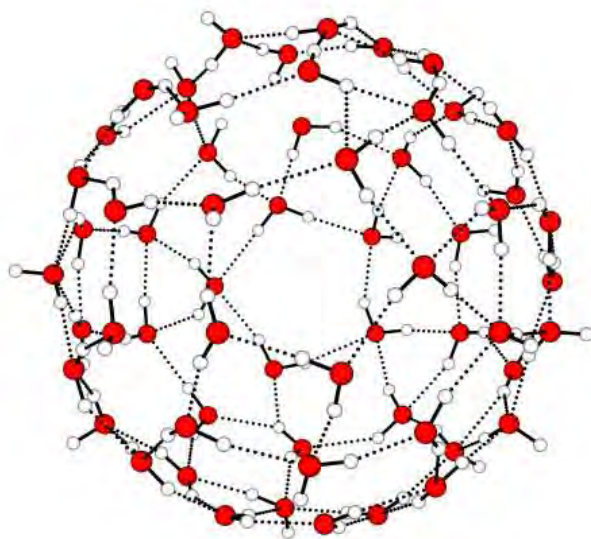


Figure III.10: Grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ à $n = 60$ molécules d'eau structurée en une monocouche de type rhombicosidodécaèdre représentée pour un critère de liaison $d(\text{O}\dots\text{H}) < 230$ pm et isolée dans une nanocapsule $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{Hox})_8(\text{ox})_{16}\{(\text{H}_2\text{O})_2\}_6(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{52-}$ auto-assemblée avec des ions oxalate ($\text{ox} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{mono}} \rangle = -19(4)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,59) = -111$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{dim}} \rangle = -20(7)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 290(12)$ pm et angle moyen $\langle \theta(\text{O}-\text{H}\dots\text{O}) \rangle = 15(7)^\circ$ (103 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,58) = -156$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice d'anti-coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = +65$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{\text{HB}}^{\text{trim}} \rangle = -37(12)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 450(95)$ pm et angle moyen $\langle \theta(\text{O}\dots\text{O}\dots\text{O}) \rangle = 106(30)^\circ$ (360 trimères) correspondant à un indice de coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,77) = -43$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -28$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

Un dernier exemple de grappe nous est fourni par une nanocapsule mixte molybdène/chrome $\{H_2O\}_{13} \subset [Mo_{72}Cr_{30}O_{252}(CH_3COO)_{19}\{(H_2O)_2\}_{11}(H_2O)_{72}]^-$ [25], assemblée avec des ligands acétate et encapsulant une grappe à 13 molécules d'eau organisée suivant une géométrie icosaédrique (Figure III.11). Ici, malgré une distortion extrême de l'angle moyen à trois corps O...O...O, on retrouve de bons indices de coopération, la seule exception étant l'indice à deux corps trimères-grappe qui présente un caractère légèrement anti-coopératif. On notera également que malgré une distance moyenne O...O extrêmement courte, les fortes distortions angulaires font que l'énergie de liaison H moyenne reste relativement modeste (monomères et dimères) mais par contre apparaît fortement déstabilisée pour les trimères: $\langle E_{HB}^{trim} \rangle / 2 \approx -13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une très forte variabilité d'un trimère à l'autre.

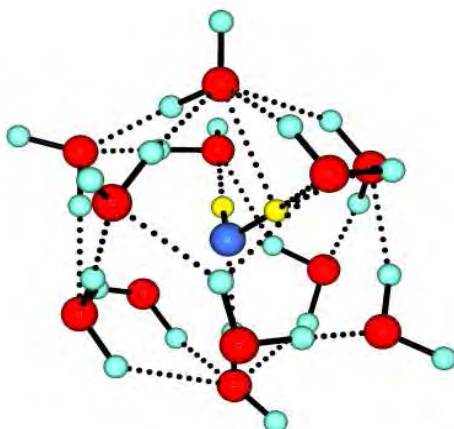


Figure III.11: Grappe $\{H_2O\}_n$ à $n = 13$ molécules d'eau structurée en une monocouche-icosaédrique (en rouge) autour d'une molécule d'eau centrale (en bleu) représentée pour un critère de liaison $d(O...H) < 230 \text{ pm}$ et isolée dans une nanocapsule mixte $[Mo_{72}Cr_{30}O_{252}(CH_3COO)_{19}\{(H_2O)_2\}_{11}(H_2O)_{72}]^-$ auto-assemblée avec des ions acétate. Énergie moyenne de liaison H par monomère $\langle E_{HB}^{mono} \rangle = -27(6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondant à un indice de coopération monomère-grappe $\Delta E_2(1,12) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par dimère $\langle E_{HB}^{dim} \rangle = -25(18) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 261(13) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O-H...O) \rangle = 23(16)^\circ$ (23 dimères) correspondant à un indice de coopération dimère-grappe $\Delta E_2(2,11) = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à deux corps monomères $\Delta E_2(1,1) = -48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Énergie moyenne de liaison H par trimère $\langle E_{HB}^{trim} \rangle = -27(45) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec distance moyenne $\langle d(O...O) \rangle = 336(89) \text{ pm}$ et angle moyen $\langle \theta(O...O...O) \rangle = 38(40)^\circ$ (246 trimères) correspondant à un indice d'anti-coopération trimère-grappe $\Delta E_2(3,10) = +60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un indice de coopération à trois corps monomères $\Delta E_3(1,1,1) = -186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les valeurs entre parenthèses donnent les écarts-type par rapport aux moyennes entre crochets.

Cette analyse structurale et énergétique détaillée des différentes grappes d'eau encapsulées dans des nanocapsules de type polyoxométallates nous démontre que sur le plan géométrique la liaison hydrogène apparaît extraordinairement flexible et souple puisque les

distances moyennes O...O sont observées dans la gamme 310...260 pm et que les angles moyens à trois corps varient dans la gamme 4-23° pour les angles H-O...O et 38-116° pour les angles O...O...O. Le point remarquable est que toutes ces distortions assez violentes n'ont finalement que peu d'effet sur l'énergie moyenne d'interaction par liaison hydrogène qui se situe toujours dans la gamme -32...-13 kJ·mol⁻¹, c'est à dire un ordre de grandeur au-dessus de l'énergie ambiante d'agitation thermique. Ce point est bien évidemment capital et permet de comprendre pour quelle raison cette liaison hydrogène joue un rôle prépondérant sur le plan purement enthalpique pour ce qui concerne l'auto-assemblage des structures biologiques. Cet auto-assemblage spontané de l'eau en grappes au voisinage de macro-ions conduisant à deux types de structures respectivement amorphes où à base de cycles et/ou de cages a aussi des conséquences entropiques claires à l'origine de l'autre grande interaction énergétique de la biologie: l'interaction hydrophobe. Pour ce qui concerne la structure de l'eau liquide, cette étude permet de se faire une idée assez précise de la structure des inhomogénéités détectées très récemment par diffusion des rayons X [18] puisque toutes ces grappes ont un diamètre inférieur ou égal à 1 nm.

Ainsi, le haut de la Figure III.12 montre la distribution en énergie des liaisons hydrogène au sein de chacune des deux structures les plus massives. La grappe à cycle pentagonaux ordonné {H₂O}₁₀₀ se caractérisant par un énergie moyenne de -28(5) kJ·mol⁻¹ contre -17(6) kJ·mol⁻¹ pour la grappe {H₂O}₅₉ à chaînes linéaires désordonnées, la différence de 11 kJ·mol⁻¹ entre ces deux structures est en bon accord avec ce qui est mesuré par spectroscopie Raman [9] ou infrarouge [10]. La Figure III.12 compare aussi les distances oxygène...oxygène observées dans la grappe {H₂O}₁₀₀ et celles observées dans la glace hexagonale, tandis que la structure de la grappe {H₂O}₅₉ est comparée à la structure de la glace II. L'absence de pic à 3,5 Å à gauche de la figure et sa présence à droite permet de comprendre aisément pourquoi les fonctions de distribution radiale mesurées par diffraction des rayons X peuvent être analysées selon un mélange de phases possédant soit la structure de la glace Ih, soit la structure de la glace II [6]. En fait ces deux phases n'ont pas besoin d'exister physiquement et peuvent être simplement remplacées par des grappes structurées à l'échelle du nanomètre. On notera aussi que la somme des densités de ces deux clusters donne une densité de 1,05 g·cm⁻³, très proche de la densité de l'eau liquide suggérant que cette dernière pourrait être formée par une percolation de la structure pentagonale rigide mais poreuse par la structure linéaire plus flexible. L'eau liquide serait dans ce cas un self-clathrate, à l'image de certains polymorphes de la glace. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que la grappe {H₂O}₁₀₀ possède une structure en oignon à trois couches, le coeur

central étant formé d'un cluster $\{H_2O\}_{20}$ en forme de dodécaèdre pentagonal très similaire à celui rencontré dans les hydrates de méthane [27] ou dans d'autres clathrates. La figure III.13 montre enfin que la distribution angulaire de ces deux clusters est tout à fait compatible avec celle mesurée par RMN 1H [28].

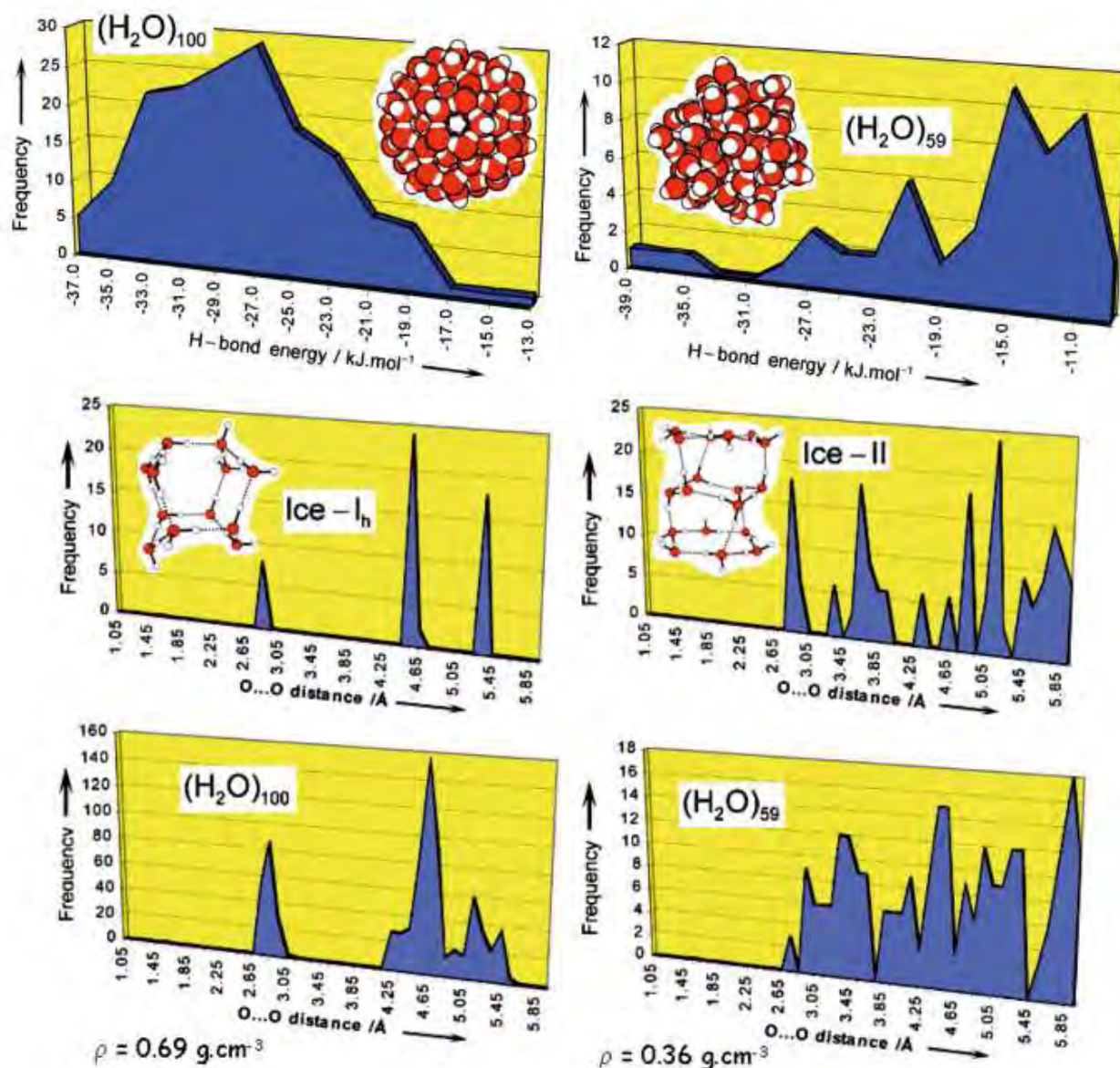


Figure III.12: Analyse énergétique (haut) et structurale (bas) de deux clusters isolées dans des nanocapsules icosaédriques de type polyoxomolybdates.

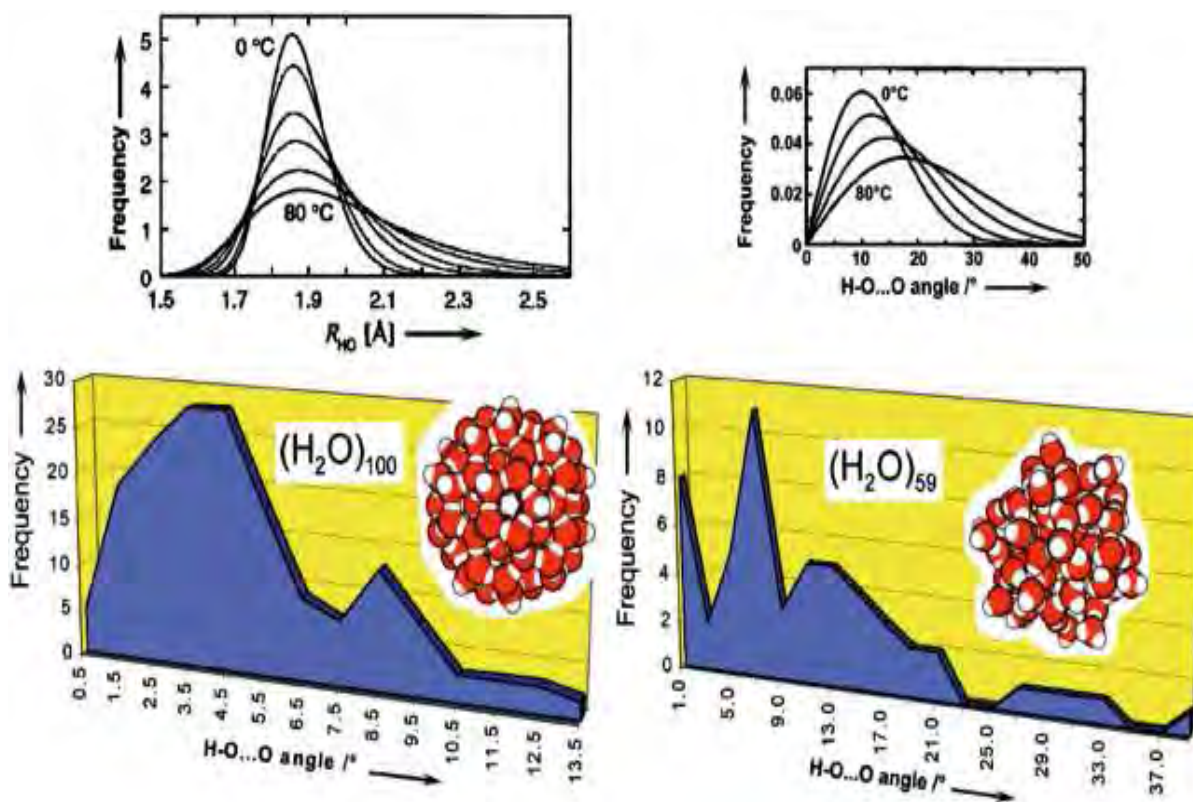


Figure III.13: Distribution angulaire des liaisons hydrogène mesurée par RMN ^1H [28] (en haut à droite) et observées à l'aide des deux clusters $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$ et $\{\text{H}_2\text{O}\}_{59}$ de la figure III.12.

Bien évidemment, on peut se poser la question de savoir dans quelle mesure le fait d'encapsuler l'eau dans une cage de type polyoxométallate n'influe pas sur la structure de la grappe d'eau centrale. A l'appui d'un très faible effet de la cage métallique sur la structure de la grappe centrale, il suffit de constater que la structure de la grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$ a pu être mise en évidence au sein d'une grappe d'eau beaucoup plus grosse $\{\text{H}_2\text{O}\}_{280}$ (oignon à quatre couches concentriques au lieu de trois) prévu par modélisation moléculaire et où il n'y a absolument aucun confinement [29]. D'autre part la cavité interne de toutes ces capsules est toujours tapissée de 72 molécules d'eau qui simulent donc un environnement aqueux avec des zones hydrophiles ou hydrophobes selon la nature du ligand assembleur X. Dans le cas de la grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{100}$ les 30 ligands assembleurs se répartissent 10 ligands sulfate (hydrophiles) et 20 ligands hypophosphite (neutres) tandis que pour la grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_{59}$ il s'agit de 30 ligands formates peu hydrophobes. La partie molybdène est donc fortement écrantée et ne doit jouer qu'un rôle négligeable dans la structuration de l'eau à l'intérieur de la cavité, et même si l'on a pas exactement un modèle de type « eau dans eau » il semble bien que l'on s'en rapproche au mieux.

III.3 Dynamique de l'eau vue par RMN et diffusion des neutrons

Si les résultats du paragraphe III.2 nous semblent de la plus haute importance pour la compréhension du comportement de l'eau confinée à l'échelle du nanomètre, ils ne fournissent qu'une vision purement statique des structures. Or, parler de l'eau sans aborder le problème de sa dynamique n'a aucun sens. C'est la raison pour laquelle à côté de cette étude structurale statique nous avons cherché en savoir plus sur la dynamique de ces grappes d'eau encapsulées. Deux techniques principales peuvent être employées: la RMN et la diffusion des neutrons. Le problème principal avec les techniques RMN ^1H est qu'en raison d'une dynamique inférieure à la nanoseconde, un seul signal est observé pour toutes les espèces contenant de l'eau. L'information doit dans ces conditions être extraite de l'étude des temps de relaxation couplés à des calculs *ab initio* permettant d'accéder à l'anisotropie du tenseur de déplacement chimique [14][28][30].

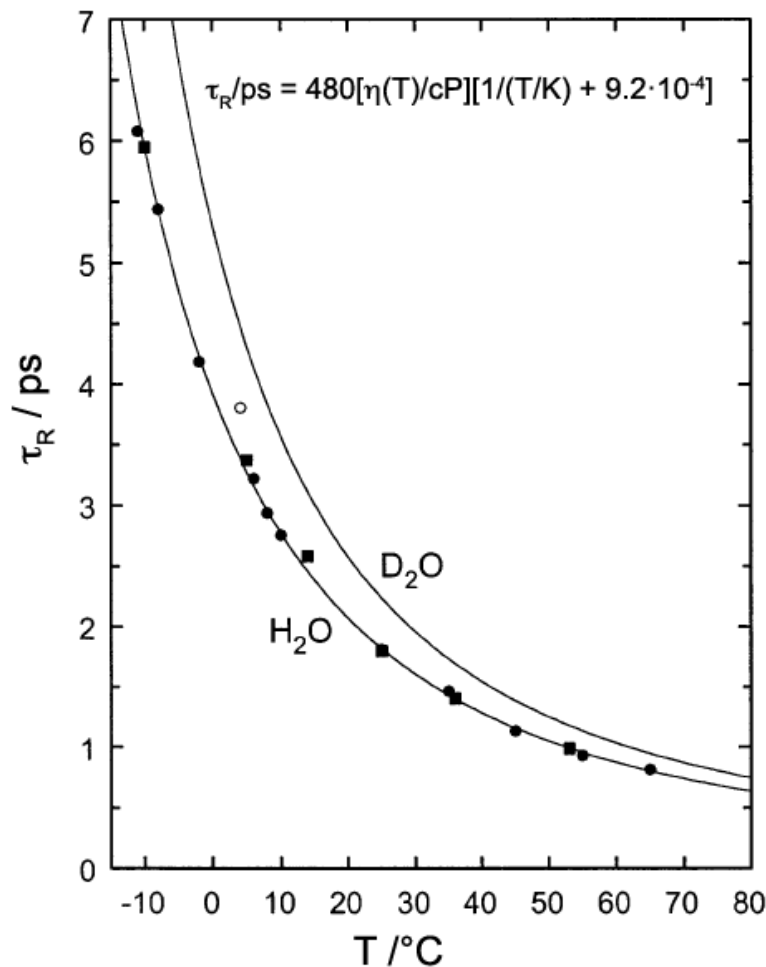


Figure III.14: Variation du temps de corrélation rotationnel des molécules d'eau en fonction de la température mesuré par RMN ^1H . D'après [14].

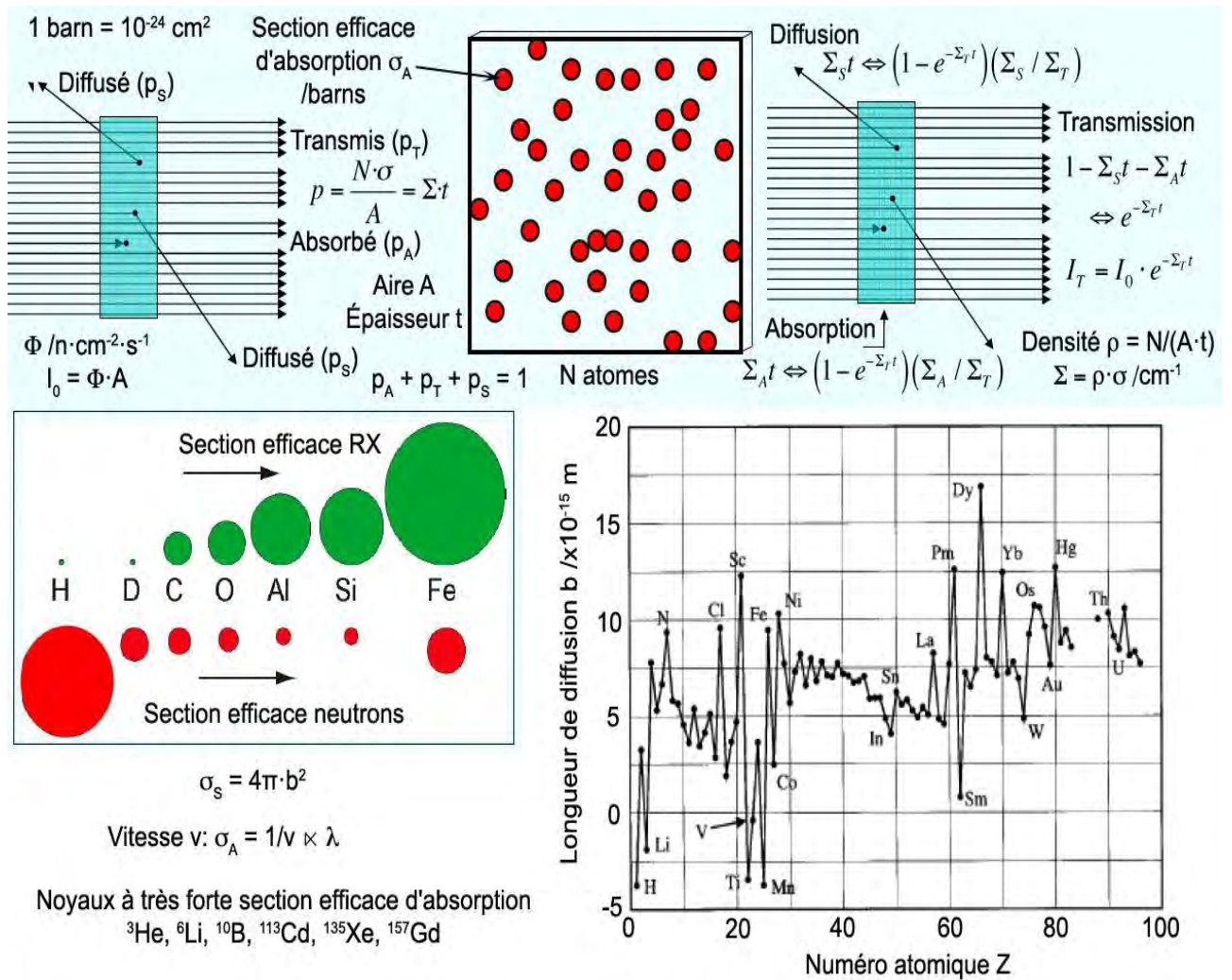


Figure III.15: Lorsqu'un faisceau de neutrons est envoyé sur une substance matérielle ces derniers peuvent être transmis (probabilité p_T), diffusés (probabilité p_D) ou absorbés (probabilité p_A). Chacun de ces trois processus élémentaires se caractérise par une section efficace d'interaction atomique σ (cm²), ou macroscopique Σ (cm⁻¹). Comme les neutrons interagissent uniquement avec les noyaux des atomes, ces sections efficaces dépendent assez peu (à quelques exceptions notables près) du numéro atomique Z. L'énorme avantage des neutrons par rapport aux rayons X tient au fait que l'hydrogène possède une très forte section efficace de diffusion. Les aspects structuraux ou dynamiques des substances fortement hydrogénées comme l'eau ne peuvent donc être étudiés en détail qu'au moyen d'une technique employant des neutrons. Source: CHRNS/NIST.

La Figure III.13 montre ainsi comment il est possible d'obtenir des informations structurales, tandis que la Figure III.14 montre comment varie le temps de corrélation rotationnel des molécules d'eau en fonction de la température. Le temps de réorientation de la molécule d'eau dans le liquide pur à une température de $T = 25^\circ\text{C}$ est ainsi trouvée égale à $1,83 \pm 0,05$ ps [14]. Comme cette rotation de l'eau ne peut se faire qu'en cassant des liaisons hydrogène, ce temps de corrélation peut être identifié à la durée de vie de la liaison hydrogène dans le liquide.

L'autre technique utilise les neutrons comme sonde structurale (diffusion élastique) ou dynamique (diffusion inélastiques). La Figure III.15 rappelle les principes de base mis en jeu dans toute méthode de caractérisation à base de neutrons. Cette figure montre que les neutrons sont particulièrement bien adaptés à l'étude des substances hydrogénées puisque parmi tous les atomes, l'hydrogène est celui qui présente la section efficace de diffusion la plus importante. Les neutrons apparaissent donc très complémentaires des rayons X qui semblent mieux adaptés aux matériaux contenant des atomes à fort numéro atomique.

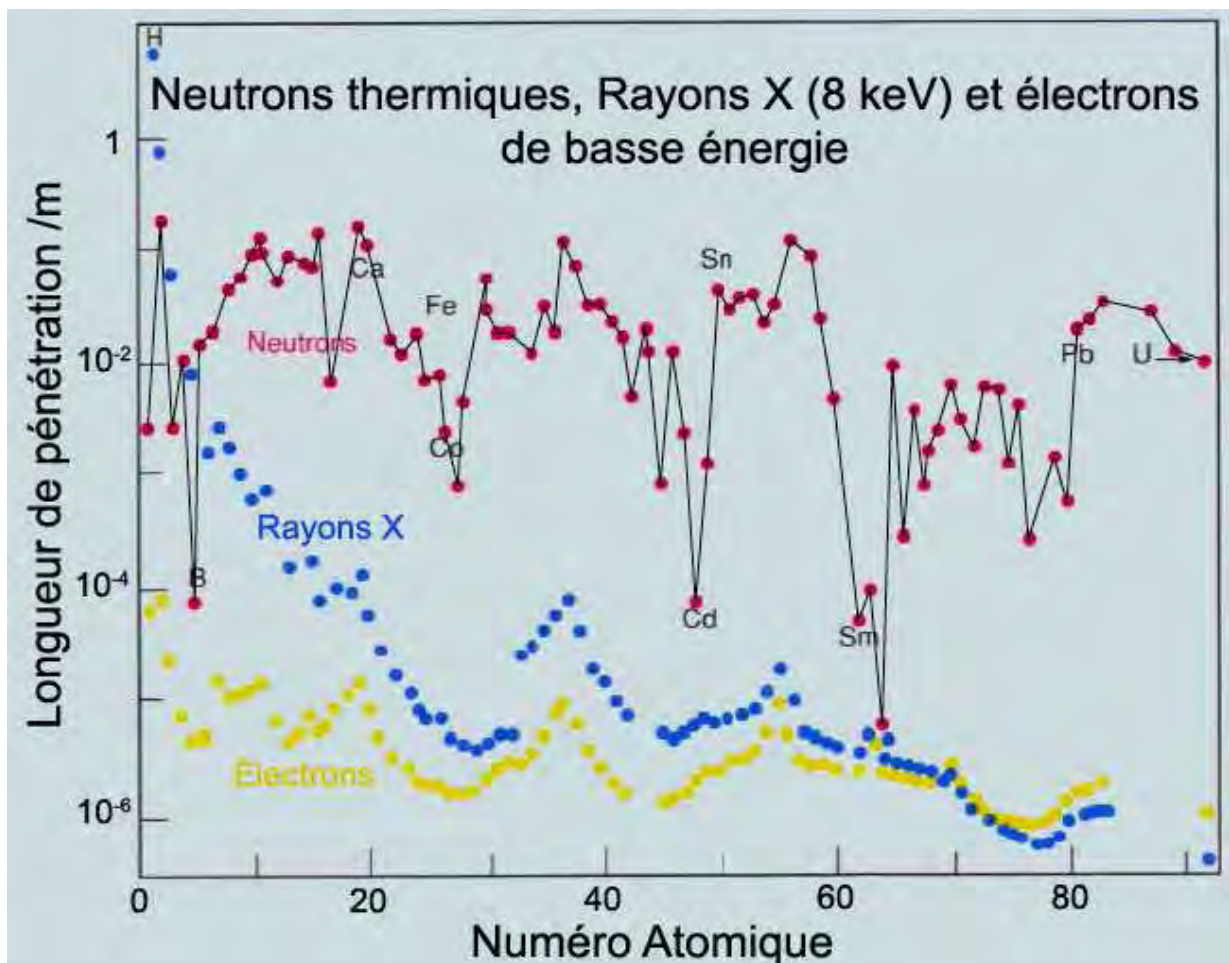


Figure III.16: Longueurs de pénétration pour des rayonnements ionisants (neutrons, rayons X et électrons) en fonction du numéro atomique. On voit que les matériaux contenant des atomes lourds sont relativement transparents aux neutrons alors qu'ils sont fortement opaques pour les rayons X et les électrons. Source: CHRNS/NIST.

Ceci est particulièrement évident lorsque l'on compare la profondeur de pénétration des trois sondes structurales que sont les neutrons, les rayons X et les électrons (Figure III.16). Sur le plan conceptuel, si l'on dispose d'une source monochromatique de neutrons où tous les neutrons ont le même énergie incidente E_i , on distingue deux types d'expériences:

i) Diffraction ou mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ . En effet, les changements de direction subis par les neutrons lors d'une diffusion élastique dépendent principalement des positions atomiques relatives. On peut ainsi savoir comment les atomes s'arrangent les uns par rapport aux autres, et donc accéder à la structure de l'échantillon.

ii) Spectroscopie ou mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion 2θ et de la vitesse du neutron diffusé. Ici les changements de vitesse des neutrons nous informent sur la manière dont les atomes bougent, c'est à dire que l'on accède à la dynamique des mouvements diffusifs ou des oscillations individuelles ou collectives.

Autrement dit, l'analyse des directions prises par les neutrons permet de savoir où se trouvent les atomes, tandis que l'analyse de leur vitesse permet de savoir ce qu'ils font. La Figure III.17 montre les différentes grandeurs qui peuvent être mesurées lors d'une expérience de diffusion élastique ou inélastique des neutrons, à savoir les vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f des neutrons incidents et diffusés donnant accès au vecteur d'onde du transfert $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, les énergies E_i et E_f des neutrons incidents et diffusés donnant accès au transfert d'énergie $\hbar\omega = E_i - E_f$ et l'angle de diffusion 2θ .

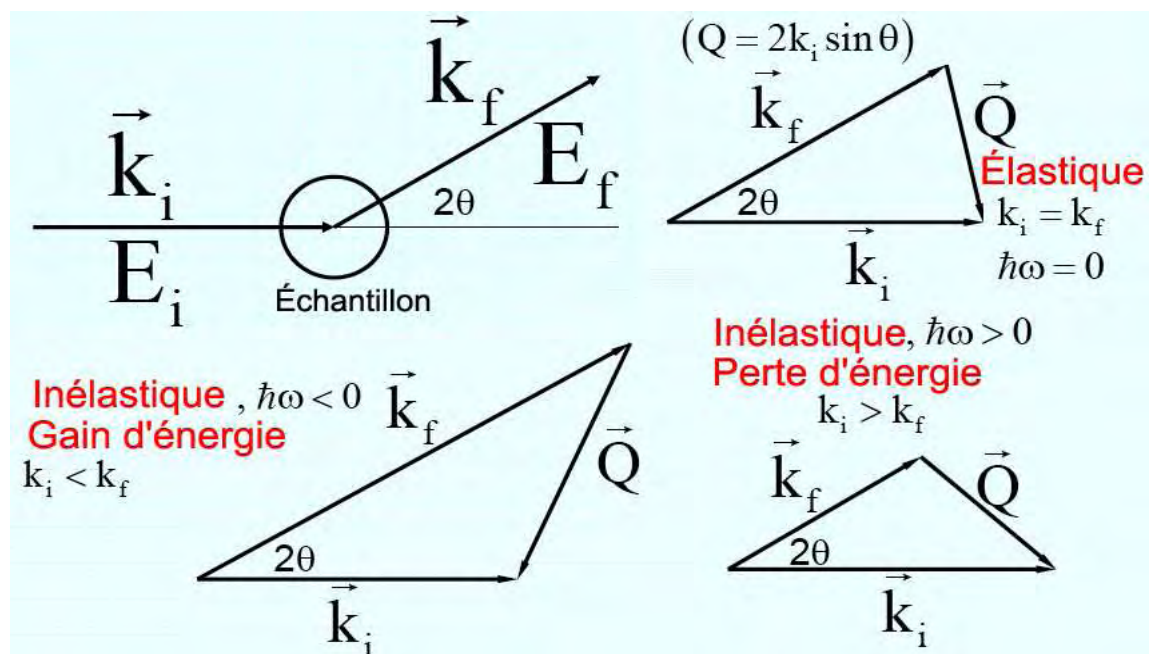


Figure III.17: L'interaction d'un neutron avec un noyau de l'échantillon peut se faire avec changement de direction mais pas de vitesse (diffusion élastique) ou avec changement de direction et de vitesse diffusion inélastique). En cas de choc élastique, il suffit de mesurer le vecteur d'onde incident et l'angle de diffusion 2θ . En cas de diffusion inélastique, il faut mesurer en plus le vecteur d'onde diffusé. Source: CHRNS/NIST.

D'un point de vue pratique, les relations qui lient, vitesse du neutron v , longueur d'onde associée λ et vecteur d'onde k peuvent s'écrire:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi}{k} \Rightarrow \lambda(\text{\AA}) = \frac{4}{v(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})}$$

De même les relations qui lient, vitesse du neutron v , énergie cinétique E , longueur d'onde associée λ et vecteur d'onde k peuvent s'écrire:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{h^2k^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \Rightarrow E(\text{meV}) \approx 2\left[k(\text{\AA}^{-1})\right]^2 \approx \frac{82}{\left[\lambda(\text{\AA})\right]^2}$$

Il découle de ces relations qu'un neutron thermique se déplaçant avec une vitesse $v = 2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, aura une longueur d'onde associée $\lambda \approx 2 \text{ \AA}$ et une énergie cinétique $E \approx 20 \text{ meV}$. On rappelle d'autre part que $1 \text{ meV} = 240 \text{ GHz} = 8,1 \text{ cm}^{-1} = 11,6 \text{ K} = 0,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour une expérience statique où l'on ne mesure que l'angle de diffusion 2θ , l'intensité diffusée dans un angle solide $\Delta\Omega$ par un ensemble de N noyaux identiques pour un flux incident de neutrons Φ peut s'exprimer au moyen de la section efficace différentielle simple $d\sigma/d\Omega$:

$$I_s(E_i, 2\theta) = \Phi \cdot N \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \text{ a } \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_i, 2\theta) = \frac{\sigma_s}{4\pi} \cdot S(Q)$$

où la fonction $S(Q)$ qui s'appelle facteur de structure statique ne dépend que de l'échantillon. Pour une expérience dynamique où l'on mesure aussi la vitesse des neutrons, l'intensité diffusée s'exprime au moyen d'une section efficace différentielle double $d^2\sigma/d\Omega dE_f$:

$$I_s(E_i, 2\theta, E_f) = \Phi \cdot N \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \cdot \Delta\Omega \cdot \Delta E_f \text{ a } \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}(E_i, 2\theta, E_f) = \frac{\sigma}{4\pi\hbar} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S(Q, \omega)$$

où la fonction $S(Q, \omega)$ appelée facteur de structure dynamique ne dépend elle aussi que de l'échantillon.

Les considérations précédentes ne s'appliquent qu'aux neutrons qui interagissent avec un noyau de spin nul. Si un noyau possède un spin $I \neq 0$, les longueurs de diffusion deviennent fonction du spin et le couplage avec le neutron de spin $1/2$ conduit à deux combinaisons, l'une notée b_+ pour la combinaison $I+1/2$ avec un poids statistique $g_+ = (I+1)/(2I+1)$ et l'autre notée b_- pour la combinaison $I-1/2$ avec un poids statistique $g_- = I/(2I+1)$. Dans ces conditions deux contributions dites «cohérente» et «incohérente» apparaissent, ce qui donne pour la section efficace différentielle double:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi\hbar} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S(Q, \omega) + \frac{\sigma_{inc}}{4\pi\hbar} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot S_s(Q, \omega)$$

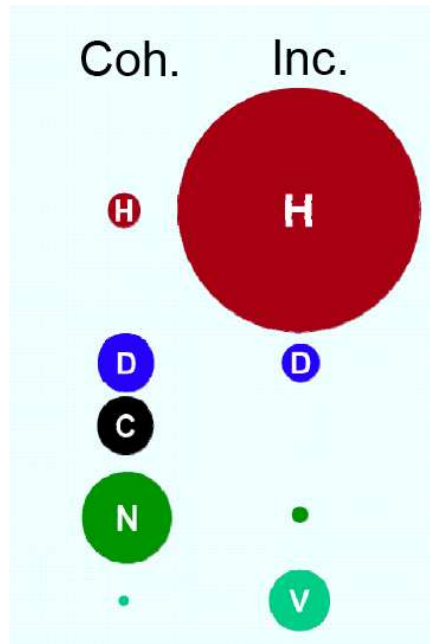


Figure III.18: Section efficace de diffusion cohérente (à gauche) et incohérente (à droite) de quelques isotopes importants rencontrés dans des substances hydrogénées en solution aqueuse (l'oxygène a comme le carbone une section efficace incohérente a peu près nulle).

La partie cohérente de la diffusion correspond à la longueur de diffusion moyenne:

$$\sigma_{coh} = 4\pi(g_+b_+ + g_-b_-)^2$$

à laquelle correspond une fonction de diffusion $S(Q,\omega)$ qui décrit le comportement collectif des particules, tels que les phonons par exemple. La partie incohérente de la diffusion correspond quant à elle à la variance de la distribution des longueurs de diffusion:

$$\sigma_{inc} = 4\pi g_+g_-(b_+ - b_-)^2$$

et donne naissance à la fonction de diffusion $S_S(Q,\omega)$ qui décrit le comportement individuel des particules, comme la diffusion par exemple. Pour la plupart des éléments, c'est la section efficace de diffusion cohérente qui domine, les deux exceptions notables étant l'hydrogène et la vanadium (Figure III.18). Cette distinction entre diffusion cohérente et incohérente sera également nécessaire lorsque plusieurs isotopes d'un même noyau sont présents dans l'échantillon. Chaque isotope ayant une valeur de b qui lui est propre, il y aura une diffusion cohérente correspondant à la longueur de diffusion moyenne $\sigma_{coh} = 4\pi(\bar{b})^2$ et une diffusion incohérente associée à la variance de la distribution des longueurs de diffusion $\sigma_{inc} = 4\pi[\overline{b^2} - (\bar{b})^2]$. La Figure III.19 montre l'importance relative de la diffusion cohérente et incohérente en fonction de l'angle de diffusion ou en fonction du nombre d'onde q . On

constate que les mouvements de petits groupes d'atomes ou des mouvements à très petite échelle qui s'observent à grand q donnent naissance à une diffusion en majeure partie incohérente. En revanche les mouvements collectifs ou qui mettent en jeu un grand nombre d'atomes qui s'observent à petits q donnent naissance à une diffusion en majeure partie cohérente.

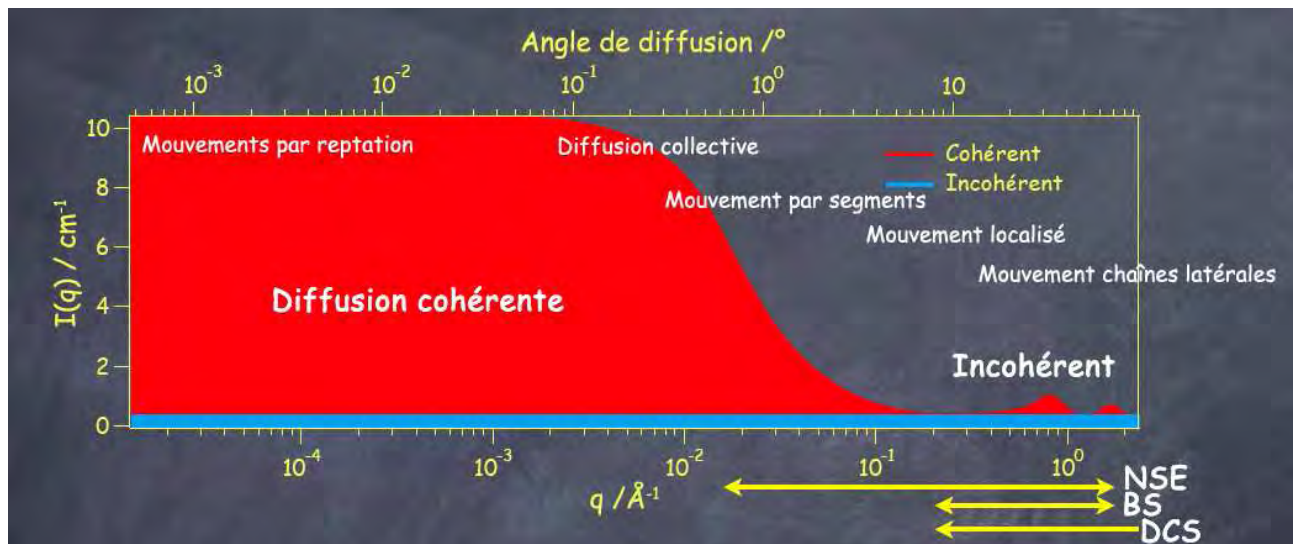


Figure III.19: Diagramme $I(q) = f(q)$ montrant que la diffusion est cohérente aux petits angles ou nombres d'onde et devient plutôt incohérente aux grands angles ou nombres d'onde. On indique aussi les domaines de q explorés par les 3 grandes techniques dites quasi-élastiques qui permettent d'étudier les processus de relaxation. NSE = Neutron Spin Echo, BS = Back-Scattering et DCS = Disk-Chopper Spectrometers (temps de vol). Source: Michihiro Nagao, NIST Center for Neutron Research.

Lorsque l'on s'intéresse à la dynamique d'un système, on distingue généralement deux types de transfert d'énergie qui sont l'excitation d'une part et la relaxation d'autre part. Dans un processus excitatif, les neutrons échangent une quantité finie d'énergie avec un mouvement oscillatoire quantifié localisé (vibration) ou délocalisé (phonons). On parle alors de diffusion inélastique. Si maintenant les neutrons échangent de l'énergie de manière continue pour atteindre un nouvel état d'équilibre on parle de relaxation car l'énergie moyenne du neutron reste la même avant et après diffusion. On parle alors de diffusion quasi-élastique. Ceci est typiquement le cas des modes de relaxation non-propagatifs dans les liquides qui sont donc généralement étudiés au moyen d'une expérience de Diffusion Quasi-Élastique des Neutrons (QENS), qui est une diffusion inélastique centrée sur $\omega = 0$ qui se superpose au pic vraiment élastique et éventuellement aux pics inélastiques associés à des excitations impliquant des transferts d'énergie quantifiés (Figure III.20).

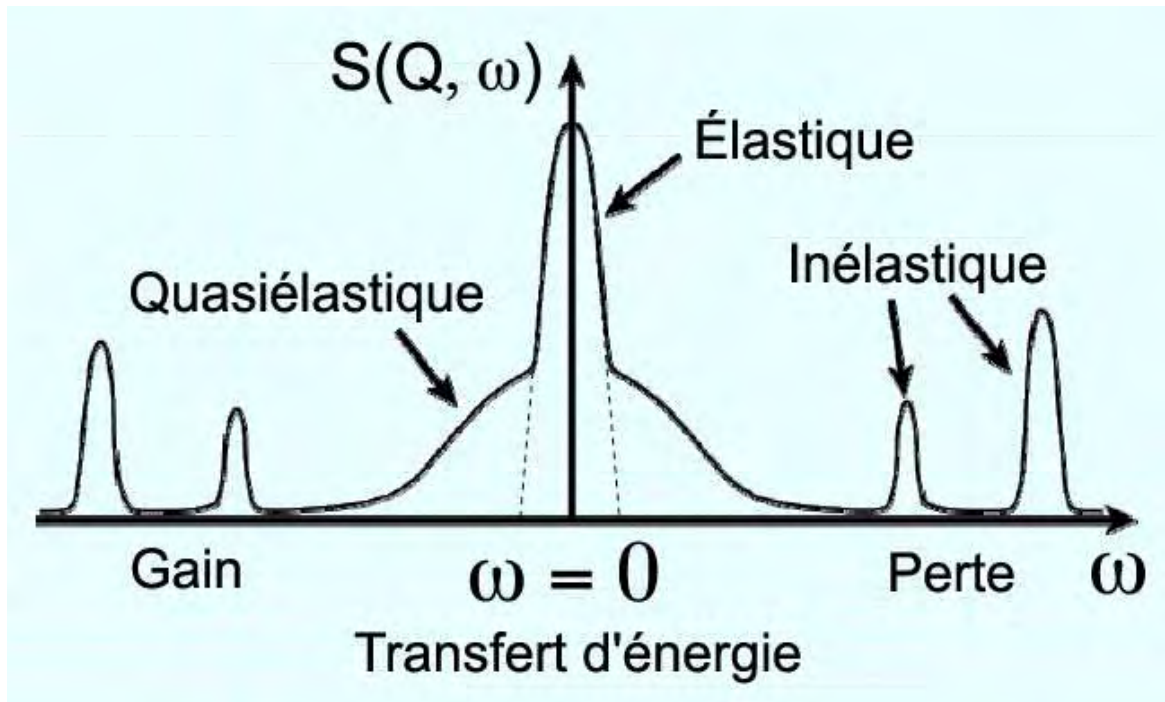


Figure III.20: Diffusion de type quasi-élastique observée lorsqu'un atome diffuse librement par opposition aux modes inélastiques plus localisés associés à la présence d'un réseau.

Pour l'eau liquide H_2O , les principales contributions à la fonction de diffusion $S(Q, \omega)$ sont de type incohérentes et proviennent de l'auto-diffusion des deux atomes d'hydrogène équivalents et de la réorientation de la molécule dans son ensemble. Les expériences ont de fait montré qu'il existait bien deux composantes lorentziennes de largeur différentes dans les spectres QENS de l'eau liquide. Par transformée de Fourier de la fonction de diffusion $S(Q, \omega)$ expérimentale il est possible d'obtenir fonction intermédiaire de diffusion $I(Q, t)$ qui contient toute l'information dynamique:

$$I(Q, t) = \hbar \int S(Q, \omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

La modélisation de cette fonction intermédiaire de diffusion se fait en la décomposant en un produit de trois facteurs correspondant aux mouvements de vibrations $V(Q)$, de rotation $R(Q, t)$ et de translation $T(Q, t)$.

Le facteur $V(Q) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle / 3)$ où $\langle u^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen du diffuseur est de type Debye-Waller et mesure la délocalisation du proton due aux vibrations. L'expérience montre que ce terme ne dépend pas de la température et se caractérise par une valeur $\langle u^2 \rangle^{1/2} = 0,484 \text{ \AA}$ relativement élevée [31]. Si l'on interprète cette valeur comme un mouvement latéral du proton par rapport à l'axe de la liaison hydrogène, ceci correspond à une ouverture angulaire maximale de l'ordre de $\pm 15^\circ$

Pour un processus de diffusion rotationnel, le second facteur $R(Q, t)$ s'exprime selon [31]:

$$R(Q,t) = j_0^2(Qa) + 3j_1^2(Qa) \cdot \exp\left(-\frac{t}{3\tau_1}\right) + 3j_2^2(Qa) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$

où a est le rayon de rotation pris égal à 0,98 Å correspondant à la distance O-H dans la molécule d'eau, τ_1 est le temps de relaxation associé à la rotation de la molécule d'eau et $j_n(x)$ sont les fonctions de Bessel sphériques. Les mesures ont montré que ce type de mouvement était thermiquement activé et suivait une loi d'Arrhénius:

$$\tau_1 = \tau_1^0 \cdot \exp(E_a / k_B T)$$

avec $\tau_1^0 = 0,0485$ ps et $E_a = 7,74$ kJ·mol⁻¹, correspondant à $\tau_1 = 1,08$ ps à $T = 300$ K. Ce temps est typiquement de l'ordre de grandeur de la durée de vie d'une liaison hydrogène.

Enfin, le mouvement de translation de la molécule d'eau est supposé suivre un processus de diffusion par sauts aléatoire entraînant que:

$$T(Q,t) = \exp[-\Gamma_s(Q) \cdot t], \quad \Gamma_s(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2 \tau_0}$$

où τ_0 est un temps de résidence et D est la constante de diffusion translationnelle telle que $6D\tau_0 = \langle \ell^2 \rangle$, où $\langle \ell^2 \rangle$ est la longueur de saut quadratique moyenne. Le Tableau III.2 montre que le temps de résidence τ_0 augmente très vite lorsque la température diminue, cette variation n'obéissant pas à l'équation d'Arrhénius. La longueur de saut quadratique moyenne $L = \langle \ell^2 \rangle^{1/2}$ augmente également lorsque la température diminue, et correspond à $T = -10^\circ\text{C}$ à la distance H...H attendue pour un angle H...O...H égal à 110° .

T /°C	τ_0 /ps	L /Å
20	1,25	1,29
12	1,66	1,25
5	2,33	1,32
-5	4,66	1,54
-10	6,47	1,65
-12	7,63	1,70
-15	8,90	1,73
-17	10,80	1,80
-20	22,7	2,39

Tableau III.2: Temps de résidence τ_0 et moyenne quadratique de longueur de saut L en fonction de la température pour l'eau H₂O liquide. D'après [31].

On peut donc conclure de tout ceci que ce sont des mouvements de libration de large amplitude qui sont responsables de la rupture des liaisons hydrogène. Lorsqu'une seule liaison se trouve brisée, une réorientation moléculaire devient possible, ce qui est détecté expérimentalement par une rotation de la molécule sur elle-même avec un temps de relaxation

τ_1 de l'ordre de la picoseconde à température ambiante. La diffusion moléculaire ne peut quant à elle se produire que lorsque plusieurs liaisons hydrogène sont brisées simultanément. Comme le nombre de liaisons hydrogènes linéaires augmente lorsque la température diminue, ce second mouvement dépend très fortement de la température avec un temps de résidence compris entre 1 et 30 ps. On remarque aussi que les deux temps de rotation τ_1 et de translation τ_0 sont du même ordre de grandeur à température ambiante, impliquant qu'il existe très probablement une certaine forme de couplage entre ces deux phénomènes. La nature exacte de ce couplage reste un sujet extrêmement débattu dans la physique de l'eau liquide.

III.4 Dynamique de l'eau dans les nanocapsules à base de polyoxomolybdates

Si l'étude de la dynamique de l'eau liquide reste un sujet passionnant, l'étude de la dynamique de l'eau spatialement confinée semble encore plus passionnante puisqu'il semble que l'eau au contact de la matière biologique se comporte de manière assez différente de l'eau liquide. Nous avons donc cherché à caractériser les nanocapsules Mo_{132} -ACET tant sur le plan statique que dynamique.

III.4.1 Étude SANS

Un premier type d'expérience a donc eu pour but de vérifier par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) que les nanocapsules caractérisées à l'état cristallin, ne se détruisaient pas lors de la mise en solution. De manière pratique les expériences ont été réalisées sur l'instrument PAXE du laboratoire Léon Brillouin (LLB) de Saclay en collaboration avec José Teixeira, responsable de l'appareillage (Figure III.21).

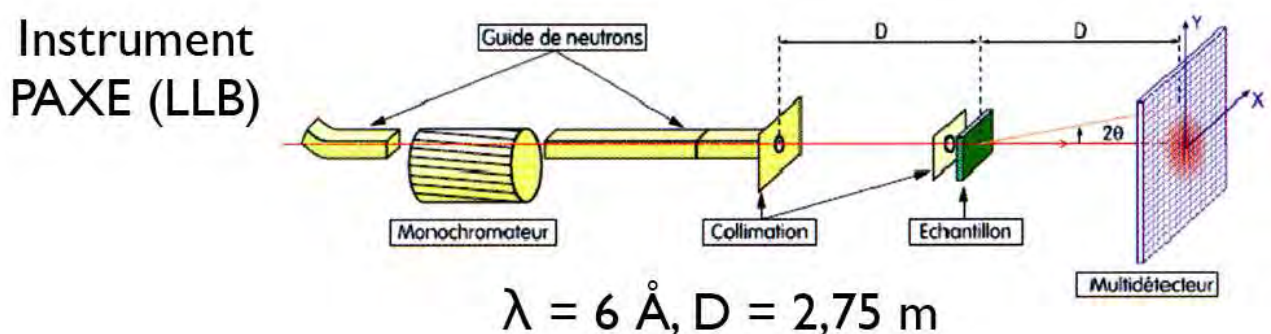


Figure III.21: Conditions expérimentales pour l'acquisition des données SANS sur les nanocapsules Mo_{132} -ACET en solution dans D_2O ou $dms\text{-}d_6$.

Compte tenu du fait que ces nanocapsules sont fortement chargées, seulement deux solvants D_2O et $dms\text{-}d_6$ ont pu être utilisés afin d'avoir une bonne solubilité. La meilleure

solubilité a été obtenue dans D₂O mais malheureusement, les 20 pores étant ouverts, il peut y avoir échange rapide entre l'eau H₂O piégée à l'intérieur de la nanocapsule et l'eau D₂O du solvant. Les mesures dans ce solvant ont donc donné une intensité I(Q) pratiquement constante avec très peu de structure. Pour comprendre ce résultat décevant, rappelons que dans une expérience SANS l'intensité diffusée peut s'écrire en fonction du vecteur d'onde $Q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin \theta$ comme:

$$I(Q) / \text{cm}^{-1} = \left[\frac{N}{V} / \text{cm}^{-3} \right] \cdot \left[\Delta\rho_b / \text{cm}^{-2} \right]^2 \cdot \left[V_0 / \text{cm}^3 \right]^2 \cdot P(Q) \cdot S(Q)$$

où N est le nombre d'objets en solution de volume V₀, V est le volume total de l'échantillon mesuré, Δρ_b est la différence entre les densités effectives de longueur de diffusion de la particule et du solvant (contraste), P(Q) le facteur de forme de l'objet et S(Q) le facteur de structure interparticulaire qui tend vers 1 lorsque la concentration en soluté tend vers zéro. La Figure III.22 montre la forme générale de la fonction P(Q) et qu'il est ainsi possible d'accéder au rayon de gyration R_g, à la forme (sphères, cylindres, plaquettes, pelotes, etc...) ainsi qu'à la rugosité de la surface de l'objet dissous suivant la zone de Q considérée. La gamme de Q typiquement explorée en SANS va de 0,01 nm⁻¹ à 1 0,01 nm⁻¹.

De manière pratique on cherche à maximiser N (concentration) et Δρ_b (contraste) afin de pouvoir extraire P(Q) et S(Q) avec le meilleur rapport signal/bruit. L'originalité du SANS réside dans le facteur de contraste qui peut être calculé moyennant la connaissance de la composition chimique du soluté et la densité effective de longueur de diffusion du solvant ρ_s:

$$\Delta\rho_b = \frac{1}{V_0} \sum_i b_i - \rho_s$$

où les b_i sont les longueurs de diffusion cohérentes atomiques qui valent -3,74 fm pour l'hydrogène et 6,674 fm pour le deutérium. On voit donc que par le biais d'une deutération sélective du soluté et/ou du solvant, il est possible de faire varier très fortement, voire même d'annuler, l'intensité diffusée puisque b(H) et b(D) sont de signes opposés. Le problème est que pour Mo₁₃₂-ACET en solution dans D₂O le solvant est capable de pénétrer à l'intérieur de l'objet réduisant fortement le contraste Δρ_b et aboutissant donc à une intensité diffusée très faible.

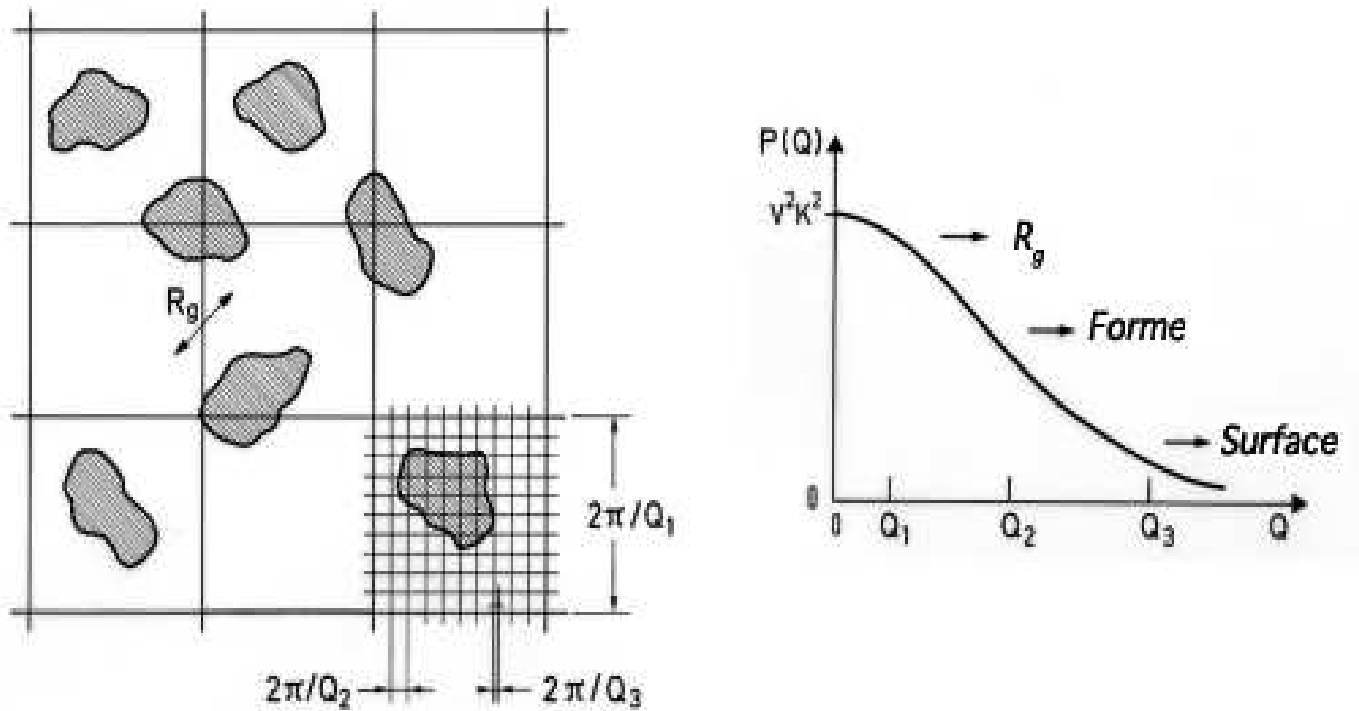


Figure III.22: La technique SANS appliquée à un ensemble d'objets suffisamment dilués permet de mesurer le facteur de forme $P(Q)$ d'un objet dissous et d'accéder ainsi à son rayon de gyration, à sa forme ainsi qu'à sa rugosité de surface selon la gamme de Q explorée. Source: LLB, J. Teixeira.

Le DMSO-d₆ étant incapable de pénétrer à l'intérieur de la nanocapsule, on récupère dans ce cas un meilleur contraste que dans l'eau lourde. Malheureusement la solubilité est aussi plus faible. Toutefois le contraste intervenant au carré, il a été possible d'obtenir des mesures exploitables. La Figure III.23 montre ainsi le résultat obtenu sur PAXE pour une nanocapsule Mo₁₃₂-ACET en solution dans le DMSO-d₆ à une concentration de 2,6 mM. Contrairement à la Figure III.21, on observe un facteur de structure $S(Q)$ qui se superpose au facteur de forme $P(Q)$ et qui empêche donc de mesurer le rayon de gyration et la masse molaire des nanocapsules. Ceci indique que les nanocapsules ne sont pas indépendantes en solution et se trouvent constamment à une distance moyenne de l'ordre de 80 Å donnée par l'inverse de la valeur de Q correspondant au maximum de la courbe $I(Q) = f(Q)$. On notera que cette distance est inférieure d'un ordre de grandeur à la distance moyenne attendue (860 Å) pour une concentration de 2,6 mM. Cette observation est en bonne cohérence avec des mesures similaires réalisées par SAXS sur ces mêmes nanocapsules dans des mélanges eau/acétone et qui ont montré que ces polyanions pouvaient s'auto-assembler en solution sous la forme de micelles [32].

En raison de cette agrégation micellaire, seule la partie grands Q de la courbe $I(Q) = f(Q)$ a pu être exploitée. Pour cela nous avons employé un modèle de sphères monodisperses dont le facteur de forme théorique est donné par:

$$\frac{P(Q)}{K^2V^2} = \left[3 \frac{\sin(QR) - QR \cdot \cos(QR)}{(QR)^3} \right]^2$$

et où l'on a fait varier la valeur de R de manière à reproduire au mieux la décroissance de l'intensité aux grandes valeurs de Q. Le meilleur fit a été obtenu pour $R = 19 \text{ \AA}$, valeur en accord raisonnable avec le rayon cristallographique calculé $R_c = 15 \text{ \AA}$ pour une nanocapsule non solvatée et avec le rayon hydrodynamique $R_h = 14,5 \text{ \AA}$ mesuré par SAXS [32] ou $R_h = 17,1 \text{ \AA}$ mesuré par RMN ^1H DOSY [33].

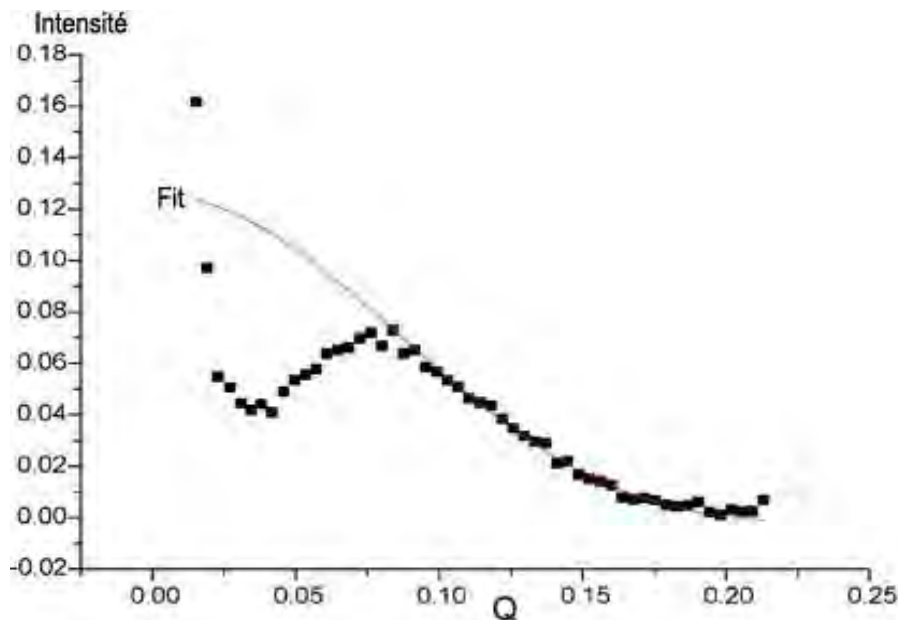


Figure III.23: Mesure SANS sur une nanocapsule $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ en solution dans le dmsou-d_6 à une concentration de 2,6 mM.

III.4.2 Étude NSE

Pour étudier la dynamique de l'eau au sein de nos nanocapsules, nous avons mis en jeu une deuxième technique appelée Neutrons Spin Echo (NSE). La Figure III.24 montre en effet une vue d'ensemble des techniques de diffusion inélastique disponibles en fonction des échelles de taille et de temps à explorer. On voit que les neutrons sont particulièrement adaptés aux phénomènes impliquant des objets dont la taille est comprise entre 0,1 et 100 nm et qui sont animés d'un mouvement impliquant des temps compris entre 100 ns et 10 fs. Ce

diagramme nous indique que compte tenu de la taille des nanocapsules à base de POMs qui est de l'ordre de quelques nanomètres, nous pouvons utiliser soit les techniques de temps de vol pour des temps inférieurs à 10 ns, soit la technique d'échos de spins (NSE) pour les temps supérieurs à 10 ns. Cherchant plutôt à mettre en évidence un ralentissement notable de la dynamique via le confinement nous avons donc opté pour la technique des échos de spin qui présente l'avantage de pouvoir balayer une très large gamme de temps allant de la dizaine de picosecondes à la centaine de nanoseconde. Le problème lié à l'exploration des mouvements lents est qu'il faut disposer d'une très bonne résolution en énergie en raison de la relation d'incertitude $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar / 2$. Or avoir une meilleure résolution signifie perdre en intensité (voir Figure III.25), d'où le développement d'une technique à base d'échos de spin permettant de garder une bonne intensité sans perte de résolution. Contrairement aux techniques classiques qui mesurent à la fois le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde diffusé, l'idée de base due au physicien allemand F. Mezei est d'utiliser la polarisation du spin du neutron pour encoder la différence entre ces deux vecteurs.

En effet, lorsqu'un neutron de spin 1/2 et de rapport gyromagnétique $\gamma = 1,18325 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est placé dans un champ magnétique, il subit un mouvement de précession de Larmor dont la pulsation est ω_L est proportionnelle au champ magnétique appliqué (Figure III.25). Si ce neutron de vitesse v traverse une zone d'épaisseur d où règne un champ magnétique B pendant un temps $t = d/v$ il va subir un déphasage $\varphi = \omega_L \cdot t = \gamma \cdot B \cdot d/v$. Comme la longueur d'onde du neutron $\lambda = h/(mv)$, il en découle que l'angle de phase du neutron encode sa longueur d'onde selon la relation:

$$\varphi(\text{/rad}) = 463,22 \cdot B(\text{/T}) \cdot d(\text{/cm}) \cdot \lambda(\text{/\AA})$$

De manière pratique on compare la précession de Larmor du neutron dans le champ magnétique avant et après diffusion. Juste avant l'échantillon on fait entrer les neutrons de vitesse v dans une première zone de longueur L où règne un champ B magnétique entraînant un déphasage $\varphi_1 = \gamma \cdot B \cdot L/v_1$. Après avoir quitté cette zone, ils traversent l'échantillon où ils sont diffusés de manière inélastique. Certains neutrons entrent alors dans une deuxième zone de même longueur L où règne le même champ magnétique que dans la première zone mais où la direction du champ est inversée. Un neutron ayant une vitesse v_2 et pénétrant cette zone subira un nouveau déphasage $\varphi_2 = -\gamma \cdot B \cdot L/v_2$, entraînant un déphasage total:

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \gamma \cdot B \cdot L \cdot \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

Pour un changement faible de vitesse, on a $v_2 = v_1 + \delta v$, soit:

$$\phi = \frac{\gamma \cdot B \cdot L}{v_1} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + \delta v/v_1} \right) \approx \frac{\gamma \cdot B \cdot L}{v_1} \cdot \left(1 - 1 + \frac{\delta v}{v_1} \right) = \frac{\gamma \cdot B \cdot L}{v_1^2} \cdot \delta v$$

D'autre part, l'énergie transférée au cours de cette diffusion peut s'écrire:

$$\Delta E = \hbar \omega = \frac{m}{2} \cdot (v_2^2 - v_1^2) = \frac{m}{2} \cdot [(v_1 + \delta v)^2 - v_1^2] \approx \frac{m}{2} \cdot (v_1^2 + 2v_1 \cdot \delta v - v_1^2) = mv_1 \cdot \delta v$$

L'angle de déphasage peut donc s'écrire comme une fonction d'un temps caractéristique de l'appareillage τ_{NSE} :

$$\phi = \frac{\gamma B \cdot L}{v_1^2} \cdot \frac{\hbar \omega}{mv_1} = \frac{\gamma B \cdot L}{mv_1^3} \cdot \hbar \omega = \frac{\gamma B \cdot L}{mh^3} \cdot \frac{\hbar m^3 \cdot \lambda^3}{2\pi} \cdot \omega = \omega \cdot \frac{\gamma B \cdot L \cdot m^2 \cdot \lambda^3}{2\pi \hbar^2} = \omega \cdot \tau_{NSE}$$

Dans la variante de l'écho de spin résonant (RNSE), on joue avec l'orientation des spins de manière à ne pas avoir à renverser la direction du champ magnétique (Figure III.26). Partant d'une situation où les neutrons sont polarisés suivant z, on applique une rotation de $\pi/2$ selon y pour amener la polarisation dans le plan (x,y). On laisse alors les spins en précession autour de z sur une distance L, ce qui entraîne un déphasage plus important pour les neutrons les plus lents (en bleu) par rapport aux neutrons les plus rapides (en rouge). Avant d'interagir avec l'échantillon, on fait une rotation de π autour de l'axe x de manière à inverser l'orientation des spins dans le plan (x,y). Après diffusion par l'échantillon on autorise de nouveau la précession des spins autour de z sur la même distance L. Au point d'écho, tous les spins arrivent donc en phase si $\Delta E = 0$. On fait alors une rotation de $\pi/2$ autour de y pour remettre les spins selon z et mesurer la polarisation P. Si le neutron a changé d'énergie au cours de la diffusion, les phases de précession φ_1 et φ_2 seront différentes et l'on aura $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = \omega \cdot \tau_{NSE}$, où τ_{NSE} s'exprime de la même manière que précédemment.

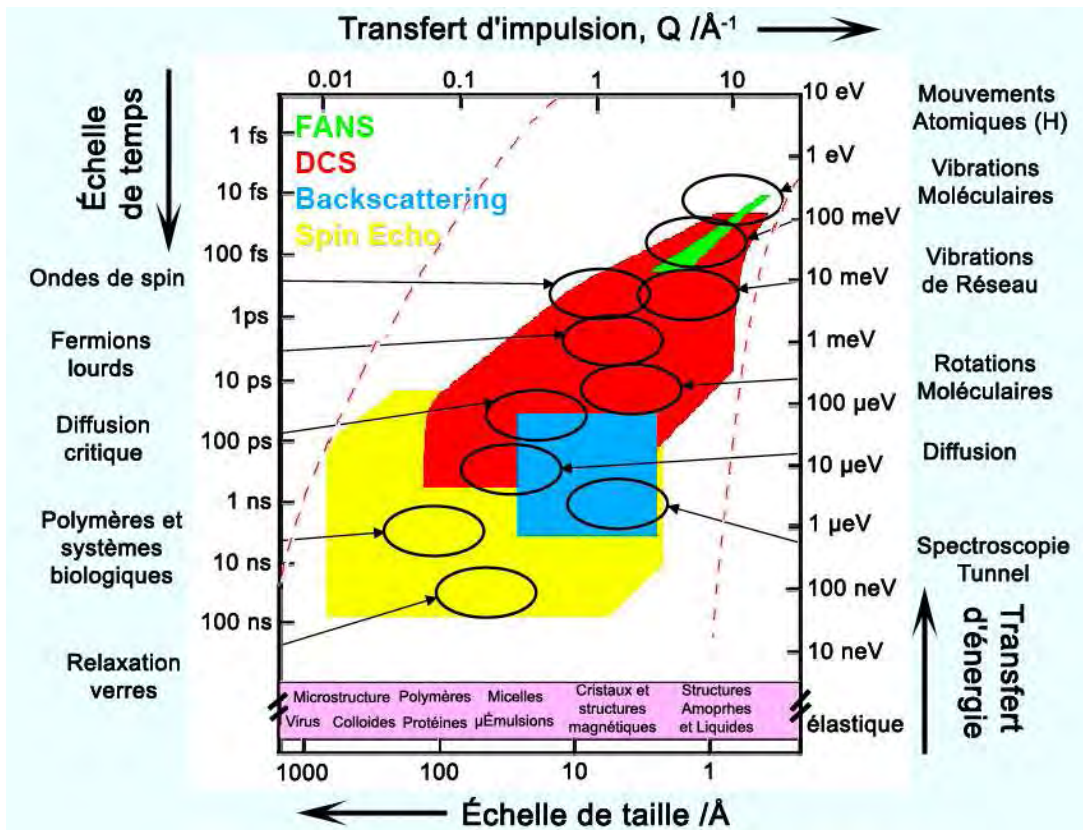


Figure III.24: Types d'appareillages utilisés pour la diffusion des neutrons en fonction de l'échelle de taille ou de vecteur d'onde explorée et de l'échelle de temps ou d'énergie transférée. FANS = Filter-Analyzer Neutron Spectrometers, DCS = Disk-Chopper Spectrometers (temps de vol). On trouve également dans ce diagramme les principaux phénomènes et systèmes étudiés en physique de la matière condensée. Source: Center for High-Resolution Neutron Spectroscopy.

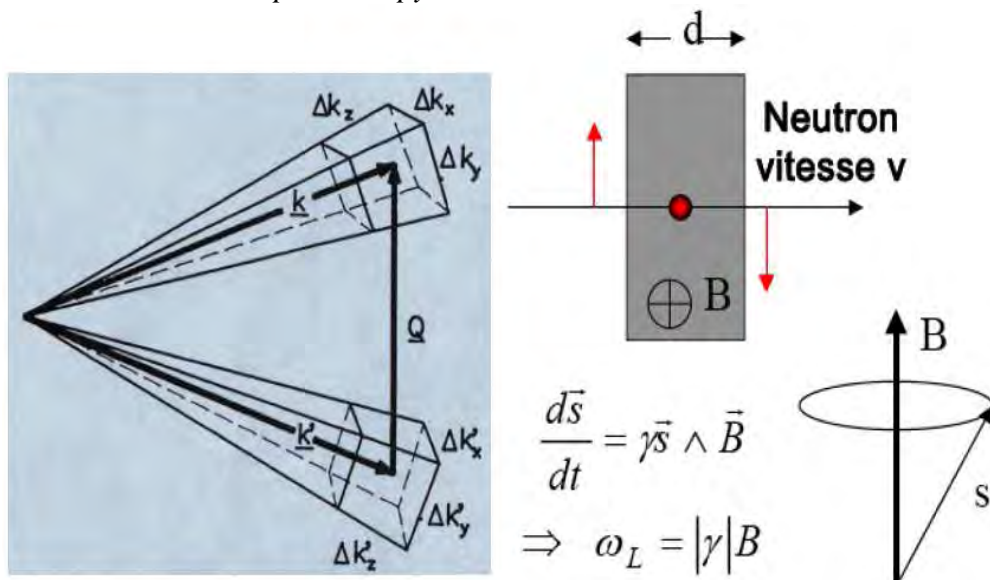


Figure III.25: Dans une expérience neutrons «classique» augmenter la résolution en k (à gauche) entraîne qu'il faut compter dans un volume plus petit, ce qui signifie une baisse d'intensité. La méthode des échos de spin (à droite) a été développée pour augmenter l'intensité sans perte de résolution.

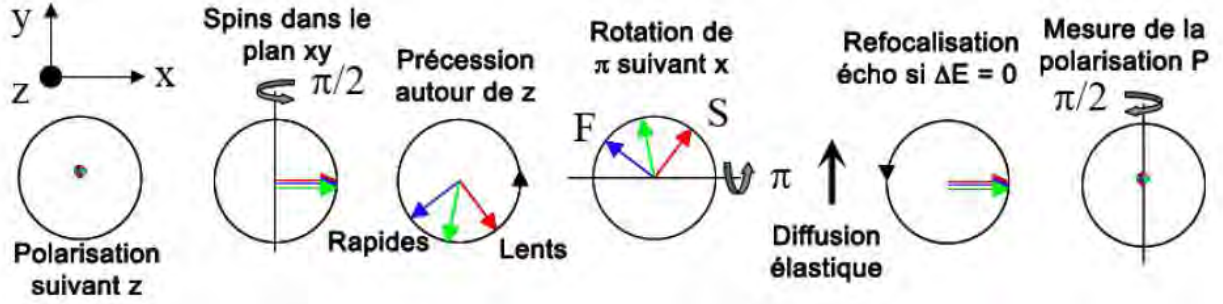


Figure III.26: Technique des échos de spin résonants (RNSE) où au lieu de renverser le champ magnétique on change l'orientation des spins dans le plan (x,y).

Dans tous les cas la polarisation moyenne mesurée $\langle P \rangle$ est proportionnelle à la moyenne $\langle \cos \varphi \rangle$ exprimée sur tous les neutrons transmis:

$$\langle P \rangle = \frac{\iint I(\lambda) \cdot S(\vec{Q}, \omega) \cdot \cos \phi \cdot d\lambda \cdot d\omega}{\iint I(\lambda) \cdot S(\vec{Q}, \omega) \cdot d\lambda \cdot d\omega} \propto \langle S(\vec{Q}, \omega) \cdot \cos \omega \tau \cdot d\omega \rangle = I(\vec{Q}, t)$$

On constate ainsi que contrairement à la technique QENS qui donne accès au facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$, la technique NSE est une mesure directe de la fonction intermédiaire de diffusion et sonde donc la dynamique du système dans le domaine temporel au moyen d'un temps de corrélation correspondant au temps de spin-écho τ_{NSE} qui dépend essentiellement du produit $B \cdot L$ (appareillage) et du cube de la longueur d'onde:

$$\tau_{\text{NSE}} = 1,863 \cdot 10^{-10} \cdot B(\text{T}) \cdot L(\text{m}) \cdot [\lambda(\text{\AA})]^3$$

Par exemple pour $B \cdot L = 1 \text{ T} \cdot \text{m}$, on a $\tau_{\text{NSE}} = 12 \text{ ns}$ pour $\lambda = 4 \text{ \AA}$ et $\tau_{\text{NSE}} = 40 \text{ ns}$ pour $\lambda = 6 \text{ \AA}$. On remarque donc que pour avoir une haute résolution, il faut un τ_{NSE} long ce qui implique une grande longueur d'onde. En pratique la polarisation des neutrons est mesurée au moyen d'un balayage asymétrique autour du point d'écho car on n'utilise pas un faisceau monochromatique (Figure III.27). En effet lorsque le produit $(B \cdot L)_1$ dans la première zone de précession diffère du produit $(B \cdot L)_2$ dans la deuxième zone de précession, l'amplitude d'écho diminue et l'on a donc pour une diffusion élastique:

$$\langle P \rangle = \int I(\lambda) \cdot \cos \left[\frac{\gamma^m}{h} \{ (B \cdot L)_1 - (B \cdot L)_2 \} \lambda \right] \cdot d$$

Comme le point d'écho ne dépend pas de la longueur d'onde, il est possible d'utiliser une large bande de longueur d'onde afin d'augmenter l'intensité du signal.

La Figure III.19 montre enfin que la technique NSE est bien adaptée pour étudier les mouvements de petits groupes d'atomes et qu'il faut donc travailler aux grands nombres d'onde où la diffusion est principalement incohérente. Dans une expérience NSE on choisit

d'observer le système pour plusieurs nombres d'onde et plusieurs températures à l'aide de courbe $I(q, t) = f(\tau_{\text{NSE}})$. S'il n'y pas de mouvement à l'échelle de taille explorée, la polarisation des spins ne change pas et l'intensité mesurée ne dépend pas de τ_{NSE} . Si un seul type de mouvement existe, il se traduit par une chute de la polarisation avec un temps caractéristique qui peut être obtenu via un fit par une mono-exponentielle décroissante. Si plusieurs types de mouvement sont présents la courbe $I(q, t) = f(\tau_{\text{NSE}})$ ne peut plus être modélisée par une seule exponentielle décroissante et l'analyse devient beaucoup plus délicate. Certains préfèrent modéliser avec deux exponentielles décroissantes et d'autres avec des fonctions du type exponentielle étirée appelée aussi fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW):

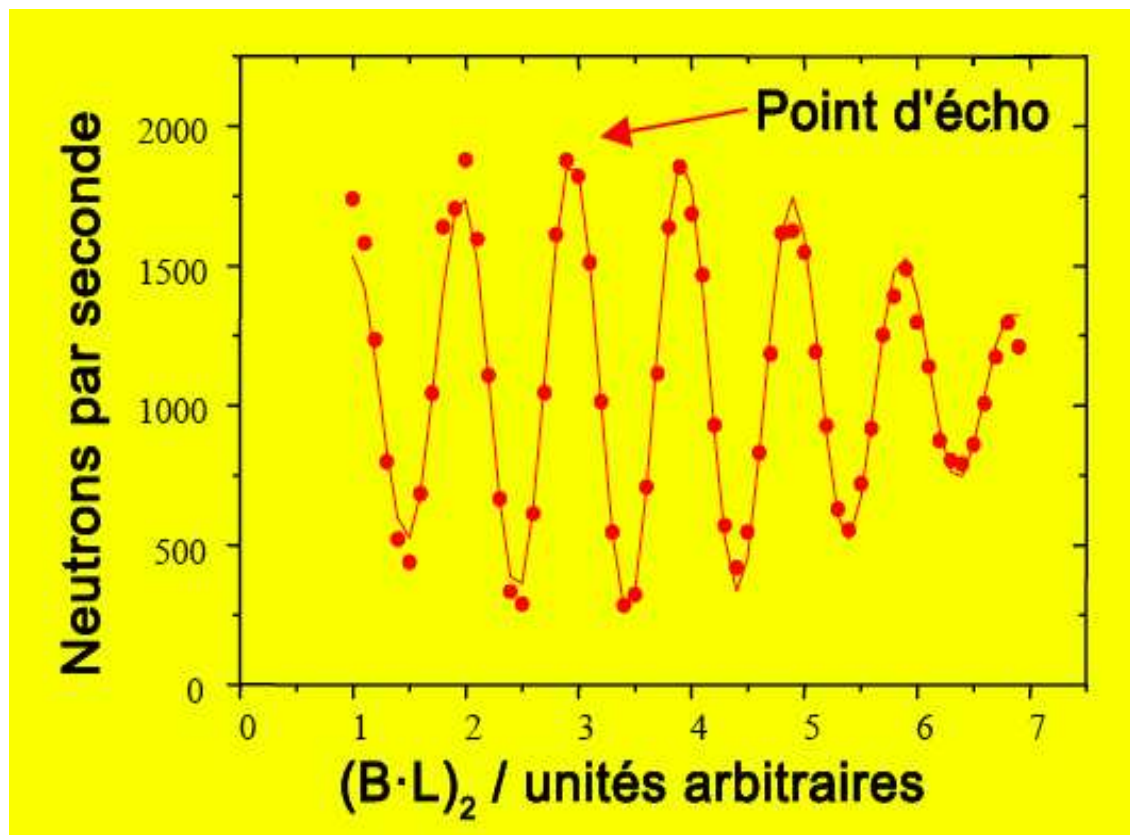


Figure III.27: Mesure d'un écho de spin par balayage asymétrique pour augmenter l'intensité du signal.

$$I(q, t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \Rightarrow \langle \tau \rangle = \int_0^{+\infty} \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right] dt = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

Dans cette expression β est le facteur d'étirement, $\langle \tau \rangle$ est la période moyenne de relaxation et Γ la fonction gamma définie par le relation de récurrence $\Gamma(x+1) = x \cdot \Gamma(x)$. Le problème avec ce type de modèle qui est très employé pour décrire la dynamique de relaxation des systèmes aléatoires est que le sens physique de l'exposant β demeure assez obscur.

La Figure III.27 montre le schéma de l'appareil MUSES du LLB placé sous la responsabilité Stéphane Longeville et qui a été utilisé pour cette étude. Nous avons travaillé avec une longueur d'onde $\lambda = 3,5 \text{ \AA}$ pour un étalement $0,1 < \Delta\lambda/\lambda < 0,15$. Huit points ont été acquis par écho, la mesure de chaque point durant entre 100 et 200 secondes ce qui correspond à environ 1/2 heure par écho. Nous avons exploré la gamme temporelle $1 \text{ ps} < \tau_{\text{NSE}} < 100 \text{ ps}$ au moyen de 24 échos de spin. Quatre valeurs de q ont été explorées: $q = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$; $q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$; $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$, c'est à dire que l'on a sondé la dynamique à une échelle de taille comprise entre 1 et 2 \AA , une gamme bien adaptée aux mouvements des atomes d'hydrogène. Les mesures ont été faites sur des poudres cristallines synthétisées selon le protocole décrit par A. Müller et al [35]. Ces cristaux contenant beaucoup d'eau de cristallisation, le produit a été placé 24h sous vide afin de n'avoir que de l'eau en interaction forte avec les polyoxométalate. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour $q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$ et sont représentés sur la Figure III.28 pour deux températures extrêmes: ambiante et $T = 100\text{K}$. Si l'on considère la courbe bleue qui correspond à la mesure à basse température on observe une décroissance très rapide de la polarisation, ce qui indique la présence d'un mouvement très rapide ($\tau < 1 \text{ ps}$) même à cette très basse température. Après cette chute très rapide, l'intensité ne dépend plus du temps ce qui signifie que sur cette échelle de temps la majorité (environ 85%) des atomes d'hydrogène de l'échantillon sont immobiles.

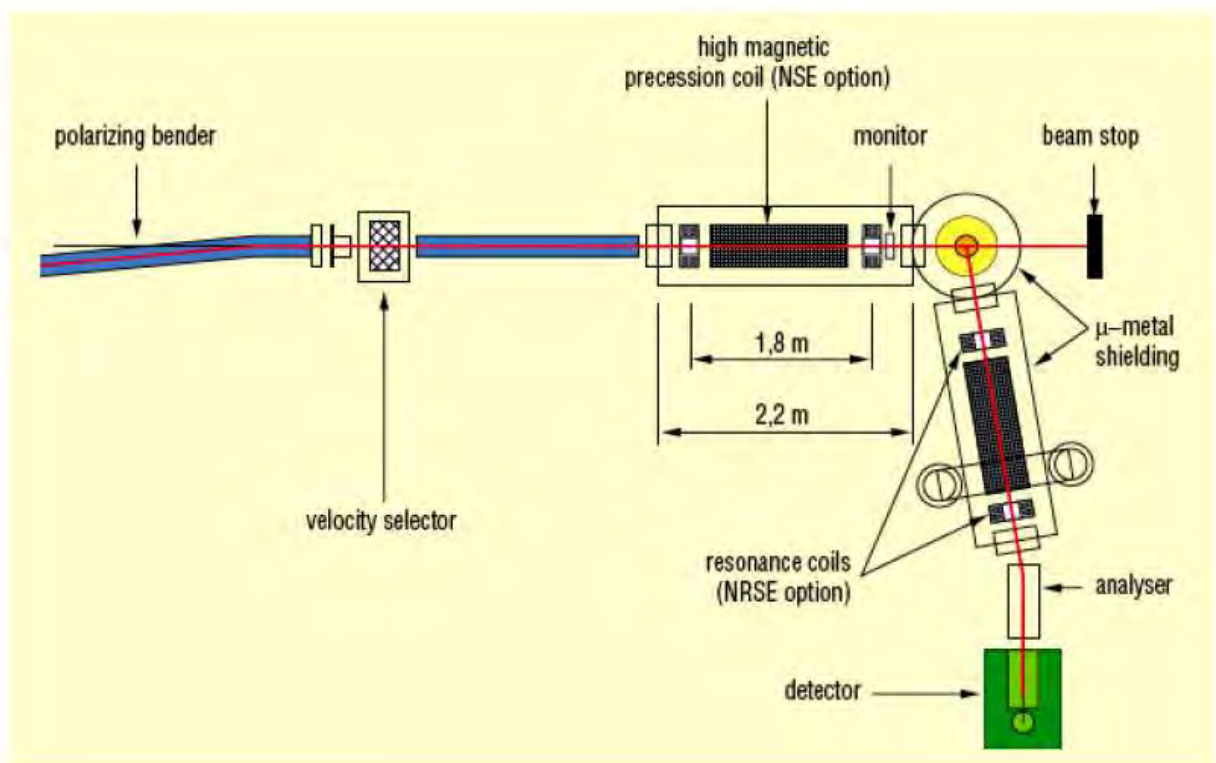


Figure III.27: Le spectromètre MUSES du LLB utilisé pour cette étude.

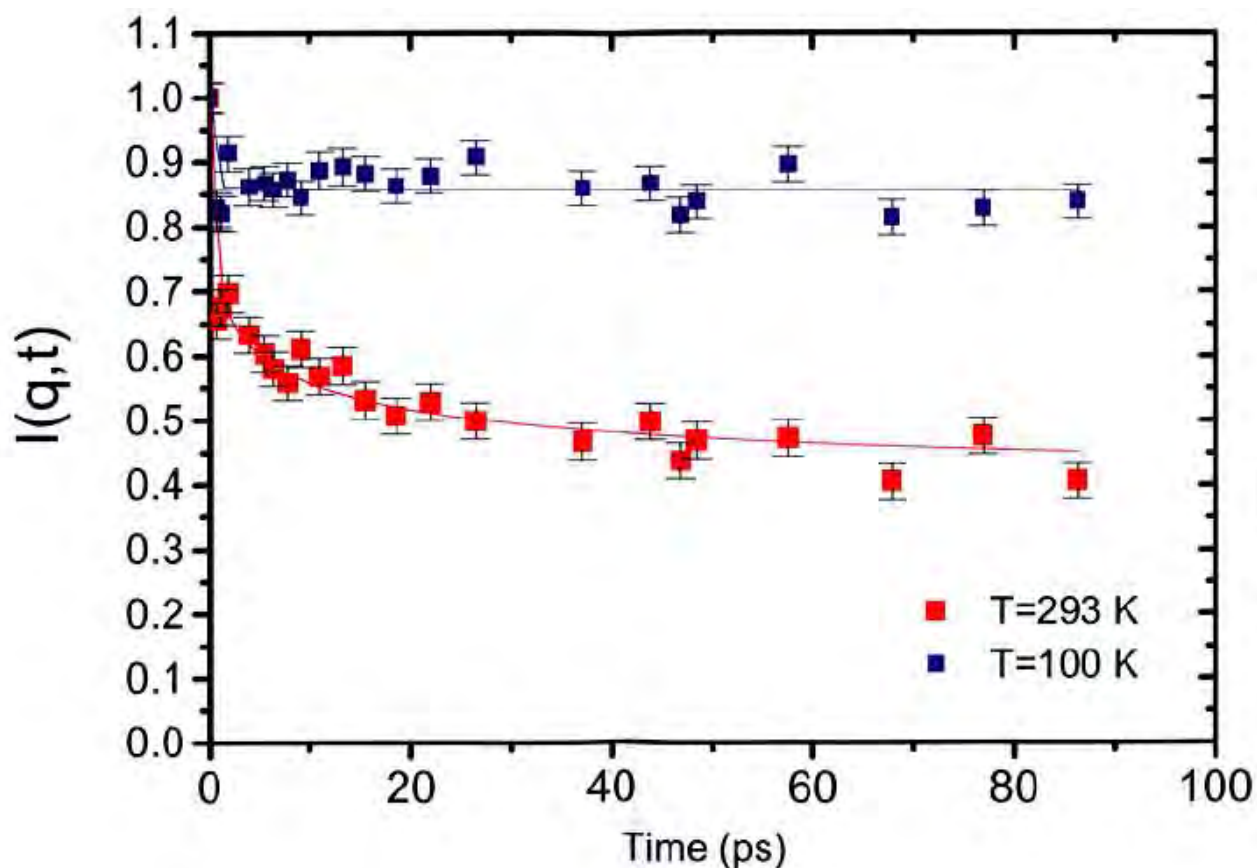


Figure III.28: Évolution de la polarisation de spin en fonction du temps d'écho pour une poudre cristalline de Mo132-ACET à deux températures extrêmes.

En revanche à l'ambiante, on observe la signature d'un deuxième type de mouvement faisant chuter la polarisation des neutrons. La relaxation apparaît complète au delà de 20 ps avec un résidu de 45% des atomes d'hydrogène qui restent immobiles. La modélisation de la décroissance observée pour $\tau < 20$ ps au moyen d'une exponentielle permet d'accéder à un temps de relaxation caractéristique de $\tau \approx 7$ ps pour ce type de mouvement. Afin d'identifier les deux types de mouvement mis en évidence, faisons le bilan des environnements possibles pour les atomes d'hydrogène dans les nanocapsules Mo₁₃₂-ACET. Compte tenu de la structure, on trouve cinq environnements susceptibles de présenter des dynamiques différentes.

Considérons tout d'abord les ions ammonium NH₄⁺ qui sont très probablement en partie responsables du plateau observé à 45% dans la courbe $I(q,t) = f(\tau)$. En effet, une étude QENS de la dynamique d'ions NH₄⁺ engagés dans des liaisons hydrogène ($E_{HB} \approx 1$ kJ·mol⁻¹) avec des groupements phényles dans le composé ammonium tétraphénylborate ont montré que dans la gamme $67K < T < 200K$ où les groupements phényle sont immobiles, il existait un mouvement de rotation thermiquement activé autour de l'axe C₃ du tétraèdre [36]. Si Γ

désigne la largeur de la raie lorentzienne observée en QENS, on a donc $\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ avec $E_a = 3,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Gamma_{\infty} = 1,32 \text{ meV}$, soit en utilisant la relation d'incertitude temps-énergie $\Delta E \cdot \tau \approx \hbar = 0,659 \text{ meV} \cdot \text{ps}$: $\tau(\text{ps}) = 0,5 \cdot \exp[385/T(\text{K})]$. Pour $T < 67\text{K}$, le mouvement se fait par effet tunnel selon deux modes caractérisés par $\Delta E = 26,5$ et $53 \mu\text{eV}$ correspondant à des temps de corrélation $\tau = 25$ et 12 ps respectivement. Pour $T > 200\text{K}$, la réorientation des ions ammonium induit aussi une réorientation des groupements phényl avec un angle de réorientation de $8,4 \pm 2^\circ$ et un temps de corrélation de $22 \pm 8 \text{ ps}$. Compte tenu du fait que l'ion ammonium interagit avec le groupement au moyen de 3 liaisons hydrogène aromatique $\text{N-H}^+ \dots \text{Ph}$ et que l'on $E_a \approx 3x E_{\text{HB}} \approx$ il découle de ceci que le temps de corrélation associé à la rotation de l'ion autour de son axe 3 correspond à la durée de vie de la liaison hydrogène aromatique. Comme de plus $1 \text{ meV} = 8,0655 \text{ cm}^{-1}$, on déduit d'après la valeur du facteur pré-exponentiel Γ_{∞} que la fréquence de libration responsable de cette rotation est de l'ordre 11 cm^{-1} . Bien évidemment ces basses valeurs sont en mettre en regard avec l'extrême faiblesse de la liaison hydrogène aromatique ($E_{\text{HB}} \approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Néanmoins cette étude nous apporte l'information précieuse que la rotation de long de l'axe C_3 d'un ion ammonium dans un régime classique ($T > 70 \text{ K}$) trouve son origine dans un mode de libration autorisant la rupture de la liaison hydrogène avec une énergie d'activation égale au nombre de liaisons hydrogène qu'il faut briser pour passer d'une orientation à une autre. Dans notre cas, nous avons affaire à des liaisons $\text{N-H}^+ \dots \text{O}=\text{Mo}$, et on a pu montrer que l'énergie de liaison associée à ce type de pont hydrogène était de $-45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une distance $\text{N} \dots \text{O}$ de 257 pm et $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une distance $\text{N} \dots \text{O}$ de 280 pm [37]. La constante de force k associée à ce type de liaison peut être estimée en supposant que le potentiel est de type Lennard-Jones, ce qui conduit à $k = 72 \cdot \varepsilon_0 / r_0$ (Figure III.29) avec ε_0 énergie de liaison et r_0 distance d'équilibre. Considérant la liaison la plus faible (et donc la plus longue), on a $\varepsilon_0 = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $r_0 = 280 \text{ pm}$, soit $k = 72 \times 20 \cdot 10^3 / (280^2 \cdot 10^{-24} \times 6,02 \cdot 10^{23}) \approx 30 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. La masse réduite d'un vibreur N-H étant de $\mu = 28/15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 28/(15000 \times N_A) \text{ kg}$, on s'attend à une fréquence de libration:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 109 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Gamma_{\infty} \approx 13,6 \text{ meV} \Rightarrow \tau(\text{ps}) = 0,047 \cdot \exp\left[\frac{2406}{T(\text{K})}\right]$$

où l'on a supposé $E_a \approx 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, c'est à dire rotation après rupture d'une seule liaison hydrogène. A une température $T = 293 \text{ K}$, il vient $\tau \approx 155 \text{ ps}$ et une telle dynamique est effectivement hors de notre fenêtre d'observation ($\tau < 100 \text{ ps}$).

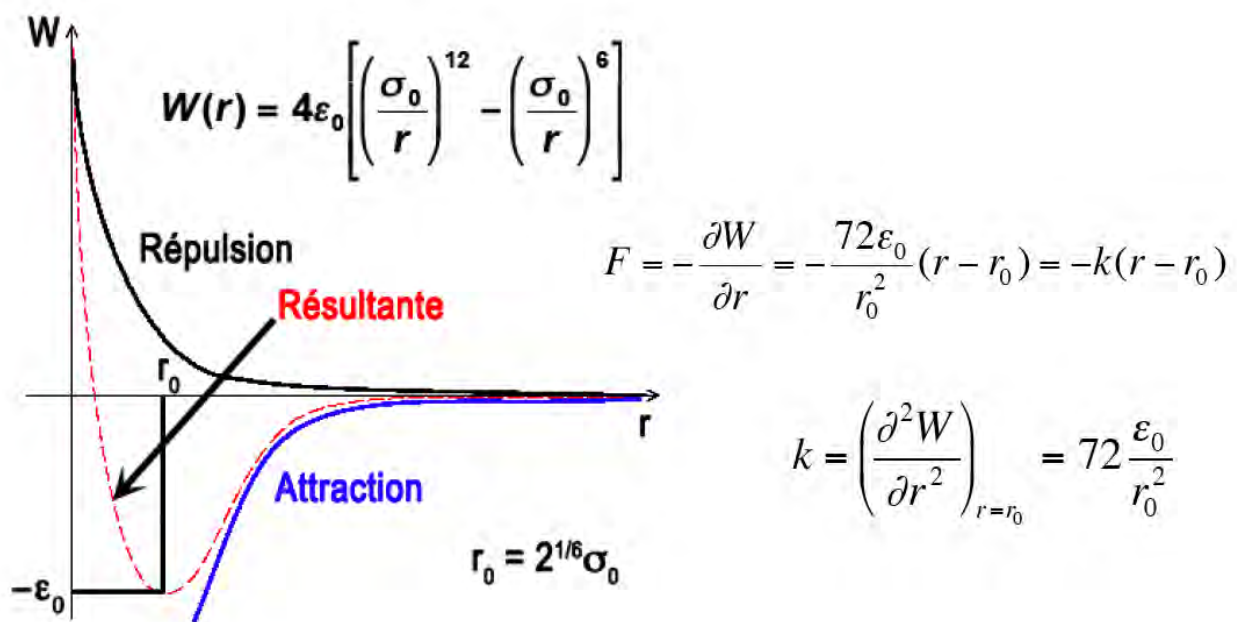


Figure III.29: Calcul d'une constante de force k pour une liaison chimique à partir d'une énergie de liaison ϵ_0 et d'une distance d'équilibre r_0 moyennant l'hypothèse d'un potentiel de type Lennard-Jones.

Il y a de fortes chances pour que les ligands aquo η -H₂O-Mo participent également au plateau observé à 45% dans la courbe $I(q,t) = f(\tau)$. En effet chacun des deux atomes d'hydrogène forme une liaison hydrogène avec un ion acétate assembleur de la nanocapsule. Si l'on admet que l'énergie d'une telle liaison O-H...OOC est de l'ordre de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour une distance O...O de l'ordre de 280 pm, on s'attend également à une constante de force $k \approx 30 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. La masse réduite d'un vibreur O-H étant de $\mu = 32/17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on s'attend à une fréquence de libration $\bar{\nu} = 149 \text{ cm}^{-1} = 18,5 \text{ meV}$. Comme il faut ici briser deux liaisons hydrogène pour faire tourner de tels ligands aquo, on a $E_a \approx 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit :

$$\tau(\text{ps}) = 0,036 \cdot \exp \left[\frac{4811}{T(\text{K})} \right]$$

A une température $T = 293 \text{ K}$, il vient $\tau \approx 488 \text{ ns}$ et on peut donc admettre une parfaite rigidité.

La dynamique de rotation des groupements méthyl a pour sa part fait l'objet de multiples études [37]. On a pu ainsi montrer que les barrières de rotation des groupements méthyls sont assez peu sensibles à la structure chimique de leur environnement. Il n'y a donc pas lieu dans notre cas de distinguer les groupements méthyls appartenant à des groupements acétate pontant deux atomes de molybdène μ -CH₃COO-Mo₂ et ceux présents sous la forme d'ions acétate libres CH₃COO⁻. La Figure III.30 montre la forme typique du potentiel auquel se trouve soumis un groupement méthyl pour effectuer un mouvement de rotation autour de

son axe C_3 . Afin d'avoir une idée de l'ordre de grandeur de la dynamique de rotation des groupements méthyl dans notre système, nous prendrons comme modèle le composé $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont la dynamique a été étudiée aussi bien à l'état cristallin qu'à l'état vitreux [38]. Pour l'état cristallin la température de transition entre un régime quantique où la rotation se fait par effet tunnel à un régime classique de saut thermiquement activé est trouvée égale à 45K. Dans le régime quantique ($T < 45 \text{ K}$) la composante quasi-élastique a une largeur qui varie comme $\Gamma_t \text{ (/meV)} = 0,063\cdot\exp(-146/T)$, soit $\tau \text{ (/ps)} = 10,5\cdot\exp(146/T)$ correspondant à $T = 100 \text{ K}$ à un temps de corrélation $\tau = 45 \text{ ps}$.

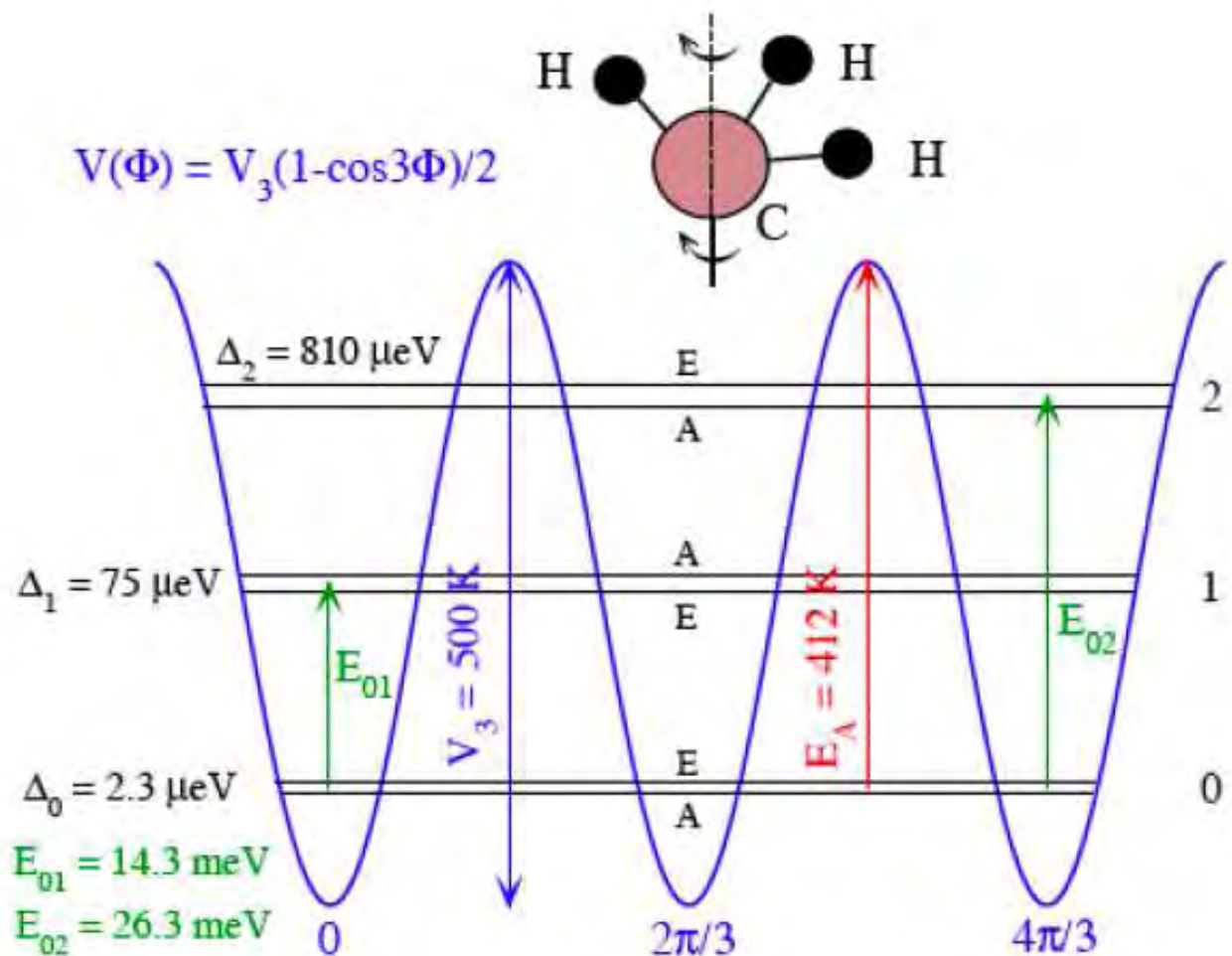


Figure III.30: Rotation d'un groupement méthyl autour de son axe C_3 et niveaux d'énergie pour un potentiel à 3 minima présentant une barrière totale $(V_3/k_B) = 500 \text{ K}$. E_{01} représente l'énergie de libration du groupement méthyl, E_A l'énergie d'activation pour un saut thermiquement activé et Δ_0 est la fréquence de passage par effet tunnel. D'après [37].

Dans le régime classique ($T > 50 \text{ K}$) la composante quasi-élastique a une largeur qui varie comme $\Gamma \text{ (/meV)} = 3,8\cdot\exp(-292/T)$, soit $\tau \text{ (/ps)} = 0,173\cdot\exp(292/T)$ correspondant à $T = 100 \text{ K}$ à un temps de corrélation $\tau = 3,2 \text{ ps}$. Compte tenu de ces valeurs, la barrière totale a été estimée à $(V_3/k_B) = 403 \text{ K}$. Dans le composé vitreux, la température de transition entre le

régime quantique et le régime classique passe à $T_c = 60$ K. Dans le régime classique ($T > 70$ K) la composante quasi-élastique a une largeur qui varie comme Γ (/meV) = $4,9 \cdot \exp(-335/T)$, soit τ (/ps) = $0,134 \cdot \exp(335/T)$ correspondant à $T = 100$ K à un temps de corrélation $\tau = 3,8$ ps. Compte tenu de ces valeurs, la barrière totale a été estimée à $(V_3/k_B) = 425(185)$ K. Il en découle que le potentiel moyen est le même que dans le cristal, le désordre structural se retrouvant dans l'écart type de la distribution et que la dynamique de rotation par sauts est très peu affectée. Le même type d'études a aussi été réalisé pour le composé anhydre [39]. La température de transition entre le régime quantique et le régime classique est trouvée à $T_c = 48$ K. Dans le régime classique ($T > 60$ K) la composante quasi-élastique a une largeur qui varie comme Γ (/meV) = $6,5 \cdot \exp(-392/T)$, soit τ (/ps) = $0,101 \cdot \exp(392/T)$ correspondant à $T = 100$ K à un temps de corrélation $\tau = 5,1$ ps. Compte tenu de ces valeurs, la barrière totale a pu être estimée à $(V_3/k_B) = 478$ K. Tout ceci nous indique que les groupements méthyl devraient avoir un temps de corrélation à $T = 100$ K compris entre 3 et 5 ps. Comme ces valeurs se réfèrent à un composé moléculaire, nous nous sommes aussi intéressés à la dynamique observées dans des polymères. Une moyenne sur 21 polymères [37] montre alors que l'énergie d'activation vaut dans ce cas $E_a = 1160(660)$ K pour un facteur pré-exponentiel $\Gamma_\infty = 13(17)$ meV, soit τ (/ps) = $0,051 \cdot \exp(1160/T)$ correspondant à $T = 100$ K à un temps de corrélation $\tau = 5,6$ ns. Comme le montre la Figure III.28, on n'observe sur nos nanocapsules à $T = 100$ K qu'une seule décroissance très brutale, impliquant un temps de corrélation nettement inférieur à la picoseconde. Il apparaît donc très probable que la rotation des groupements méthyl est bloquée à $T = 100$ K en raison d'une énergie d'activation du même type que celle observée dans les polymères. Par contre à température ambiante, on prévoit un temps de corrélation de 3 ps, ce qui signifie que ces mêmes groupements méthyl sont en rotation et participent donc à la décroissance de la polarisation de spin observée sur la Figure III.28 (courbe rouge).

Il nous reste donc à discuter la dynamique des molécules d'eau H_2O qui sont de deux types: des molécules interagissant fortement avec la surface de la capsule via des ponts hydrogène de type $HO-H...O=Mo$ (eau interfaciale) et des molécules d'eau en grappes $\{H_2O\}_n$ piégées à l'intérieur de la nanocavité (eau confinée). Si l'on admet que cette eau confinée se comporte comme de l'eau liquide [31], on prévoit pour la diffusion rotationnelle un temps de corrélation τ (/ps) = $0,0485 \cdot \exp(931/T)$ valant 536 ps à $T = 100$ K et 1,08 ps à $T = 300$ K. La dynamique de l'eau interfaciale a pour sa part étudiée dans plusieurs composés. Dans des phases lamellaires cristallines de type $Na_{0,28}CoO_2 \cdot 1,3 H_2O$ ^[40] on a pu mettre en

évidence deux types de diffusion rotationnelle. L'une rapide est caractérisée par un temps de corrélation $\tau_r = 1,85$ ps à $T = 295$ K et a été interprétée comme une rotation autour de son axe C_2 d'une molécule d'eau isolée et coordonnée à un ion sodium. L'autre plus lente est caractérisée par un temps de corrélation $\tau_r = 20$ ps à $T = 295$ K et correspondrait à des mouvements collectifs de molécules d'eau en interaction avec la surface solide et reliées entre elles par des ponts hydrogène. Le mouvement diffusif par translation de l'eau a aussi été mis en évidence avec un coefficient de diffusion $D_t = 0,9 \cdot 10^{-9}$ m \cdot s $^{-1}$ correspondant à un temps de résidence $\tau_0 = 21$ ps à $T = 320$ K. Par comparaison, le temps de résidence dans l'eau liquide vaut $\tau_0 = 1,57$ ps dans les mêmes conditions. Le ciment durci constitue également un matériau intéressant où l'on a pu mettre en évidence pas moins de six dynamiques différentes en raison de la présence de trois types différents d'eau: chimiquement liée (Si-OH), interfaciale (physisorption) et confinée dans les pores [41]. Les mouvements de rotation de la molécule d'eau ont pu être mis en évidence pour l'eau confinée dans les pores ($\tau_r = 1-2$ ps) et pour l'eau interfaciale ($\tau_r = 8$ ps). Les mouvements de translation ont pu être étudiés pour leur part dans les trois types d'eau et se trouvent être très lents pour l'eau chimiquement liée ($\tau_0 = 6,6$ ns) et très rapides pour l'eau confinée ($1 \leq D \leq 2,5 \cdot 10^{-9}$ m 2 \cdot s $^{-1}$, $\tau_0 = 1-32$ ps). Pour l'eau interfaciale deux types de translation ont pu être mis en évidence, l'une caractérisée par $D = 6 \cdot 10^{-10}$ m 2 \cdot s $^{-1}$ et $\tau_0 = 51 \pm 3$ ps, et l'autre par $\tau_0 = 130$ ps. Enfin, Mamontov a étudié en détail la dynamique de l'eau de surface sur des nanoparticules d'oxyde de zirconium [42,43]. Pour la couche d'eau la plus externe il a trouvé une dynamique de rotation thermiquement activée suivant la loi: τ_r (/ps) = $0,341 \cdot \exp(539/T)$ valant 75 ps à $T = 100$ K et 2 ps à $T = 300$ K [42]. La dynamique de translation de cette eau externe suit aussi une loi d'Arrhénius: τ_t (/ps) = $0,424 \cdot \exp(1369/T)$ valant 41 ps à $T = 300$ K avec une distance de saut de l'ordre de 4 Å, nettement supérieure à celle de l'eau pure (1,3 Å). Pour ce qui concerne la couche d'eau en contact directe avec la surface d'oxyde, sa dynamique ne suit pas une loi d'Arrhénius et doit être modélisée au moyen d'une exponentielle étirée avec un temps moyen de résidence compris entre 500 et 1100 ps ($T = 300-240$ K) et un facteur $\beta \approx 0,85$ [43]. La Figure III.31 montre comment se situe la dynamique observée dans le produit Mo₁₃₂-ACET par rapport à ces oxydes de zirconium et par rapport à l'eau pure.

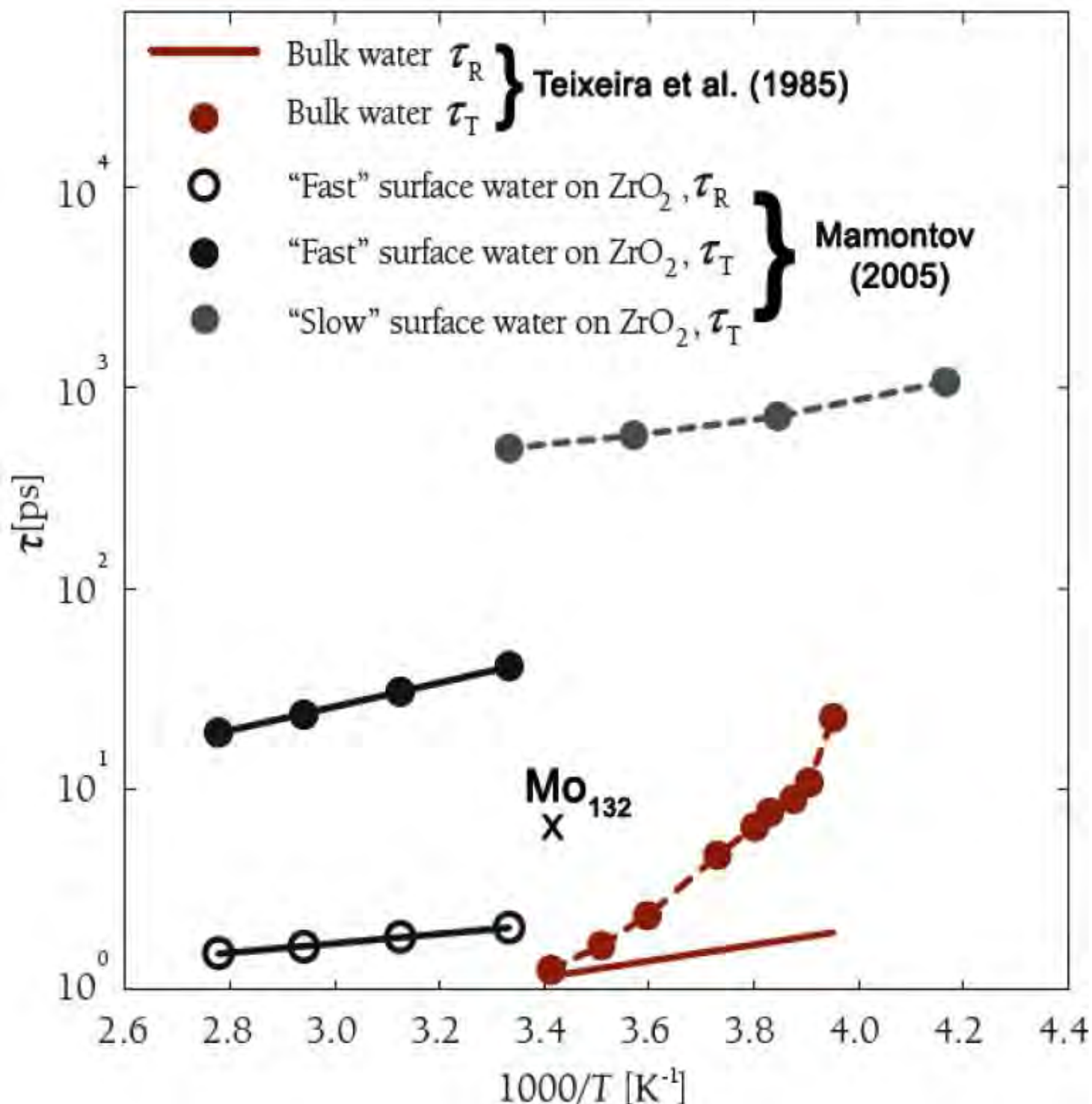


Figure III.31: Comparaison des dynamiques de l'eau pure (en rouge), de l'eau d'hydratation (en grisé) et de l'eau interfaciale (en noir) sur des surfaces d'oxyde de zirconium ZrO_2 . La croix indique la dynamique mise en évidence dans cette thèse pour l'eau confinée dans les nanocapsules Mo_{132} -ACET.

Il découle de cette analyse bibliographique que les deux mouvements détectés par nos mesures NSE peuvent être interprétés comme mettant en évidence deux types de rotation pour les molécules d'eau, l'un rapide ($\tau < 1$ ps à $T = 100\text{K}$) en provenance des molécules d'eau

piégées dans la cavité centrale et l'autre plus lent ($\tau \approx 7$ ps) en provenance de l'eau interfaciale. $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ se comporterait donc un peu comme le ciment durci où l'on retrouve ces deux dynamiques avec le même ordre de grandeur. Afin de tester si cette interprétation colle avec ce que l'on connaît de la structure de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$, nous pouvons écrire en toute généralité la formule de notre produit comme:



où l'on a séparé l'eau structuré en grappes $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ piégée à l'intérieur de la cavité et l'eau interfaciale $x\text{H}_2\text{O}$ en interaction avec la surface extérieure. On a donc $4 \times 52 = 208$ protons de type ammonium, $40 \times 3 = 120$ protons de type méthyl, $72 \times 2 = 144$ protons de type aquo, $2n$ protons de type grappe et $2x$ protons de type interfacial. À $T = 100\text{K}$, les seuls mouvements possible semblent être la rotation des molécules d'eau dans la grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_n$ et l'on peut donc écrire compte tenu de la perte de polarisation des neutrons de 15%:

$$\frac{2n}{208 + 120 + 144 + 2x + 2n} = \frac{2n}{472 + 2x + 2n} = 0,15$$

À $T = 293\text{K}$, la perte de polarisation des neutrons de 55% doit provenir de la rotation des molécules d'eau dans la grappe $\{\text{H}_2\text{O}\}_y$, de la rotation des molécules d'eau interfaciale et des rotations des groupements méthyl et l'on peut donc écrire :

$$\frac{208 + 144}{472 + 2n + 2n} = \frac{352}{472 + 2n + 2n} = 0,45$$

On déduit de cette deuxième équation que $x + n = (352 - 212,4)/0,9 = 140$ et l'on reporte dans la première équation il vient: $n = (472/2 + 140) \times 0,15 = 56$ et $x = 140 - 56 = 84$. La valeur trouvée pour n est raisonnablement proche de valeur $n = 38$, trouvée par cristallographie. Si maintenant l'on suppose que le temps court correspond en fait à la rotation des groupements méthyl et que le temps long soit associé aux deux types d'eau (en grappe et interfaciale) qui serait indifférenciées, la première équation deviendrait:

$$\frac{120}{472 + 2x + 2n} = 0,15 \Rightarrow (x + n) = 25$$

ce qui est en complet désaccord avec la deuxième équation.

Afin de vérifier que le taux d'hydratation $(x+n) = 140$ déduit des mesures neutrons est correct, nous avons aussi réalisé une analyse thermogravimétrique sur un produit séché à température ambiante (Figure III.32).

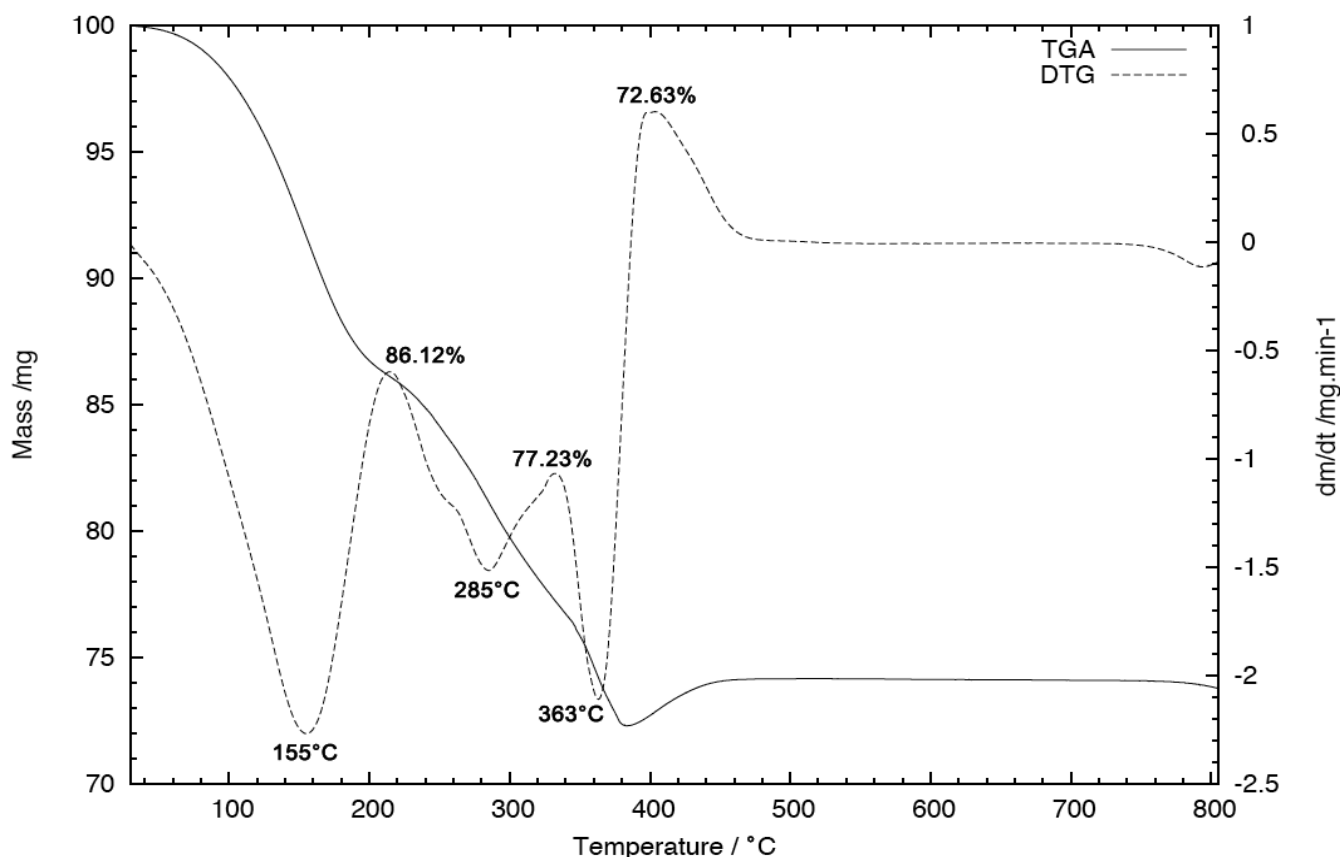
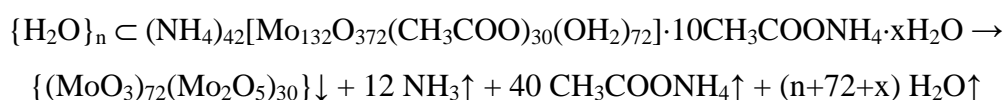


Figure III.32: Analyse thermogravimétrique des cristaux Mo_{132} -ACET sous air à $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$.

Pour calculer le taux global d'hydratation ($n+x$), nous supposons que le produit se décompose selon l'équation:



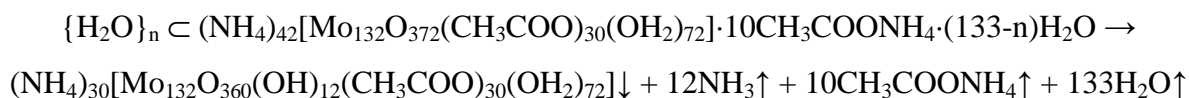
avec $P.M.\{(MoO_3)_{72}(Mo_2O_5)_{30}\} = 18520,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $P.M.(NH_3) = 17,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $P.M.(CH_3COONH_4) = 77,10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $P.M.(H_2O) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La masse totale restant étant de 72,63%, il vient:

$$\frac{18520,08}{18520,08 + 12 \times 17,04 + 40 \times 77,10 + (n+72+x) \cdot 18,02} = \frac{18520,08}{23106 + (n+x) \cdot 18,02} = 0,7263 \Rightarrow (n+x) = 133$$

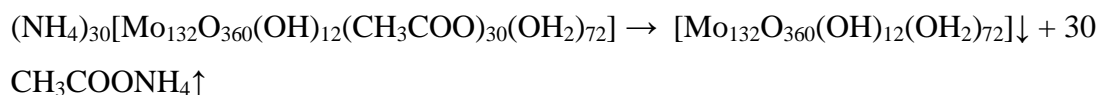
La diffusion des neutrons donnant 140 molécules d'eau et l'ATG 133, on peut dire que l'accord est satisfaisant.

Connaissant la masse molaire de notre produit, $P.M. = 25502,66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, il est maintenant possible d'interpréter tout le diagramme de la manière suivante. La première perte

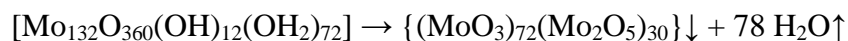
de masse entre 30°C et 215°, maximale à 155°C, correspond très probablement à la perte de toute l'eau (grappe + interfaciale) ainsi que la perte d'acétate d'ammonium:



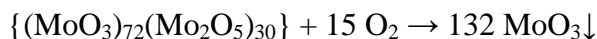
Perte théorique = $(12 \times 17,04 + 10 \times 77,10 + 133 \times 18,02) / 25502,66 = 3372,14 / 25502,66 = 0,132$ à comparer à $(1 - 0,861) = 0,139$ expérimentalement. La deuxième perte de masse entre 215°C et 332°C, maximale à 285°C, correspondrait alors au départ des ligands acétate sous forme d'acétate d'ammonium:



Perte théorique = $(3372,14 + 30 \times 77,10) / 25502,66 = 5685,14 / 25502,66 = 0,223$ à comparer à $(1 - 0,773) = 0,227$ expérimentalement. Enfin, la troisième perte de masse entre 332°C et 400°C, maximale à 363°C, correspondrait alors à la déshydratation:



Perte théorique = $(5685,14 + 78 \times 18,02) / 25502,66 = 7090,70 / 25502,66 = 0,278$ à comparer à $(1 - 0,726) = 0,274$ expérimentalement. Le gain de masse observé au delà de 400°C correspond à l'oxydation du Mo^V en Mo^{VI} selon l'équation:



Gain théorique: $(15 \times 32) / 25502,66 = 0,019$ à comparer au gain expérimental: $\Delta m = 0,7413 - 0,7263 = 0,015$.

La Figure III.33 montre une analyse faite avec une vitesse de chauffe nettement plus faible afin d'étudier la zone 30°C-200°C correspondant au premier phénomène. Dans ces conditions on confirme la perte d'eau puisque l'on retrouve une température proche de 100°C. Sur la courbe DTG on voit également un léger épaulement en dessous de 100°C qui correspond très probablement à la perte de l'acétate d'ammonium piégé dans les pores de la nanocapsule. On voit aussi qu'il est impossible de mettre en évidence deux départs d'eau

correspondant à l'eau en grappe et l'eau interfaciale. On constate enfin que la perte d'eau est assez nettement décorrélée de la perte des ligands acétate, avec une température de transition égale à 166°C.

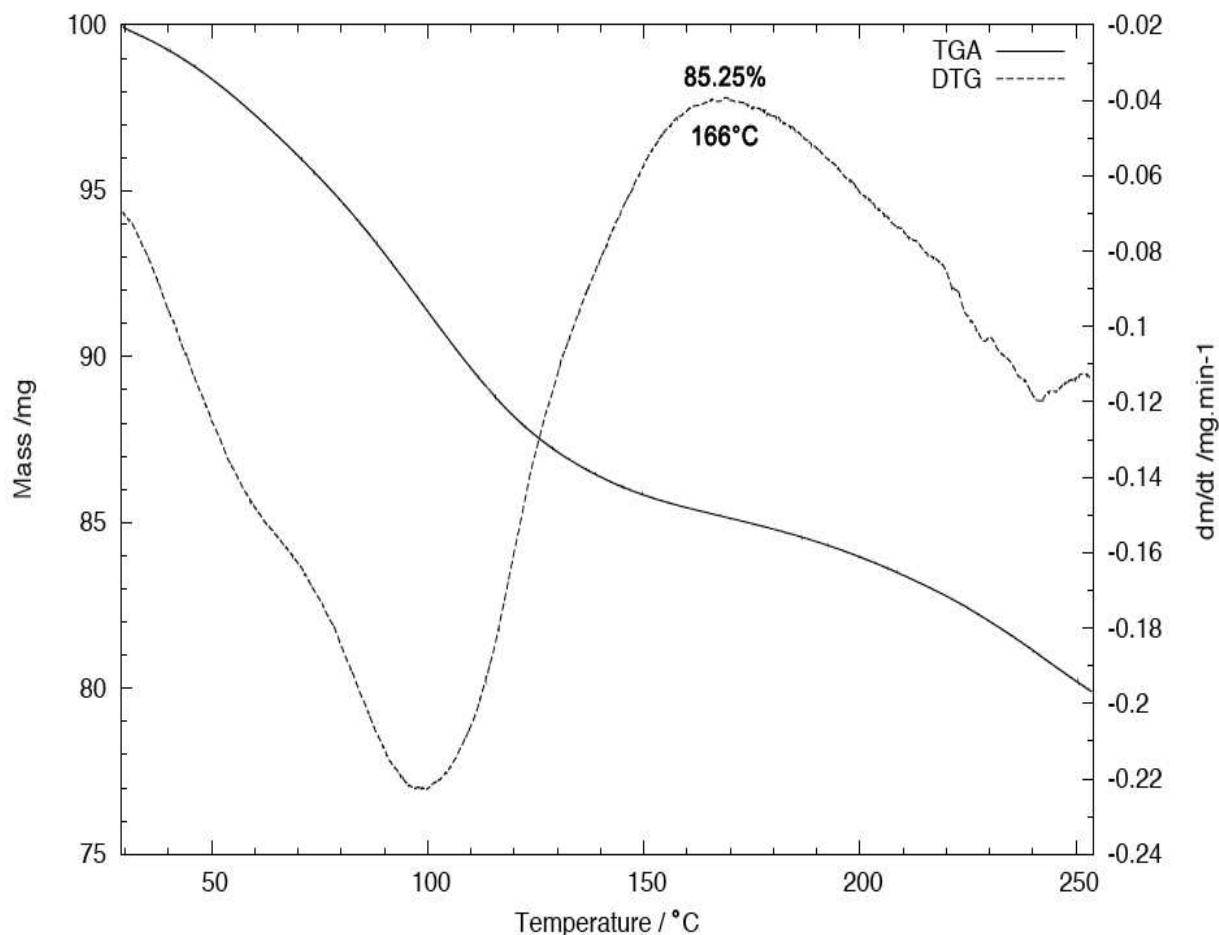


Figure III.33: Analyse thermogravimétrique des cristaux Mo_{132} -ACET sous air à $1^{\circ}C \cdot min^{-1}$.

Pour ce qui concerne le mouvement lent, nous nous sommes également attaché à déterminer la température à laquelle il apparaissait. La Figure III.34 montre très clairement que ce mouvement démarre aux environs de $T = 210K$. A priori cela n'a rien de très surprenant car nous avons associé cette dynamique à l'eau interfaciale en interaction forte avec la surface des capsules. Ces capsules étant négativement chargées et présentant une masse molaire voisine de protéines, objets également négativement chargés, il semble normal d'observer le même phénomène. En fait, cette température de l'ordre de 200 K fait l'objet d'un vif débat dans la communauté des neutronistes de la matière biologique car il s'agit de la température à laquelle apparaît l'activité enzymatique [44]. Notre observation tendrait donc à prouver que cette transition dynamique est due à l'eau interfaciale et non à la protéine elle-même.

III.5 Autres études

Lorsque nous avons démarré notre travail de thèse l'étude du comportement de l'eau dans les nanocapsules à base de polyoxomolybdates par diffusion des neutrons était un sujet complètement vierge. Très récemment une étude concernant le système $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ est parue dans la littérature [45] que nous discutons brièvement ici afin de trouver des recoupements éventuels avec notre système. La nanocapsule choisie par l'équipe de A. Müller pour cette étude possédait la formule suivante:

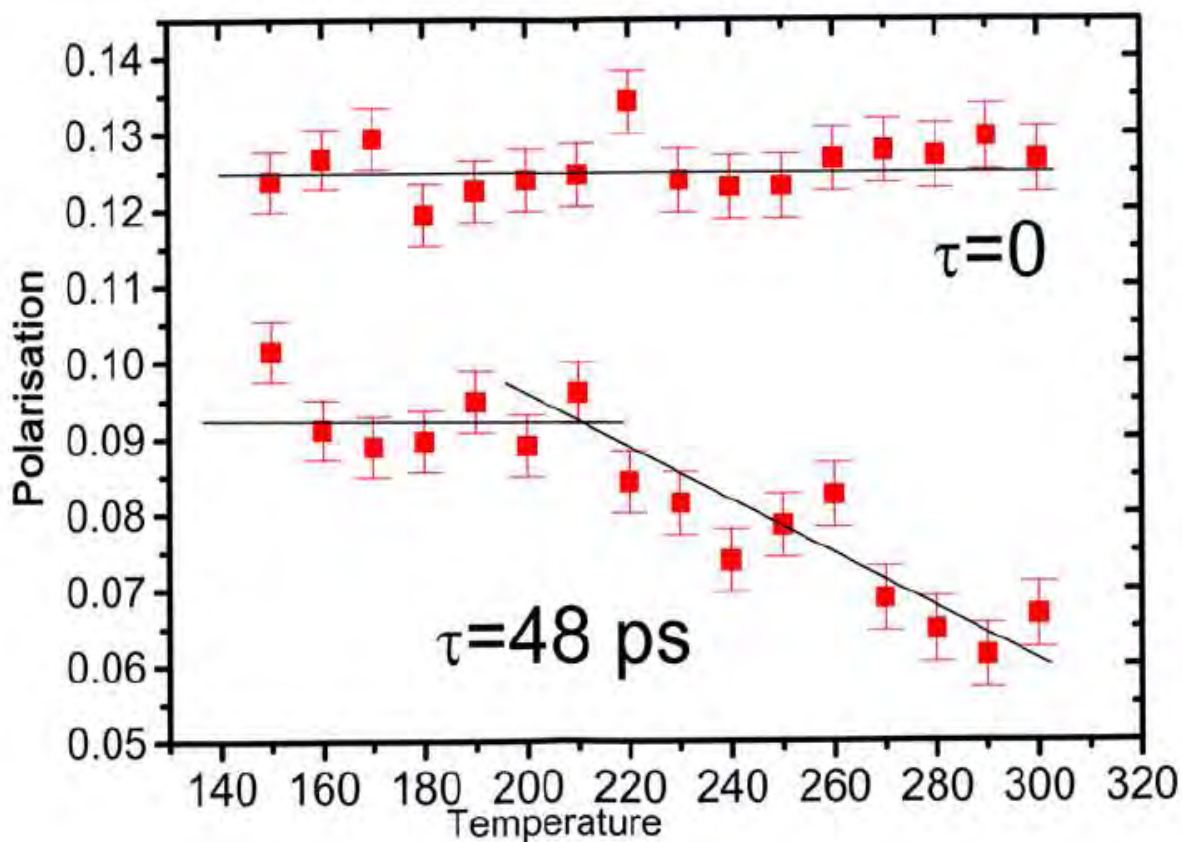
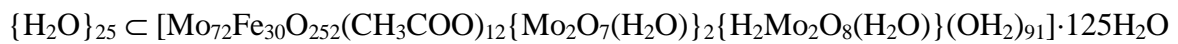


Figure III.34: Polarisation de spin pour deux temps d'observation en fonction de la température en Kelvin pour des cristaux Mo_{132} -ACET.

Comme elle ne contient pas d'ions ammonium, cette capsule est électriquement neutre contrairement à la nôtre qui est électriquement chargée. Si elle possède aussi une grappe d'eau centrale et de l'eau interfaciale, la grappe est beaucoup plus petite en raison de la taille plus restreinte de la cavité centrale. Enfin les groupements acétate sont fortement désordonnés, ce qui n'est pas le cas dans Mo_{132} -ACET. Les auteurs ont en revanche pu accéder à une gamme de temps NSE beaucoup plus large que la nôtre allant de 5 ps à 15 ns. Comme nous, ils ont vu

un mouvement extrêmement rapide caractérisé par un temps de corrélation inférieur à la picoseconde. Suite à des simulations de dynamique moléculaire, ils attribuent ce temps à des vibrations harmoniques ($\tau \approx 0,1$ ps) du centre de masse de la molécule à l'intérieur d'une cage d'eau. Ils observent aussi un deuxième mouvement assez lent de type diffusif donnant naissance à des exponentielles étirées présentant une énergie d'activation de $47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et conduisant à $T = 230 \text{ K}$ à des temps $\tau = 18 \text{ ns}$ ($\beta = 0,68$) pour $Q = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ et $\tau = 12 \text{ ns}$ ($\beta = 0,56$) pour $Q = 0,95 \text{ \AA}^{-1}$. On voit donc que pour ce qui concerne ce deuxième temps long les deux études divergent complètement tant au niveau des observations que des interprétations.

III.6 Conclusion

En conclusion à cette étude, nous avons essayé d'apporter un éclairage nouveau et original sur le problème de la structure et de la dynamique de l'eau confinée à l'échelle nanométrique. Sur le plan structural, il est évident que les nanocapsules sont des systèmes de choix car elles permettent d'isoler une grappe d'eau pouvant contenir jusqu'à 100 molécules. La grande variété des ligands assembleurs: acétate, formate, sulfate, phosphate, hypophosphite, oxalate, butyrate ainsi que la possibilité de substitution des Mo^{V} par Fe^{III} ou Cr^{III} , permet de générer tout un jeu de grappes aux structures toutes plus fascinantes les unes que les autres. L'application du modèle PACHA à ces grappes nous a permis de bien mettre évidence la forte coopérativité régnant entre ces molécules d'eau au sein de telles grappes. Il est à noter que peu de logiciels sont capables d'aller aussi loin dans l'analyse en termes d'énergies de liaison hydrogène et d'indices de coopérativité. De manière globale, nous avons pu montrer que l'énergie moyenne de la liaison hydrogène était assez peu affectée par la structure de la grappe et assez proche de la valeur caractérisant l'eau liquide ou les différents polymorphes de la glace: $\langle E_{\text{HB}} \rangle \approx -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est en revanche sur l'écart à cette moyenne que les structures de ces différentes grappes diffèrent considérablement avec des valeurs très distribuées pour les grappes amorphes et beaucoup plus étroites pour les grappes polyédriques. Nous avons également initié une étude sur la dynamique de l'eau au sein de ces grappes, en étudiant plus particulièrement le système $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$. Les résultats obtenus par diffusion des neutrons sont très excitants et encourageants mais doivent cependant être considérés avec prudence car il ne s'agit que d'études préliminaires. Pour compléter et confirmer que nous avons bien pu mettre en évidence deux dynamiques différentes pour la grappe centrale et l'eau interfaciale, il faudrait étudier le mouvement rapide par des techniques de temps de vol afin d'avoir une valeur précise du temps de corrélation inférieur à la picoseconde. De même dans l'étude NSE il faudrait pouvoir allonger le temps

d'observation vers le domaine de la nanoseconde et surtout explorer la dépendance en Q afin de voir si l'on a affaire à des mouvements de type rotation ou de type diffusion. Il faudrait aussi voir comment varie le temps de corrélation le plus lent en fonction de la température. Il faudrait également explorer la densité d'états vibrationnels par diffusion inélastique. Bref, l'étude ne fait que démarrer et nécessite hélas de mobiliser plusieurs types d'appareillage assez différents qui sont déjà par ailleurs très demandés. Les mesures NSE sont aussi extrêmement gourmandes en temps de faisceau, ce qui explique la lenteur d'acquisition des spectres. L'étude complète par diffusion des neutrons des différents types de capsules nécessitera donc plusieurs thèses et ce chapitre n'a pour unique ambition que d'ouvrir le chemin pour permettre à d'autres chercheurs mieux équipés de progresser.

Références:

- [1] F. N. Keutsch et R. J. Saykally, «Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one at a time», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98** (2001) 10533-10540.
- [2] V. F. Petrenko & R. W. Withworth, «Physics of ice», Oxford University Press, Oxford (1999).
- [3] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer & J. L. Finney, «The preparation and structure of hydrogen ordered phases of ice», *Science*, **311** (2006) 1758-1761.
- [4] J. L. Finney, D. T. Bowron, A. K. Soper, T. Loerting, E. Mayer & A. Hallbrucker, «Structure of a new dense amorphous ice», *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) 205503-(1,4).
- [5] M. Benoit, M. Bernasconi, P. Focher & M. Parinello, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 2934-2936.
- [6] J. Urquidi, S. Singh, C. H. Cho & G. W. Robinson, «Origin of the temperature and pressure effects on the radial distribution function of water», *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 2348-2350.
- [7] S. Woutersen, U. Emmerichs & H. J. Bakker, «Femtosecond mid-IR pump probe spectroscopy of liquid water: evidence for a two component structure», *Science*, **278** (1997) 658-660.
- [8] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamaä, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson & A. Nilsson, «The structure of the first coordination shell in liquid water», *Science*, **304** (2004) 995-999.
- [9] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi & W.-H. Yang, «Temperature dependence of the low and high-frequency Raman scattering from liquid water», *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 6970-6982.
- [10] F. O. Libnau, J. Toft, A. A. Christy & O. M. Kernalheim, «Structure of liquid water determined from infrared temperature profiling and evolutionary curve resolution», *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 8311-8316.
- [11] F. H. Stillinger, «Water revisited», *Science*, **209** (1980) 451-457.
- [12] L. Bosio, S. H. Chen & J. Teixeira, «Isochoric temperature differential of the X-ray structure factor and structural rearrangement in low temperature liquid water», *Phys. Rev. A*, **27** (1983) 1468-1475.
- [13] J. C. Dore, M. A. M. Sufi & M.-C. Bellissent-Funel, «Structural change in D₂O as a function of temperature: the isochoric temperature derivative function from neutron diffraction», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 1599-1602.

- [14] K. Modig & B. Halle, «Proton magnetic shielding tensor in liquid water», *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 12031-12041.
- [15] E. Cartlidge, «A drop of the weird stuff», *New Scientist*, **205**, (2010) No 2746, 32-35.
- [16] P. Wiggins, «The source of the extraordinary powers and properties of enzymes», *Water*, **1** (2009) 35-41.
- [17] J. L. Finney, «Water? What's so special about it?», *Phil. Trans. R. Soc. London B*, **359** (2004) 1145-1165.
- [18] C. Huang, K. T. Wikfledt, T. Tokushima, «The inhomogeneous structure of water at ambient conditions», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106** (2009) 15214-15218.
- [18a] Gary N. I. Clark^a, Greg L. Hura, Jose Teixeira, Alan K. Soper, and Teresa Head-Gordon Small-angle scattering and the structure of ambient liquid water *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*{2010} 14003-14007
- [19] M. L. Quillin & B. W. Matthews, «Accurate calculation of the density of proteins», *Acta Cryst. D*, **56** (2000) 791-794.
- [20] R.A. Gortner, «The state of water in colloidal and living systems», *Trans. Farad. Soc.*, **26** (1930) 678-686.
- [21] M. Henry, «Non-covalent interactions in solid-state molecular tectonics», in Advances in Quantum Chemical Bonding Structures, M.V. Putz Ed., Transworld Research Network, Kerala, India (2009) pp. 153-211.
- [22] M. Henry, «Encapsulation of water clusters in nanometric cavities», in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, H.S. Nalwa Ed., American Scientific Publishers, (2010) Vol. X, chap. 279, pp. 1-44.
- [23] A. Müller & M. Henry, «Nanocapsule water-based chemistry», *C. R. Chimie*, **6** (2003) 1201-1208.
- [24] M. Henry, H. Bögge, E. Diemann & A. Müller, «Chameleon water: assemblies confined in nanocapsules», *J. Molec. Liq.*, **118** (2005) 155-162.
- [25] A. Müller, L. Toma, H. Bögge, M. Henry, E. T. K. Haupt, A. Mixa & F. L. Sousa, «Reactions inside a porous nanocapsule/artificial cell: encapsulates' structuring directed by internal surface deprotonations», *Chem. Commun.*, (2006) 3396-3398.
- [26] A.M. Todea, A. Merca, H. Bögge, J. van Slageren, M. Dressel, L. Engelhardt, M. Luban, T. Glaser, M. Henry & A. Müller, «Extending the {(Mo)Mo5}12M30 Capsule Keplerate Sequence: A {Cr30} Cluster of S=3/2 Metal Centers with a {Na(H2O)12} Encapsulate», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 6106–6110.

- [27] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, M. R. Johnson, Y. P. Handa & J. S. Tse, «The structure of deuterated methane hydrate», *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 4713-4721.
- [28] K. Modig, B. G. Pfrommer & B. Halle, «Temperature dependence of hydrogen bond geometry in liquid water», *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 75502-(1,4).
- [29] M. F. Chaplin, «A proposal for the structuring of water», *Biophys. Chem.*, **83** (1999) 211-221.
- [30] E. Persson & B. Halle, «Cell water dynamics on multiples time scales», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105** (2008) 6266-6271.
- [31] J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S. H. Chen & J. Dianoux, «Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperature», *Phys. Rev. A*, **31** (1985) 1913-1917.
- [32] M.L. Kistler, A. Bhatt, G. Liu, D. Casa & T. Liu, «A complete macroion blackberry assembly - macroion transition with continuously adjustable sizes in {Mo132} water/acetone systems», *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 6453-6460.
- [33] S. Floquet, S. Brun, J.-F. Lemonnier, M. Henry, M.-A. Delsuc, Y. Prigent, E. Cadot & F. Taulelle, «Molecular weights of cyclic an hollow clusters measured by DOSY NMR spectroscopy», *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 17254-17259.
- [34] F. Mezei, «Neutron spin echo: a new technique in polarized thermal neutron technique», *Z. Physik*, 255 (1972) 146-160.
- [35] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge & M. Schmidtman, «Organisational forms of matter: An inorganic super-fullerene and keplerate based on molybdenum oxide», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 3360-3363.
- [36] N. Jalarvo, A. Desmedt, R. E. Lechner & F. Mezei, «The dynamical properties of the aromatic hydrogen bond in $\text{NH}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ from quasielastic neutron scattering», *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 184513.
- [37] J. Colmenero, A. J. Moreno & A. Alegria, «Neutron scattering investigations on methyl group dynamics in polymers», *Prog. Polym. Sci.*, **30** (2005) 1147-1184.
- [38] A. J. Moreno, A. Alegria, J. Colmenero & B. Frick, «Methyl group dynamics from tunnelong to hopping in $\text{NaCH}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: comparison between crystal and its glassy counterpart», *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 134202.
- [39] A. J. Moreno, A. Alegria, J. Colmenero & B. Frick, «The rotational barrier for methyl group dynamics in anhydrous sodium acetate», *Appl. Phys. A*, **74** (2002) S1351-S1353.
- [40] N. Jalarvo, H. Bordallo, N. Aliouane, M.A. Adams, J. Pieper & D.N. Argyriou, «Dynamics of water in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ », *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 703-709.

- [41] H. N. Bordallo, L. P. Aldridge & A. Desmedt, «Water dynamics in hardened ordinary Portland cement paste or concrete from quasielastic neutron scattering», », *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17966-17976.
- [42] E. Mamontov, «Dynamics of surface water in ZrO₂ studied by quasielastic neutron scattering», *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 9087-9097.
- [43] E. Mamontov, «High-resolution neutron scattering study of slow dynamics of surface water molecules in zirconium oxide», *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 024706.
- [44] A. Paciaroni, S. Cinelli & G. Onori, «Effect of the environment on the protein dynamical transition : a neutron scattering study», *Biophys. J.*, **83** (2002) 1157-1164.
- [45] A. Faraone, E. Fratini, A. M. Todea, B. Krebs, A. Müller & P. Baglioni, «Dynamics of water in voids between well-defined and densely packed spherical nanocages acting as polytopic inorganic acids», *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 8635-8644.

PARTIE IV :
ETUDE THEORIQUE
ADF(DFT)
DE Mo₁₃₂-ACET

Un autre outil particulièrement adapté à l'étude des composés organométalliques est la chimie quantique. Il est possible, avec les capacités actuelles de calcul, d'observer des structures réalistes en phase gazeuse ou en solution. Ces méthodes d'analyse permettent également d'étudier des espèces intermédiaires ayant une durée de vie très brève et qui ne sont pas observables expérimentalement. La modélisation moléculaire est donc un outil très important pour la compréhension de la structure et de l'optimisation géométrique des organométalliques en solution. Cependant, il est parfois nécessaire de se baser sur des molécules modèles pour limiter la durée de l'étude lorsque l'on utilise des méthodes précises très coûteuses en ressources informatiques. La chimie théorique, telle que nous la concevons dans le cadre de cette thèse, regroupe l'ensemble des méthodes de description physique des molécules chimiques basées sur des calculs quantiques. Pendant de nombreuses années, les résultats obtenus lors d'études de chimie théorique ont été très souvent considérés avec scepticisme et largement critiqués [1]. La principale raison à cela était l'incapacité de ces méthodes à fournir des informations en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, la réalisation de tels calculs dépassait les capacités techniques de l'époque, notamment l'espace disque disponible et le temps de machine nécessaire à l'obtention de résultats précis. Cependant, les récentes avancées dans le domaine de l'informatique ont grandement contribué au développement des méthodes quantiques (DFT) sont dorénavant pratiquement utilisées en routine. La rapidité des processeurs et leur multiplication dans des architectures « parallèles » ainsi que les progrès réalisés au niveau logiciel, en particulier avec les méthodes dites directes qui évitent de stocker d'énormes quantités de données, rendent maintenant possibles des études de chimie théorique de plus en plus pointues. Les résultats obtenus de nos jours parviennent à égaler voire à surpasser les données expérimentales en matière d'exactitude et de fiabilité Hampel [2].

L'un des attraits les plus intéressants de la chimie théorique est la possibilité d'étudier des intermédiaires réactionnels et des espèces à faible durée de vie, ce qui est souvent très difficile à réaliser avec une autre technique. Cependant, la taille des systèmes réels constitue encore à l'heure actuelle l'une des limitations de l'application de cette technique. Il n'est pas rare que des molécules modèles soient utilisées. Celles-ci peuvent toutefois être suffisamment réalistes pour proposer une approche convenable du système réel et compléter d'autres études, par RMN ou diffraction des rayons X et ou par diffusion neutronique par exemple.

C'est ainsi qu'une étude théorique des précurseurs potentiels de notre polyoxométallate Mo₁₃₂-ACET : (NH₄)₄₂[Mo^{VI}₇₂Mo^V₆₀O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂].10(NH₄)CH₃COO.xH₂O au moyen d'une méthode ab initio a été réalisée au moyen du programme Amsterdam Density

Fonctional (ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands: <http://www.scm.com>). Cette méthode est basée sur le formalisme de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cette étude permet d'analyser de façon qualitative et quantitative les interactions à l'origine de la stabilité du système et le coût énergétique de l'adaptation structurale mutuelle entre les fragments. Ce processus peut être effectué soit sur une molécule isolée, soit sur cette même molécule immergée dans un solvant dont le caractère polaire ou non polaire sera spécifié par la valeur de la constante diélectrique qui lui est associée (méthode ADF-COSMO).

Dans le cadre restreint de ce manuscrit, nous exposerons brièvement le principe de base de la méthodes de calcul d'orbitales moléculaires ab initio dites « classiques ». Qui décrit la densité électronique, et la méthode quantique associée est appelée fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT).

IV.1 Les méthodes de calcul utilisées et ses principes généraux

Le concept fondamental de la méthode DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [3] et Fermi [4]. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé en refrain depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [5]. L'intérêt d'utiliser la densité électronique provient du fait qu'elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques. En revanche si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons, pour N électrons celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système à spin dégénéré et de 6N variables pour un système magnétique, tâche impraticable. La théorie de Thomas et Fermi est une véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans la mesure où toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en (petites boîtes) de volumes élémentaires d^3r où les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Dans ce contexte la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue un outil incontournable de la chimie quantique pour une modélisation précise de la chimie moléculaire. C'est dans ce domaine que constitue la chimie organométallique que nous voulons appliquer les nouveaux outils de modélisation.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [6]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions. La DFT fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bandes d'énergie. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé, i.e. sans réactions chimiques, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Néanmoins, cette tâche n'est pas aisée dans la mesure où la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie multicorps. A cette fin, la communauté scientifique tente depuis plus d'une vingtaine d'années de proposer et de tester des fonctionnelles afin de les éprouver en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originelle de la DFT, la LSDA (Local Spin Density Approximation), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes : des molécules, des oxydes magnétiques des éléments de transition, des alliages et des intermétalliques. Elle est néanmoins capable de fournir une description erronée des propriétés observées pour alliages binaires simples, etc. L'hamiltonien non-relativiste et indépendant du temps est écrit dans l'approximation de Born-Oppenheimer [7], i.e. en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes. Il est composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques, potentielle et d'interaction de Hartree.

Les méthodes de la fonctionnelle de la densité reposent sur le théorème de Hohenberg-Kohn qui stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Kohn et Sham [8], en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de résolution de l'équation de Schrödinger (appelée l'équation de Kohn-Sham) : $F\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i$ avec $F[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{Coul}}[\rho] + \mu_{\text{xc}}[\rho]$. La fonctionnelle d'échange-corrélation exacte étant inconnue, on utilise une fonctionnelle approchée. Nous distinguons deux grandes familles de fonctionnelles :

- Fonctionnelles locales (LDA) : la fonctionnelle d'échange-corrélation est prise égale à celle d'un gaz d'électrons uniforme, de densité ρ . Cette méthode est dite locale, dans le sens où la

valeur de la fonctionnelle en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique ρ en ce point. Les résultats obtenus sont corrects si la densité électronique ne présente pas de zones inhomogènes.

- Fonctionnelles non-locales (GGA) : dans le cas où la densité électronique présente des zones inhomogènes, il faudrait inclure des corrections aux méthodes locales. Celles-ci utilisent le gradient de la densité électronique aux points considérés, qui sont une mesure de l'inhomogénéité en ces points.

La méthode DFT présente deux avantages notables sur les méthodes corrélées *ab initio* :

* Dans les méthodes corrélées *ab initio*, la précision des paramètres spectroscopiques calculés dépend de la taille des bases atomiques utilisées. Pour atteindre des précisions comparables aux données expérimentales, il faudrait au moins utiliser des bases atomiques de qualité triple ζ . Alors qu'avec la méthode DFT (fonctionnelles non-locales), une base triple ζ permet d'atteindre le maximum de précision, de telle sorte que l'imprécision résiduelle devrait être considérée comme une conséquence de l'imperfection de la fonctionnelle d'échange-corrélation mais non celle de la base atomique utilisée. En effet, la fonction d'onde n'est qu'un intermédiaire de calcul pour obtenir la densité électronique. Si celle-ci est bien décrite à l'aide d'une base de taille moyenne, il n'est pas indispensable de travailler avec des bases encore plus étendues.

* La deuxième caractéristique importante de la méthode DFT, qui l'a d'ailleurs rendue si populaire, est son coût de calcul qui est seulement de l'ordre de N^3 , comparable au coût de calcul de la méthode Hartree-Fock.

L'état d'un système du point de vue de la mécanique quantique est décrit par l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour un état stationnaire :

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Où H est l'opérateur hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. $\Psi(r)$ est la fonction d'onde, indépendante du temps, du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. L'objectif de la chimie quantique est la détermination de la fonction d'onde décrivant les états stationnaires, et surtout l'état de plus basse énergie (l'état fondamental) des atomes et des molécules. Cependant, la résolution de cette équation pour des systèmes complexes nécessite de faire des approximations. La première est l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation

adiabatique) qui suppose que les noyaux occupent une position fixe dans l'espace. Dans ce cas, la fonction d'onde est alors décrite comme une fonction propre de l'hamiltonien moléculaire en négligeant l'opérateur cinétique englobé dans l'hamiltonien H . La seconde approximation est l'approximation orbitalaire qui permet de négliger les interactions coulombiennes entre les électrons. L'équation générale $H\Psi = E\Psi$ se ramène alors à une équation monoélectronique $H_i\Psi = E_i\Psi$ (Ψ est une fonction d'onde multiélectronique = produit de fonctions monoélectroniques ou spinorbitales). Cette approximation simplifie considérablement le traitement informatique.

IV.1.1 La méthode Hartree - Fock (HF – SCF)

Les méthodes de calcul ab initio basées sur le champ auto-cohérent sont très coûteuses en temps de calcul de par la difficulté du calcul des intégrales de répulsion électronique. Elles sont donc plutôt utilisées dans le cas de systèmes simples. La méthode Hartree-Fock (HF) [9,10] constitue le plus simple niveau de théorie pour des calculs ab initio et est pratiquement à la base de toutes les méthodes de calculs quantiques, ab initio et semi-empirique. Cette méthode utilise le principe variationnel dans lequel la fonction d'onde approchée d'un système quantique à N particules est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater, à partir de n spinorbitales, susceptible de représenter l'état fondamental du système. L'énergie associée est alors calculée à chaque modification des spinorbitales jusqu'à obtenir un minimum correspondant à l'état fondamental. Ces itérations vont se poursuivre jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron reste stationnaire, ce qui constitue la méthode dite de champ auto cohérent (SCF). Un calcul HF moléculaire fait intervenir des intégrales de répulsion électronique, qui sont des intégrales biélectroniques et ne sont pas toujours calculées aisément. Pour contourner la difficulté de ces calculs, des bases de fonctions gaussiennes ont été introduites. L'utilisation de ces bases dans les calculs SCF permet de calculer toutes les intégrales sans autres approximations que celles inhérentes à la méthode. Des combinaisons de gaussiennes, appelées « contractions », peuvent être utilisées pour améliorer la qualité de la base. C'est le cas de la base 6-31G dans laquelle les orbitales internes sont décrites par des combinaisons linéaires de 6 gaussiennes, alors que les orbitales de valence sont décrites deux fois, par une contraction de 3 gaussiennes et 1 gaussienne isolée. On peut également ajouter à la base des orbitales de polarisation de type d ou f pour les atomes lourds (que l'on note 6-31G* ou 6-31G(d)) ou de type p pour les hydrogènes (noté 6-31G** ou 6-31G(d,p)). C'est cette dernière que nous avons utilisée au cours de nos travaux.

Le principal problème de la théorie Hartree-Fock et de l'approximation orbitalaire est qu'elles ne prennent pas en compte les interactions électroniques, énergie de corrélation pourtant essentielle à une description réaliste des systèmes moléculaires. Ainsi, des méthodes de perturbation, telles que la théorie Møller-Plesset [11,12] ou celle de l'interaction de configurations (Configuration Interaction : CI) [13,14] ont été introduites pour prendre en compte ces effets de corrélation. Ces méthodes post-Hartree-Fock fournissent généralement de bons résultats pour la description des structures moléculaires mais sont extrêmement coûteuses en terme de ressources.

IV.1.2 Les méthodes semi-empiriques du champ auto cohérent

Les méthodes de calcul ab initio basées sur le champ auto-cohérent sont très coûteuses en temps de calcul de plus, il n'est pas forcément nécessaire pour le chimiste d'avoir des résultats précis mais des résultats qualitatifs peuvent s'avérer suffisants. Dans ce cas, les méthodes SCF semi-empiriques peuvent être employées avec comme objectif la diminution du temps de calcul tout en conservant un système qualitativement correct. Pour ces méthodes, seules les orbitales de Slater de la couche de valence sont considérées et certaines intégrales sont évaluées avec des expressions empiriques. Les méthodes semi-empiriques sont nombreuses et diffèrent les unes des autres par les approximations utilisées, ainsi que par les paramètres empiriques choisis.

La paramétrisation est ensuite adaptée au système étudié par des résultats expérimentaux ou à partir de modèles d'études ab initio. Cette paramétrisation intègre des effets de corrélation électronique lorsqu'elle est effectuée à partir de données expérimentales. En chimie organique, la méthode MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), basée sur une paramétrisation expérimentale, est très souvent utilisée. Les paramétrisations les plus récentes de MNDO, appelées AM1 (Austin Model) [15] et PM3 (Parametric Method) [16], donnent des résultats qualitativement corrects.

IV.2 Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les fonctionnelles DFT reposent sur une approche assez différente des méthodes du type SCF. Elles sont fondées sur un théorème dû à Hohenberg et Kohn (Prix Nobel de Chimie, 1998) tandis que les méthodes SCF s'appuient sur le calcul des fonctions d'onde selon les principes de Hartree-Fock. Les calculs DFT se basent sur le calcul des densités électroniques

$\rho(r)$, et non plus sur les fonctions d'onde, pour la détermination de l'énergie d'un système. Il a été démontré que la densité électronique d'un système permet d'aboutir à toutes ses propriétés dans un état fondamental. La densité est calculée à partir d'un déterminant de Slater, ce qui nécessite une base d'orbitales atomiques. Des approximations sont nécessaires pour le calcul de l'énergie. Dans une première approximation appelée LDA (Local Density Approximation), les électrons sont considérés localement comme un gaz homogène. Cette approximation ne peut pas s'appliquer à des systèmes fortement inhomogènes, tels que les atomes ou les petites molécules, ni à des systèmes dont les densités varient lentement. D'autres approximations plus récentes, telles que la GEA (Gradient Expansion Approximation[17]. (Generalized Gradient Approximation) [18], ne se limitent pas à un calcul de la densité en un point mais font également intervenir un gradient de densité électronique autour du point considéré.

Les fonctionnelles les plus couramment utilisées pour évaluer l'énergie d'échange et de corrélation sont B3P86, B3LYP ou BLYP. Les fonctionnelles DFT ne sont pas classées dans les méthodes ab initio. En effet, elles font intervenir des paramètres empiriques dans l'expression de l'hamiltonien. Ces méthodes de calcul sont de plus en plus utilisées car elles incluent en une seule étape le calcul de l'énergie de corrélation E_c ce qui donne des résultats plus performants et plus rapidement que les méthodes HF (Hartree-Fock) ou post HF. Ces méthodes sont considéré comme étant les plus adaptées à l'étude des polyoxométallate. Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend du temps de calcul disponible ainsi que de la précision recherchée. L'utilisation des outils de la modélisation moléculaire adaptés aux études chimiques recommande d'évaluer l'exactitude et les limites des résultats obtenus.

IV.3 Le type de base utilisée et les paramètres du logiciel

Le type de base utilisée est une Base de fonctions de Slater : Pseudopotentiel + Triple Zeta (TZP) de valence pour Mo (petit coeur), a fonctionnelle d'échange corrélation BP86 et l'option ZORA: qui introduit les corrections relativistes scalaires.

Des calculs d'optimisation géométrique et de stabilité, en solution et dans le vide, ont été réalisés sur une même structure. Les calculs d'optimisation géométrique nécessitent deux types de fichiers d'entrée pour le logiciel, un fichier JOB décrivant le types de base qu'utilise le logiciel et un fichier IN décrivant les paramètres de la structure étudiée c'est à dire les coordonnées cartésiennes des ses différents atomes et la charge etc...

Donc la méthodologie DFT a été utilisée pour optimiser les géométries des fragments en relation avec la structure de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ comme MoO_4^{2-} , $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$,

$[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ ainsi que le $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ de départ utilisé pour la synthèse du cluster. Nous avons utilisé à cet effet le programme ADF 2005 [22] avec la fonctionnelle d'échange-corrélation BP86, de type GGA[19] similaire aux calculs réalisés dans la thèse de Ali KCHMAR portant sur l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité et par la dynamique moléculaire Car-Parrinello des mécanismes de synthèse et d'isomérisation de nanomatériaux à base de polyoxométallates fonctionnalisés. Dans l'approximation utilisée, les électrons des couches profondes sont traités comme un cœur gelé dans lequel chaque sous-couche électronique est décrite par une orbitale de Slater unique[20]. Le molybdène est doté d'un « petit cœur » composé des couches 1s à 3s, 3p, et 3d incluses. Les autres couches électroniques entièrement ou partiellement peuplées dans la configuration fondamentale de l'atome neutre, jusqu'à 5s comprise, font partie des couches de valence et sont décrites chacune par des fonctions de base de Slater centrées sur le noyau atomique et contracté triple- ζ . Cette base de valence est complétée par une fonction diffuse de type p et une fonction de polarisation de type f. De même, les couches de valence des autres atomes formés par le POM sont décrites chacune par des fonctions de Slater contractées triple- ζ et chaque base atomique est complétée par une fonction de polarisation. Un jeu de fonctions de Slater auxiliaires centrées sur les atomes a été introduit pour représenter la distribution de la densité électronique dans l'espace moléculaire et simplifier ainsi le calcul de la contribution coulombienne à l'énergie en évitant le calcul par quadrature numérique d'intégrales quadricentriques[21]. Le procédé d'intégration numérique développée par Te Velde et al [22] a été calibré pour garantir une précision numérique de 10^{-6} hartree pour l'énergie, et le critère de convergence pour la norme du gradient dans l'optimisation de géométrie a été fixé à 10^{-3} hartree.

IV.4 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels de Mo_{132} -ACET

Nous avons donc réalisé une optimisation géométrique sur des fragments en relation avec la structure de Mo_{132} -ACET comme MoO_4^{2-} , $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_6]^-$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ ainsi que le $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ de départ utilisé pour la synthèse du cluster.

IV.4.1 Optimisation géométrique du précurseur potentiel MoO₄²⁻

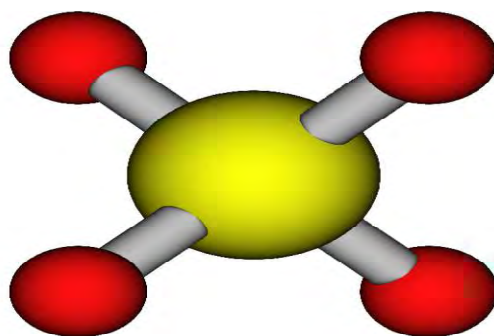
Les polyoxométallates sont formés principalement par des fragments présentant des géométries octaédriques (MO₆) mais on peut également observer des géométries pyramidales (MO₅) et tétraédriques (MO₄). La première espèce stable que nous trouvons en solution aqueuse (pH = 5) est le paramolybdate [Mo₇O₂₄]⁶⁻. A pH plus acide, des espèces contenant huit ou trente-six atomes de molybdène sont observées.

Les plus communes sont celles qui contiennent un groupe oxo terminal et cinq groupes oxo en pont (octaèdre de type I), et celle qui contiennent deux groupes oxo terminaux et quatre groupes oxo en pont (octaèdre de type II) [23]. Les structures tridimensionnelles des polyoxométallates sont décrites dans la plupart des cas comme un assemblage compact

$132 \text{ MoO}_4^{2-} + 15\text{N}_2\text{H}_6^{2+} + 30\text{CH}_3\text{COOH} + 192\text{H}^+ \rightarrow [\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-} + 15\text{N}_2 + 84\text{H}_2\text{O}$

d'octaèdres (Mo₆) partageant soit des sommets (un groupe μ₂-oxo en pont), soit des arêtes (deux groupes μ₂-oxo en pont) soit, plus rarement, une face (trois groupes μ₂-oxo en pont).

C'est ainsi que nous avons commencé par l'optimisation géométrique sur le fragment le plus simple (MO₄) dans le vide et avec solvation. Cette optimisation permet, au terme d'un double processus d'optimisation de la distribution de la densité électronique basée sur le critère variationnel d'une part, de la géométrie moléculaire d'autre part, de reproduire avec une bonne précision la géométrie optimale de petites molécules ou fragments. Notre but était ici d'analyser de façon qualitative et quantitative les interactions à l'origine de la stabilité du système et le coût énergétique de l'adaptation structurale mutuelle entre les fragments.



MoO₄²⁻

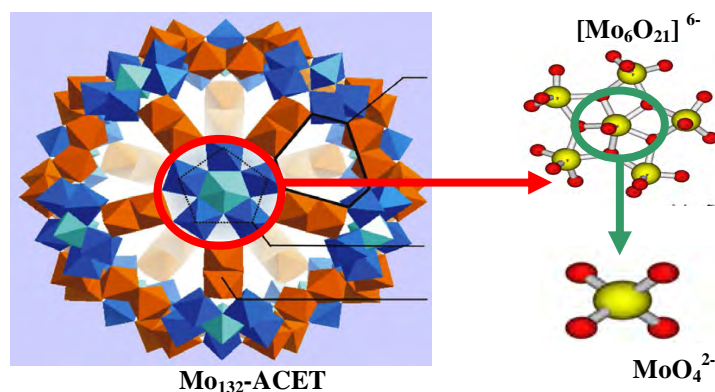


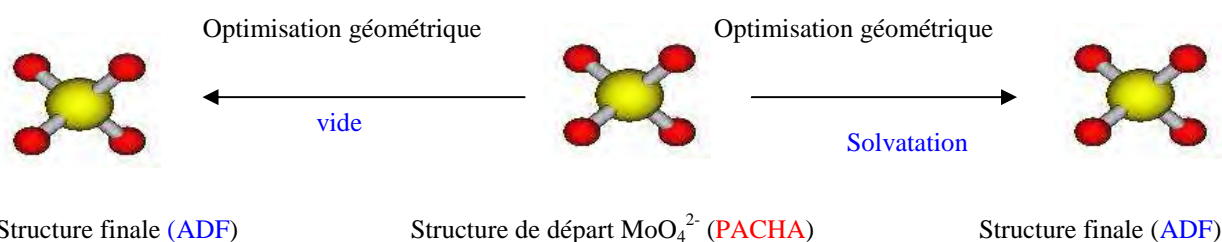
Figure IV.1 : Le complexe MoO_4^{2-} dans $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$

Il faut signaler que le fragment de départ MoO_4^{2-} est un précurseur de la brique de construction $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ du $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$, le fragment MoO_4^{2-} a été extrait du cluster $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ et modélisé grâce au programme PACHA (Partial Charges Analysis) développé au laboratoire de Chimie Moléculaire de l'État Solide UMR 7140 CNRS/ULP par le professeur Marc HENRY, travail important et nécessaire car dans la littérature on trouve souvent des coordonnées cristallographiques et grâce à ce logiciel PACHA ces coordonnées cristallographiques sont transformées en coordonnées cartésiennes bien symétrisées ce qui est obligatoire pour des calculs DFT pour une réduction du temps de calcul. Il faut noter que tous les paramètres d'un fragment (distances inter-atomiques, angle, etc...) avant optimisation géométrique sont ceux trouvés dans la littérature.

Pour le test de convergence géométrique, 5 tests doivent être satisfaits:

- 1 Test sur l'abaissement de l'énergie d'un cycle à l'autre (doit être inférieur à 0,001 hartree)
- 2 Test sur la valeur du gradient maximal de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes
- 3 Test par rapport aux moindres carrés (ms = mean squares) sur l'ensemble des valeurs des gradients
- 4 Test par rapport à la variation maximale enregistrée sur les coordonnées cartésiennes
- 5 Test par rapport aux moindres carrés sur l'ensemble des variations des coordonnées cartésiennes (toujours par rapport au cycle d'optimisation précédent, s'il existe)

Pour l'obtention de la géométrie d'énergie minimale, le logiciel procède à plusieurs cycles de calculs (n cycles) de l'énergie de liaison et des coordonnées cartésiennes. Dans le cas du MoO_4 , la convergence a été obtenue au bout de 5 cycles.



Les coordonnées cartésiennes de départ et celles obtenues après optimisation géométrique sont présentées dans le Tableau IV.1.

Atomes	Coordonnées finales (Å) (ADF) dans le VIDE			Coordonnées de départ (Å) (PACHA)			Coordonnées finales (Å) (ADF) avec SOLVATATION		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 Mo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
2 O	1,04	1,04	1,04	1,01	1,01	1,01	1,04	1,04	1,04
3 O	1,04	-1,04	-1,04	1,01	-1,01	-1,01	1,04	-1,04	-1,04
4 O	-1,04	1,04	-1,04	-1,01	1,01	-1,01	-1,04	1,04	-1,04
5 O	-1,04	-1,04	1,04	-1,01	-1,01	1,01	-1,04	-1,04	1,04

Tableau IV.1 : Coordonnées de départ et finales après optimisation géométrique

Les coordonnées de départ et finales après optimisation géométrique sont redondantes du fait de la symétrie T_d .

Les distances inter-atomiques sont présentées dans le Tableau IV.2.

Atomes	Dist. inter-atomiques finales (ADF) dans le VIDE	Dist. inter-atomiques départ (PACHA)	Dist. inter-atomiques finales (ADF) avec SOLVATATION
Mo(1)-O(2)	1,81 Å	1,76 Å	1,81 Å
Mo(1)-O(3)	1,81 Å	1,76 Å	1,81 Å
Mo(1)-O(4)	1,81 Å	1,76 Å	1,81 Å
Mo(1)-O(5)	1,81 Å	1,76 Å	1,81 Å

Tableau IV.2 : Distances inter-atomiques de départ et finales après optimisation géométrique

Les quatre distances Mo-O sont identiques par symétrie et l'angle est bien celui d'un tétraèdre

Les angles finaux après calcul sont présentés dans le Tableau IV.3 :

Atomes	Angles finaux (ADF) dans le VIDE	Angle départ (PACHA)	Angles finaux (ADF) SOLVATATION
O-Mo-O	109,4 °	109,4°	109,4°

Tableau IV.3 : Angles de départ et finaux après optimisation géométrique

IV.4.1.1 Description des atomes du précurseur potentiel MoO_4^{2-}

Description des différents atomes de MoO_4 , les tableaux IV.4, IV.5, IV.6 donnent pour chaque atome, la charge totale, la valeur L de la densité pour chaque spin des électrons de valence des atomes (intégrées) L: Nombre quantique azimutal: Désigne le type d'orbitales atomiques caractérisées par son nombre de nœuds et sa Multiplicité croissante: S, P, D, F, G, ..., et le potentiel électrostatique

Les charges atomiques finales sont présentées dans le Tableau IV.4.

Atomes	Charges finales (ADF) dans le VIDE	Charges départ (PACHA)	Charges finale (ADF) SOLVATATION
Mo(1)	1,68	1,77	1,68
O(2)	-0,92	-0,94	-0,92
O(3)	-0,92	-0,94	-0,92
O(4)	-0,92	-0,94	-0,92
O(5)	-0,92	-0,94	-0,92
Totales	-2	-1,99	-2

Tableau IV.4 : Charges des atomes de départ et finaux après optimisation géométrique

Atomes	Densité de spin (ADF dans le VIDE)				Densité de spin (ADF avec SOLVATATION)			
	S	P	D	F	S	P	D	F
Mo(1)	2,0527	6,3567	3,9104	0,0000	2,0242	6,2560	3,7363	0,0000
O(2)	1,9442	4,9537	0,0221	0,0000	1,9485	5,0247	0,0226	0,0000
O(3)	1,9442	4,9537	0,0221	0,0000	1,9485	5,0247	0,0226	0,0000
O(4)	1,9442	4,9537	0,0221	0,0000	1,9485	5,0247	0,0226	0,0000
O(5)	1,9442	4,9537	0,0221	0,0000	1,9485	5,0247	0,0226	0,0000
Totales	9,8295	26,1715	3,9988	0,0000	9,8182	26,3548	3,8267	0,0000
Mo(1)	2,0527	6,3567	3,9104	0,0000	2,0242	6,2560	3,7363	0,0000

Tableau : IV.5 : Comparaison des valeurs de la densité pour chaque spin des électrons de valence des atomes dans le vide et en solution

La densité de spin est la densité d'électron appliquée aux radicaux libres. On constate que la densité de spin S, P, D et F des atomes du MoO_4^{2-} sont pratiquement identiques dans l'ensemble dans le vide et en solution. Dans le vide la densité de spin P totale est très élevée par rapport aux autres avec une valeur de 26,1715, la densité de spin S totale a une valeur de 9,8295, la densité de spin D totale a une valeur de 3,9988 et la densité de spin F totale est nulle. En solution la densité de spin P totale est aussi plus élevée que les autres densités de spin S, D, F avec une valeur de 26,3548, la densité de spin S totale à une valeur de 9,8182, la densité de spin D totale à une valeur de 3,8267 et la densité de spin F totale est nulle.

Le Potentiel électrostatique des atomes de MoO_4^{2-} sont présentées dans le Tableau IV.6.

Atomes	Potentiel électrostatique (ADF dans le VIDE)	Potentiel électrostatique (ADF SOLVATATION)
Mo (0)	13,033	13,028
O (1)	7,540	7,556
O (2)	7,540	7,556
O (3)	7,540	7,556
O (4)	7,540	7,556
Total	43,193	43,252

Tableau IV.6 : Comparaison des valeurs du potentiel électrostatique des différents atomes dans le vide et en solution

L'état électrique des différents atomes du complexe MoO_4^{2-} a été calculé dans le vide et en solution car le champ électrostatique peut être caractérisé simplement à l'aide d'une fonction appelée potentiel électrostatique. Cette fonction scalaire est souvent plus simple à déterminer que le champ électrostatique. Cette appellation est justifiée par l'interprétation de cette fonction en terme d'énergie potentielle d'une charge soumise aux effets d'un champ électrostatique. On constate que l'atome de molybdène a un potentiel électrostatique deux fois plus élevée que celui des atomes d'oxygène dans les deux cas. Dans le vide et en solution le potentiel électrostatique du complexe MoO_4^{2-} reste pratiquement le même.

IV.4.1.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires, classées par représentation irréductible du groupe de symétrie T_d sont présentées dans le Tableau IV.7.

énergies d'orbitales ADF dans leVIDE			énergies d'orbitales ADF avec SOLVATATION		
Rep. Irred.	Occup.	E (eV)	Rep. Irred	Occup.	E (eV)
T ₂	6,00	3,2856	T ₂	6,00	-6,3538
T ₁ (HOMO)	6,00	3,9671	T ₁ (HOMO)	6,00	-5,7220
A ₁ (LUMO)	0,00	7,3527	E (LUMO)	0,00	-1,1107
E	0,00	8,4063	A ₁	0,00	-0,0581
T ₂	0,00	9,9858	T ₂	0,00	0,6794

Tableau IV.7: Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

HOMO: Highest Occupied Molecular orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

On distingue parmi les orbitales moléculaires (OM), deux orbitales d'un intérêt particulier: les orbitales HOMO (HO) et LUMO (BV), HOMO et LUMO sont respectivement les acronymes de highest occupied molecular orbital (plus haute orbitale moléculaire occupée), en français HO (pour Haute Occupée), et de lowest unoccupied molecular orbital (plus basse orbitale moléculaire inoccupée), en français BV (pour Basse Vacante). Ces orbitales spécifiques sont appelées orbitales frontières. La différence d'énergie entre ces orbitales définit le « gap HOMO-LUMO ». Plus le gap HOMO-LUMO est grand, plus la molécule est stable par rapport à une attaque chimique. L'HOMO est donc comme son acronyme l'indique, la plus haute (en énergie) orbitale moléculaire occupée par un électron ou un doublet d'électron, et la LUMO l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée par un électron. Le premier à mettre en évidence le rôle de ces orbitales dans les mécanismes réactionnels en chimie fut le chimiste japonais Ken'ichi Fukui. Dans le cas de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ après calcul ADF dans le vide, la HOMO est de symétrie T_1 (triplement dégénérée, occupée par 6 électrons) et la LUMO est de symétrie A_1 . Le gap HOMO-LUMO est égal à 3,3856 eV. D'après les calculs par ADF solvation, la HOMO est de symétrie T_1 (triplement dégénérée, occupée par 6 électrons) et la LUMO est de symétrie E. Le gap HOMO-LUMO est égal à 4,6113 eV, Ces valeurs de gap (valeur absolue de la différence d'énergie des deux orbitales) HOMO-LUMO: 3,3856 eV 4,6113 eV sont nettement inférieures à celle (6,6 eV) publiée dans la littérature.[24]. Le gap HOMO-LUMO trouvé en solvation est plus élevé que celui trouvé dans le vide ce qui est normal car $(\text{MoO}_4)^{2-}$ est plus stable en solution que dans le vide et l'on sait que plus le gap est élevé plus la molécule est stable. L'analyse de population nous permet de décrire la HOMO et la LUMO afin de savoir quelles orbitales atomiques interviennent dans les orbitales frontières.

Le Tableau IV.8 se lit de la façon suivante:

L'énergie de l'orbitale (déjà indiquée plus haut dans la liste des orbitales), l'occupation (2 ou 0 dans le cas d'un calcul «restricted»), la représentation irréductible (du groupe T_d), le pourcentage de la composante atomique ex, 1s, 1px, 2s (respectivement 96,53%, 1,68% et 1,27%), les composantes ayant un pourcentage plus faible ne sont pas indiquées. Les caractéristiques de l'orbitale atomique correspondante (exposant et population dans le calcul de l'atome neutre), et la définition de l'atome de référence: ex, 2 O: atome d'oxygène, le deuxième dans la liste des atomes.

IV.4.1.3 Les orbitales frontières HOMO/LUMO du $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide et avec solvatation

HOMO (dans le VIDE)						
E(eV)	Occ.	OM	%	SFO	E(eV)	Fragment
3,967	2,00	1 T ₁ :1	100 %	1 px	-9,197	O
3,967	2,00	1 T ₁ :2	100 %	1 py	-9,197	O
3,967	2,00	1 T ₁ :3	100%	1 pz	-9,197	O

Tableau IV.8 : Orbitale frontière HOMO du $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

Ce tableau analyse les coefficients les plus importants de l'orbitale moléculaire frontière doublement occupée d'énergie 3,967 eV et triplement dégénérée T₁ appelée HOMO (cette énergie apparaît dans le tableau des orbitales moléculaires (OM) du calcul convergé). Par exemple, les orbitales de symétrie 1T₁:1, 1T₁:2 et 1T₁:3 ont un coefficient pratiquement unique (son poids est de 100% du total, ce qui signifie que l'ensemble des autres coefficients de cette OM sont considérés comme négligeables). Ces coefficients se réfèrent à leur plus haute orbitale de symétrie respectivement py, px et px correspondant à l'atome d'oxygène numéroté 2 dans la liste des atomes. Dans le calcul atomique de l'oxygène, ces orbitales correspondent respectivement à une 1p:y, 1p:x et 1p:z, elles sont occupées respectivement à 4/3 et leur énergie est de -9,197 eV.

LUMO (dans le VIDE)						
E(eV)	Occ	MO	%	SFO	E(eV)	Fragment
7,353	0,00	4 A ₁	75,45%	3 s	0,877	Mo
			24,17%	5 s	-4,287	Mo

Tableau IV.9 : Orbitale frontière LUMO du $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

Ce tableau analyse aussi les coefficients les plus importants de l'orbitale moléculaire frontière non occupée d'énergie 7,353 eV appelée LUMO (cette énergie apparaît dans le tableau des orbitales moléculaires (OM) du calcul convergé). Par exemple, la quatrième orbitale de symétrie A₁ a deux coefficients respectivement 75,45%, et 24,17%. Ce coefficient 75,45% se réfère à la plus basse orbitale de symétrie s correspondant à l'atome de Mo numéroté 1 dans la liste des atomes. Dans le calcul atomique du Mo cette orbitale correspond à une 3s, elle est non occupée et son énergie est de 0,877 eV. Le coefficient 24,17% se réfère à la plus basse orbitale de symétrie s correspondant à l'atome de Mo numéroté 1 aussi dans la liste des atomes, Dans le calcul atomique du Mo cette orbitale correspond à une 5s, elle est une fois occupée et son énergie est de -4,287eV.

Les orbitales frontières HOMO/LUMO du $(\text{MoO}_4)^{2-}$ en solvatation sont représentées sur le tableau ci-dessous, qui analyse les coefficients les plus importants de l'orbitale moléculaire

frontière doublement occupée d'énergie -5,722 et triplement dégénéré T_1 appelé HOMO (cette énergie apparaît dans le tableau des orbitales moléculaires (OM) du calcul convergé), les orbitales de symétrie $1T_1:1$, $1T_1:2$ et $1T_1:3$ ont un coefficient pratiquement unique (son poids est de 100% du total, ce qui signifie que l'ensemble des autres coefficients de cette OM sont considérés comme négligeables. Ces coefficients se réfèrent à leurs plus haute orbitale de symétrie respectivement p_y , p_x et p_z correspondant à l'atome d'oxygène numéroté 2 dans la liste des atomes. Dans le calcul atomique de l'oxygène, ces orbitales correspondent respectivement à une $1p:y$, $1p:x$ et $1p:z$, elles sont occupées respectivement à 4/3 (1,33) et leur énergie est de -9,197 eV.

HOMO (Solvation)						
E(eV)	Occ.	MO	%	SFO	E(eV)	Fragment
-5,7222		1 $T_1:1$	100 %	1 $p:y$	-9,197	O
-5,7222		1 $T_1:2$	100 %	1 $p:x$	-9,197	O
-5,7222		1 $T_1:3$	100 %	1 $p:z$	-9,197	O

Tableau IV.10 : Orbitale frontière HOMO du $(MoO_4)^{2-}$ solvation

Ce tableau analyse aussi les coefficients les plus bas de l'orbitale moléculaire frontière occupée d'énergie -5,722 appelé HOMO (cette énergie apparaît dans le tableau des orbitales moléculaires (OM) du calcul convergé), les orbitales de symétrie $1T_1:1$, $1T_1:2$ et $1T_1:3$ ont un seul coefficient, 100%, et se réfèrent respectivement aux orbitales de symétrie $1p:y$, $1p:x$ et $1p:z$ correspondant à l'atome d'oxygène numéroté 2 dans la liste des atomes. Elles sont occupées respectivement à 2 et leur énergie est de -5,722eV.

LUMO (Solvation)						
E(eV)	Occ.	MO	%	SFO	E (eV)	Fragment
-1,111	0,00	52,51%	1 $d:z^2$	-3,877	1 Mo	52,51%
		37,21%	1 $p:x$	-9,197	2 O	37,21%
		9,79%	2 $d:z^2$	3,475	1 Mo	9,79%
-1,111	0,00	52,51%	$d:x^2-y^2$	-3,877	1 Mo	52,51%
		37,21%	1 $p:x$	-9,197	2 O	37,21%
		9,79%	2 $d:x^2-y^2$	3,475	1 Mo	9,79%

Tableau IV.11 : Orbitale frontière LUMO du $(MoO_4)^{2-}$ avec solvation

Ce tableau analyse aussi les coefficients les plus importants de l'orbitale moléculaire frontière non occupée d'énergie $-1,111$ appelé LUMO (cette énergie apparaît dans le tableau des orbitales moléculaires (OM) du calcul convergé), les orbitales de symétrie $2 E_1 : 1$ et $2 E_1 : 2$ ont quatre coefficients respectivement $52,51\%$, $37,21\%$, $9,79\%$ et $-1,20\%$. Ce coefficient $52,51\%$ se réfère à l'orbitale de symétrie $1 d:z^2$ et $d:x^2-y^2$ correspondant à l'atome de Mo numéroté 1 dans la liste des atomes. Elles sont occupées respectivement à 1 et leur énergie est de $-3,877$ eV. Le coefficient $37,21\%$ se réfère à l'orbitale de symétrie $1 p:x$ et $1 p:x$ correspondant à l'atome d'oxygène numéroté 2 dans la liste des atomes. Elles sont occupées respectivement à $4/3$ (1,33) et leur énergie est de $-9,197$ eV. Le coefficient $9,79\%$ se réfère à l'orbitale de symétrie respectivement $2 d:z^2$ et $2 d:x^2-y^2$ correspondant à l'atome de Mo numéroté 1 dans la liste des atomes. Elles sont occupées à 0 et leur énergie est de $3,475$ eV. Et le dernier coefficient $-1,20\%$ est une erreur d'arrondi évidente due à la présence d'orbitales diffuses, cette OM est considéré comme négligeable. Nous avons réalisé la visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO dans le vide et en solution grâce à un logiciel ADFview.

IV.4.1.4 Visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO de $(MoO_4)^{2-}$ en solution

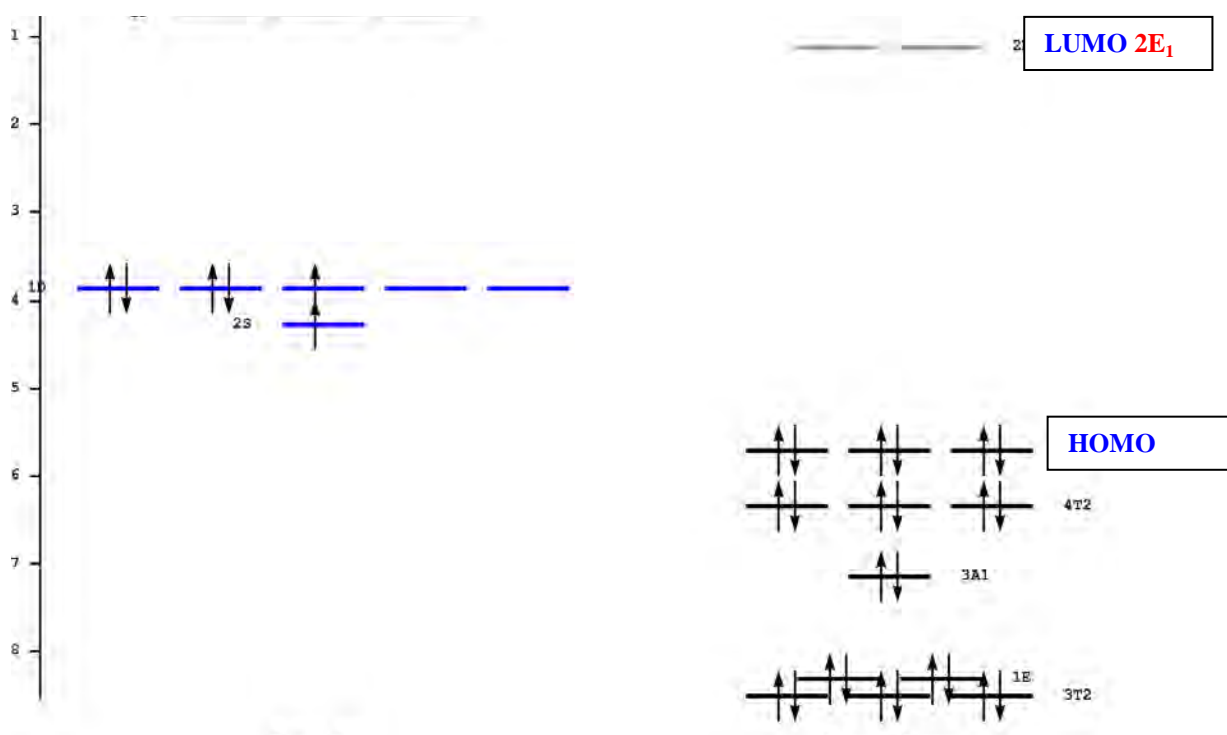


Figure IV.2 : Les orbitales frontières HOMO/LUMO de $(MoO_4)^{2-}$ avec solvation

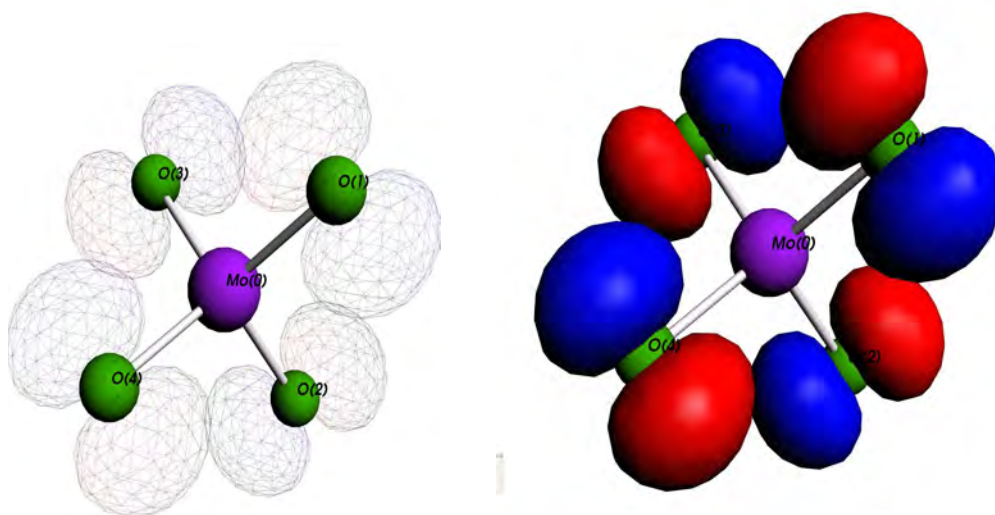


Figure IV.3 : Visualisation de l'orbitale frontière de la HOMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ en solution

La visualisation montre que l'orbitale moléculaire frontière HOMO doublement occupée et triplement dégénérée $1T_1:1$, $1T_1:2$ et $1T_1:3$ est uniquement constituée d'oxygène.

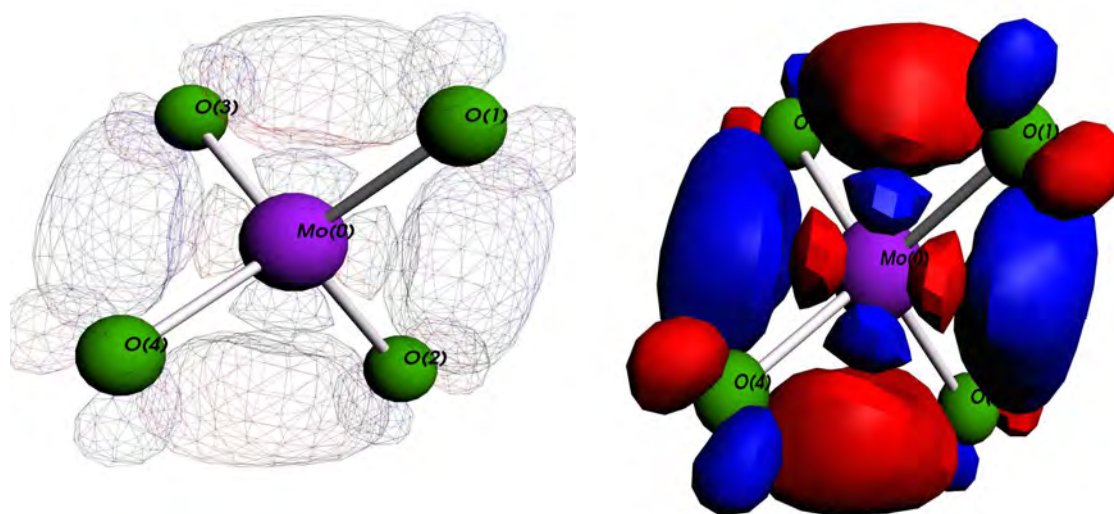


Figure IV.4: Visualisation de l'orbitale frontière de la LUMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ en solution

La visualisation montre que l'orbitale moléculaire frontière LUMO non occupée et doublement dégénérée $2E_1:1$ et $2E_1:2$ est constitué d'atome d'oxygène et de molybdène contrairement à l'orbitale frontière HOMO qui est constituée uniquement d'oxygène.

IV.4.1.5 Visualisation des orbitales frontières HOMO/LUMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

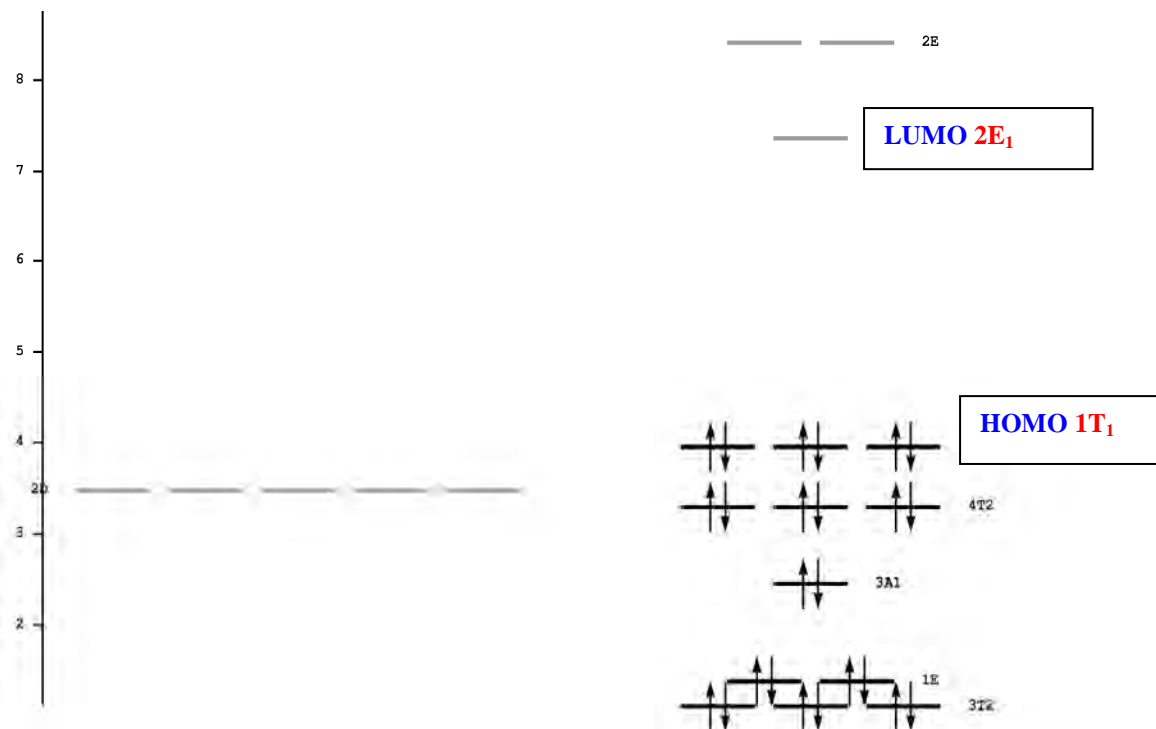


Figure IV.5 : Les orbitales frontières HOMO/LUMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

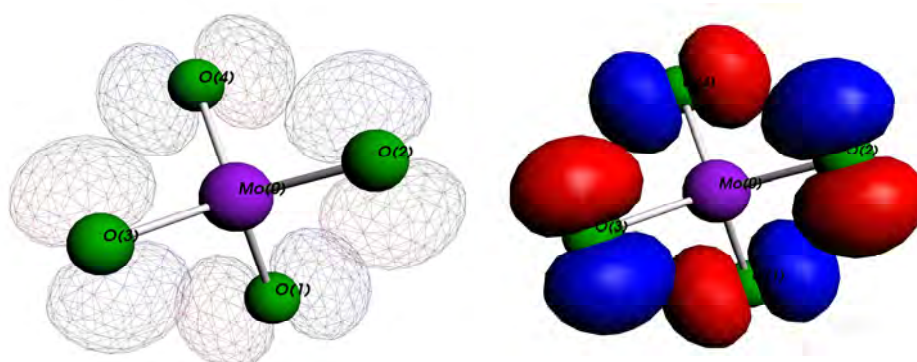


Figure IV.6 : Visualisation de l'orbitale frontière de la HOMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

La visualisation montre que l'orbitale moléculaire frontière HOMO doublement occupée et triplement dégénérée $1T_{1:1}$, $1T_{1:2}$ et $1T_{1:3}$ est l'orbital HOMO est constituée uniquement d'oxygène.

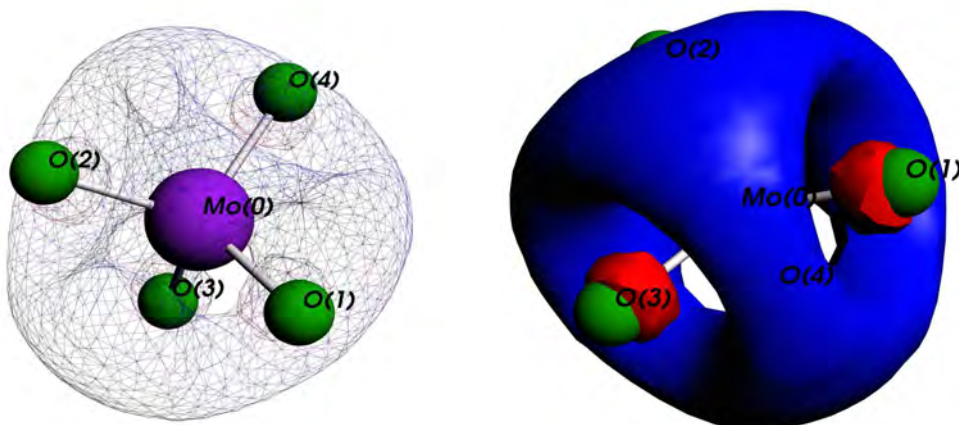


Figure IV.7 : Visualisation de l'orbitale frontière de la LUMO de $(\text{MoO}_4)^{2-}$ dans le vide

La visualisation montre que l'orbitale moléculaire frontière LUMO non occupée et non dégénérée $4A_1$ est constituée uniquement de molybdène contrairement à l'orbitale frontière HOMO qui est constituée uniquement d'oxygène.

IV.4.1.6 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien

L'énergie de liaison totale est décomposée en énergie électrostatique, énergie cinétique, énergie coulombienne, échange-corrélation. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV.12.

Décomposition de l'énergie	dans le vide (eV)	avec solvation (eV)
Energie électrostatique	-22,4089	-23,1242
Energie cinétique	42,5701	48,3107
Energie d'orbitale	-18,5921	-21,5755
Energie XC	-39,8109	-41,7703
Energie de solvation	0	-9,9643
Energie de liaison totale	-38,2418	-48,1236

Tableau IV.12 : Décomposition de l'énergie dans le vide et avec solvation

La décomposition de l'énergie de liaison montre l'intérêt de la solvation (Energie de solvation -9,9643 eV) ce qui rend l'énergie de liaison totale du MoO_4^{2-} plus basse donc l'espèce plus stable dans son ensemble en solution.

IV.4.1.7 Valeur de l'énergie de liaison

Les valeurs de l'énergie de liaison sont données à trois niveaux d'approximation (chaque fois en hartrees et en eV) : LDA (Local Density Approximation): l'approximation la plus simple,

dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique, mais pas du gradient de la densité. Le terme d'échange (X) contient une correction relative au gradient – mais pas le terme de corrélation. Et l'échange ET la corrélation tiennent compte de la correction de gradient. C'est le seul résultat dont on tiendra compte

Energies de liaison	ADF (VIDE)	ADF (solvation)
Bond Energy LDA	-41,157 eV	-51,028 eV
GGA-X	-36,679 eV	-46,578 eV
GGA-XC	-38,241 eV	-48,123 eV

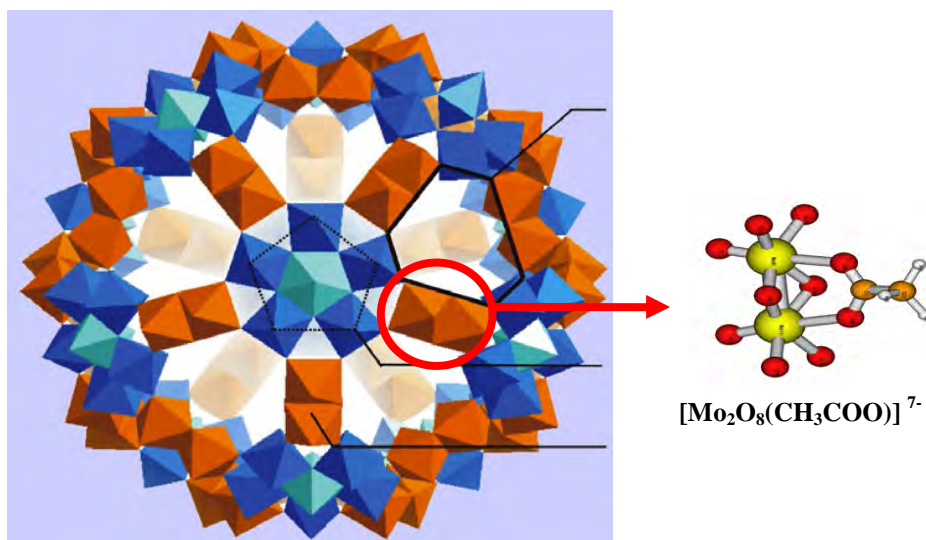
Tableau IV.13: Energie de liaison totale

Un système évolue spontanément vers un état de moindre énergie (énergie plus faible). Ce qui correspond à un état plus stable, donc si deux atomes A et B s'unissent pour former une molécule A—B c'est que cette molécule possède moins d'énergie que les atomes isolés et représentent donc un système plus stable que celui formé par les deux atomes isolés. Donc $(\text{MoO}_4)^{2-}$, le précurseur potentiel du Mo132-ACET existe et il est plus stable en solution que dans le vide ce qui justifie les résultats du gap HOMO-LUMO.

IV.4.2 Optimisation géométrique du précurseur potentiel $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$

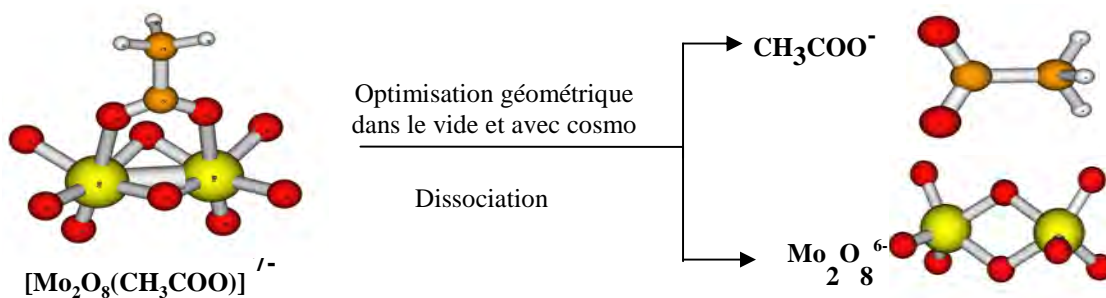
Le fragment organométallique $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$ est considéré comme l'unité de connection du Mo132-ACET.

Depuis plusieurs années, la chimie des polyoxométallates contenant des fragments organométalliques s'est largement développée. Beaucoup de travaux ont été menés dans ce domaine principalement par Klemperer [25], Finke [26], Isobe [27] et très récemment par Gouzerh et Proust [28] et Süss-Fink [29]. L'intérêt de ces composés réside dans le fait qu'ils peuvent être considérés comme des oxydes solubles comparables aux oxydes métalliques utilisés en catalyse hétérogène. Cette ressemblance permettrait d'utiliser les oxydes organométalliques comme des modèles pour mieux connaître le comportement des surfaces d'oxydes métalliques et par la même, d'étudier leurs propriétés catalytiques et leur réactivité [30]. Le fragment organométallique $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$ à été extrait du Cluster Mo132-ACET et modélisé grâce au programme PACHA (Partial Charges Analysis) développé au laboratoire de Chimie Moléculaire de l'État Solide UMR 7140 CNRS/ULP par le professeur Marc HENRY. [31] [32] [33]



Mo₁₃₂-ACET

Figure IV.8 Structure du précurseur potentiel [Mo₂O₈(CH₃COO)]⁷⁻

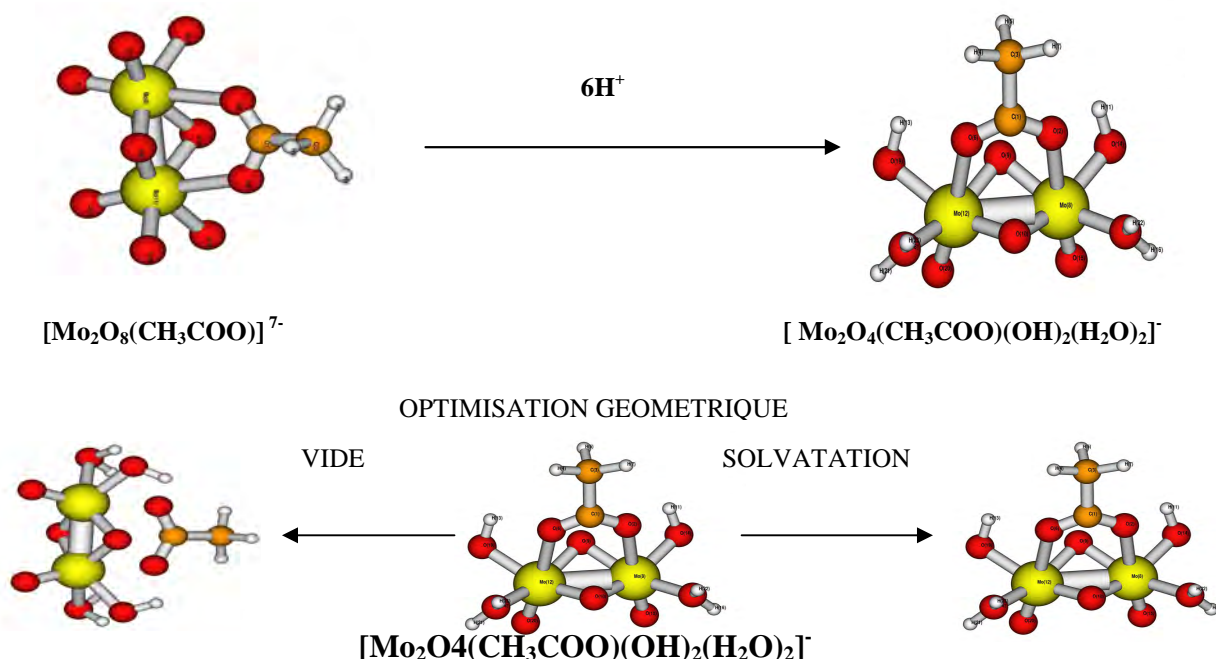


Les angles de départ : Mo-O-Mo = 81,634° O-C-O = 126,269°

Distances inter-atomiques	Départ (PACHA)
Mo-Mo	2,5694Å
C-C	1,5301Å
Mo-O(pontantes C)	2,6008Å
C-O(pontantes Mo)	1,1900Å
Mo-O(pontantes Mo)	1,9576Å
Mo-O(terminales)	1,7124Å
Mo-OH	2,0659Å
Mo-H ₂ O	2,2848Å

Tableau IV.14: Distances inter-atomiques de départ (PACHA)

Les optimisations géométriques par ADF dans le vide et en tenant compte du solvant (eau) conduisent à une dissociation du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$ en deux structures plus stables l'acétate CH_3COO^- et le complexe $\text{Mo}_2\text{O}_8^{6-}$. Les distances et angles obtenus sont respectivement $\text{Mo-Mo} = 2,22 \text{ \AA}$ $\text{Mo-O}(\text{pontante}) = 2,0888 \text{ \AA}$ et $\text{C-C} = 1,5879 \text{ \AA}$, $\text{Mo-O}(\text{terminal}) = 1,8397 \text{ \AA}$, les angles $\text{Mo-O-Mo} = 114,128^\circ$ $\text{O-C-O} = 123,195^\circ$. Cette dissociation s'explique du fait que le complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$ n'a pas de minimum d'énergie dans son ensemble donc n'existe pas et la répulsion électronique entre les deux fragments chargés 6^- et 1^- les éloigne à l'infini. On constate aussi que la distance de la liaison métal-métal dans le complexe $\text{Mo}_2\text{O}_8^{6-}$ passe de $2,5694 \text{ \AA}$ à $2,22 \text{ \AA}$. L'optimisation géométrique n'a pas convergé vers une solution acceptable en raison de la présence d'orbitales inoccupées de basse énergie, pour résoudre ce problème il faudra donc procéder à une permutation d'orbitale nécessaire ou une protonation (6H^+) du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{CH}_3\text{COO})]^{7-}$ pour baisser la charge afin de le stabiliser, C'est ainsi que nous avons baissé la charge par protonation, donnant le nouveau complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ avec la formation de deux molécules d'eau et deux OH en position CIS.



L'optimisation géométrique par ADF du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ de type de symétrie C_s a convergé vers une solution acceptable dans le vide et avec prise en compte de la solvation. Dans des calculs dans le vide on constate une distance Mo-O (pontantes C)

égale 2,6008Å valeur nettement supérieur à celle (2,22Å) publiée dans la littérature donc on peut considérer que le complexe tend à se dissocier dans le vide.

distances inter-atomiques	ADF VIDE	Départ (PACHA)	ADF SOLVATATION
Mo-Mo	2,5694Å	2,6366 Å	2,5723Å
C-C	1,5301Å	1,5656Å	1,5656Å
Mo-O(pontantes C)	2,6008Å	2,3377Å	2,3803Å
C-O(pontantes Mo)	1,1900Å	1,1900Å	1,2805Å
Mo-O(pontantes Mo)	1,9576Å	1,9434Å	1,9832Å
Mo-O(terminales)	1,7124Å	1,6981Å	1,7366Å
Mo-OH	2,0659Å	2,0477Å	2,0192Å
Mo-H ₂ O	2,2848Å	2,0596Å	2,2504Å

Tableau IV.15 : Comparaison des distances de départ (PACHA), ADF dans le vide et avec solvation

Angles	ADF VIDE	Départ (PACHA)	ADF SOLVATATION
Mo-O-Mo	86,953°	80,863°	81,634°
O-C-O	124,625°	124,801°	126,269°

Tableau IV.16 : Comparaison des angles de départ (PACHA), ADF dans le vide et ADF avec solvation

IV.4.2.1 Description des différents atomes de [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)₂]⁻

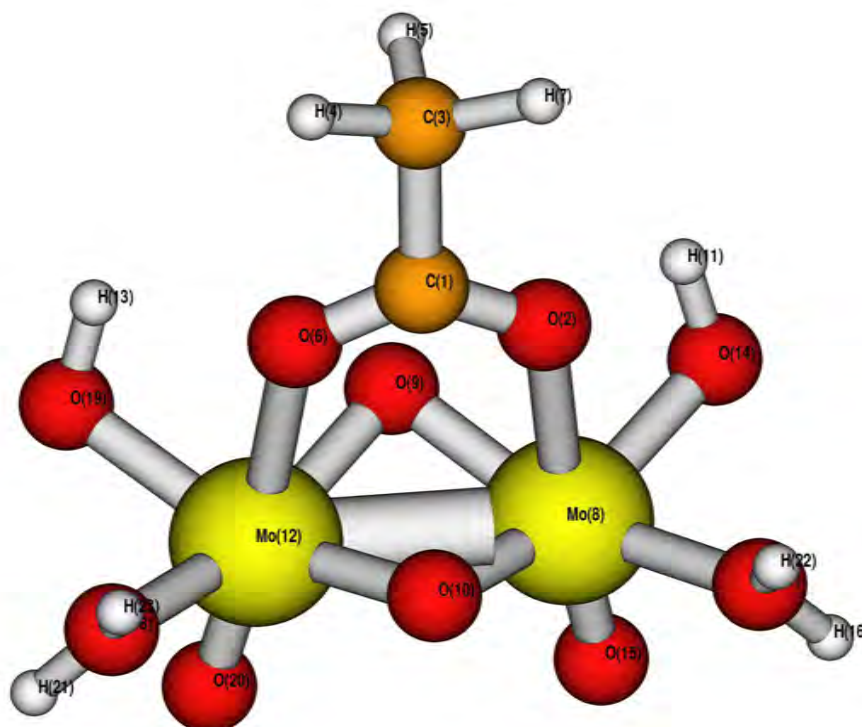


Figure IV.9 Numéros des atomes du complexe [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)₂]⁻

Charges atomiques de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$		
Atomes	Charges ADF (SOLVATATION)	Charges ADF (VIDE)
C(1)	0,8825	0,8549
O(2)	-0,7361	-0,7164
C(3)	0,1618	0,1847
H(4)	-0,0838	-0,1074
H(5)	-0,0497	-0,0815
O(6)	-0,7361	-0,7164
H(7)	-0,0838	-0,1074
Mo(8)	1,9813	1,9841
O(9)	-0,8861	-0,8226
O(10)	-0,8923	-0,8304
H(11)	0,2828	0,2510
Mo(12)	1,9813	1,9841
H(13)	0,2828	0,2510
O(14)	-0,8508	-0,8050
O(15)	-0,7753	-0,6925
H(16)	0,3695	0,2754
O(17)	-0,6774	-0,6718
O(18)	-0,6774	-0,6718
O(19)	-0,8508	-0,8050
O(20)	-0,7753	-0,6925
H(21)	0,3695	0,2754
H(22)	0,3816	0,3300
H(23)	0,3816	0,3300
Totales	-1	-1

Tableau IV.17 : Comparaisons des charges atomiques de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans le vide et avec solvation

Les atomes de molybdène ont pratiquement les même les charges dans le vide et en solution de même pour les atomes d'oxygène et on constate une petite fluctuation au niveau de la charge des hydrogènes en solution et dans le vide mais la charge totale du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ reste la même.

Densité de spin des différents atomes de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$									
Densité de spin (avec SOLVATATION)					Densité de spin (dans le VIDE)				
Atomes	S	P	D	F	Atomes	S	P	D	F
C(1)	0,9059	2,0345	0,1771	0,0000	C(1)	0,8913	2,0724	0,1814	0,0000
O(2)	1,8704	4,8165	0,0492	0,0000	O(2)	1,8745	4,7928	-0,0492	0,0000
C(3)	1,0351	2,7626	0,0000	0,0000	C(3)	1,0199	2,7536	0,0417	0,0000
H(4)	1,0120	0,0717	0,0000	0,0000	H(4)	1,0350	0,0723	0,0000	0,0000
H(5)	-0,9733	0,0764	0,0000	0,0000	H(5)	1,0025	0,0790	0,0000	0,0000
O(6)	1,8704	0,0492	0,0492	0,0000	O(6)	1,8745	4,7928	0,0492	0,0000
H(7)	1,0120	0,0717	0,0000	0,0000	H(7)	1,0350	0,0723	0,0000	0,0000
Mo(8)	1,9414	6,1991	3,8783	0,0000	Mo(8)	1,9517	6,1760	3,8881	0,0000
O(9)	1,9548	4,8938	0,0375	0,0000	O(9)	1,9623	4,8215	0,0388	0,0388
O(10)	1,9498	4,9084	0,0341	0,0000	O(10)	1,9595	4,8336	0,0373	0,0000
H(11)	0,6068	0,1103	0,0000	0,0000	H(11)	0,6292	0,1198	0,0000	0,0000
Mo(12)	1,9414	6,1991	3,8783	0,0000	Mo(12)	1,9517	6,1760	3,8881	0,0000
H(13)	0,6068	0,1103	0,0000	0,0000	H(13)	0,6292	0,1198	0,0000	0,0000
O(14)	1,8689	4,9541	0,0278	0,0000	O(14)	1,8781	4,8962	0,0307	0,0000
O(15)	1,9677	4,7762	0,0314	0,0000	O(15)	1,9801	4,6762	0,0362	0,0000
H(16)	0,5527	0,0778	0,0000	0,0000	H(16)	0,5862	0,1384	0,0000	0,0000
O(17)	1,8486	4,7921	0,0367	0,0000	O(17)	1,8627	4,7699	0,0393	0,0000
O(18)	1,8486	4,7921	0,0367	0,0000	O(18)	1,8627	4,7699	0,0393	0,0000
O(19)	1,8689	4,9541	0,0278	0,0000	O(19)	1,8781	4,8962	0,0307	0,0000
O(20)	1,9677	4,7762	0,0314	0,0000	O(20)	1,9801	4,6762	0,0362	0,0000
H(21)	0,5527	0,0778	0,0000	0,0000	H(21)	0,5862	0,1384	0,0000	0,0000
H(22)	0,5351	0,0833	0,0000	0,0000	H(22)	0,5537	0,1162	0,0000	0,0000
H(23)	0,5351	0,0833	0,0000	0,0000	H(23)	0,5537	0,1162	0,0000	0,0000
Totales	29,279	61,670	8,295	0,0000	Totales	31,537	66,075	8,2870	0,0000

Tableau IV.18 : Comparaison. des densités de spin des atomes de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans le vide et avec solvataion

Les densités de spin S, P, D, et F des atomes du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ sont pratiquement les mêmes en solution et dans le vide. La densité de spin P totale est plus importante que les autres densités de spin S, D, et F, en solution et dans le vide avec valeurs respectives 61,670 et 66,075, et celle des spins S, D, et F totale en solution et dans le vide ont pour valeurs respectives 29,279 et 31,537, 8,295 et 8,287, et la densité totale est nulle pour le spin F. On constate aussi la densité de spin D de certains atomes d'hydrogène est nulle. Les potentiels électrostatiques du $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ sont présentés dans le Tableau IV.19.

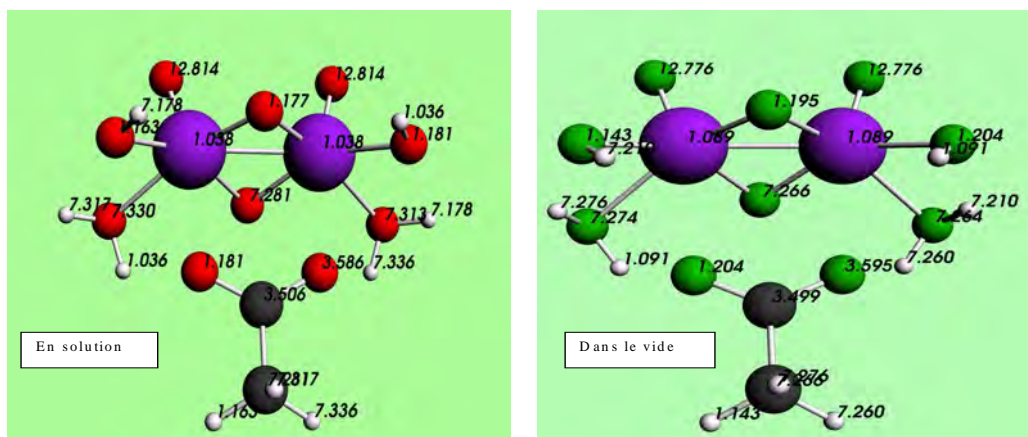
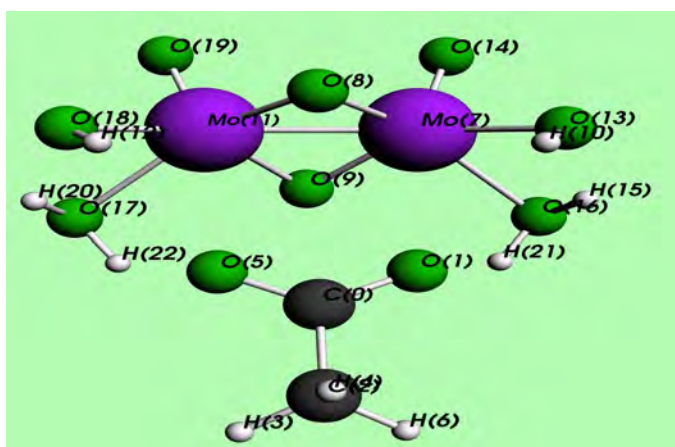


Figure IV.10 Comparaison des potentiels électrostatiques des atomes de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans le vide et en solution

On constate que les atomes de molybdène du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ont un potentiel électrostatique beaucoup plus faible que celui des atomes du complexe MoO_4^{2-} dans le vide et en solution. Les atomes O(14) terminal et O(19) terminal liés aux deux Mo ont le plus grand potentiel électrostatique dans le vide et en solution. Le potentiel électrostatique reste le même en solution et dans le vide.

Atomes	Potentiels électrostatiques Solvatation	Potentiels électrostatiques dans le vide
Mo (11)	1,038	1,089
Mo (7)	1,038	1,089
C (0)	3,506	3,499
C (2)	7,281	7,298
O (1)	3,586	3,595
O (5)	1,181	1,204
O (8)	1,177	1,195
O (9)	7,281	7,266
O (13)	1,181	1,204
O (14)	12,814	12,776
O (16)	7,313	7,264
O (17)	7,330	7,274
O (18)	1,163	1,143
O (19)	12,814	12,776
H (4)	7,317	7,276
H (3)	1,163	1,143
H (6)	7,336	7,260
H (10)	1,036	1,091
H (12)	7,178	7,210
H (15)	7,178	7,210
H (20)	7,317	7,276
H (21)	7,336	7,260
H (22)	1,036	1,091
Totales	115,6	115,489

Tableau IV.19 : Comparaison des potentiels électrostatiques des différents atomes de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ dans le vide et en solution

IV.4.2.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires, classées par représentation irréductible du groupe de symétrie C(s) sont représentées sur le Tableau IV.20 avec la plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse non occupée.

énergies d'orbitales ADF VIDE		
Rep. Irred.	Occ.	E (eV)
A'	2	-2,9052
A' (HOMO)	2	-1,5103
A' (LUMO)	0	0,8733
A''	0	0,8993

énergies d'orbitales ADF SOLVATATION		
Rep. Irred	Occ.	E (eV)
A'	2	-6,2521
A' (HOMO)	2	-5,1601
A'(LUMO)	0	-2,8964
A''	0	-2,7667

Tableau IV.20 : Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

IV.4.2.3 Description des orbitales HOMO/LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ dans le vide

Les tableaux IV.21 et IV.22 montrent un gap HOMO-LUMO égal à 0,6370 dans le vide et 2,2637 en solution ce qui signifie que l'unité de connection du Mo132-ACET est plus stable en solution. L'analyse de la population montre que :

→**Dans le vide** la HOMO est constitué 67,67% Mo, 28,59% O, 0% C et 0% H et la LUMO est constituée de 55,12% Mo, 40,08% O, 0% C et 0% H.

En conclusion, les orbitales moléculaires frontières HOMO doublement occupée et non dégénérée 30A', et LUMO non occupée et non dégénérée 31A' sont constituées d'oxygène et de molybdène, comme le montre également la visualisation Figure IV.15 et Figure IV.16.

→**En solution** la HOMO est constitué 69,29% Mo, 24,86% O, 0% C et 0% H et la LUMO est constituée de 56,07%, 38,76% O, 0% C et 0% H.

En conclusion, les orbitales moléculaires frontières HOMO doublement occupée et non dégénérée 30A', et LUMO non occupée et non dégénérée 31A' sont constituées d'oxygène et de molybdène en solution, comme le montre également les Figures IV.12 et IV.13.

Description des différentes orbitales frontières HOMO-LUMO (vide)						
E(eV)	Occ.	MO	%	SFO (first member)	E(eV)	Fragment
-1,510	2,00	30 A'	40,87%	1 d:z2	-3,877	22 Mo
			16,11%	1 d:x2-y2	-3,877	22 Mo
			10,62%	1 p:x	-9,197	5 O
			7,82%	1 p:x	-9,197	6 O
			4,73%	1 p:x	-9,197	7 O
			3,70%	1 d:yz	-3,877	22 Mo
			3,29%	1 p:y	-9,197	7 O
			3,18%	1 d:xy	-3,877	22 Mo
			2,13%	1 p:y	-9,197	6 O
			2,09%	2 d:z2	3,475	22 Mo
			1,72%	2 d:x2-y2	3,475	22 Mo
0,873	0,00	31A'	39,79%	1 d:yz	-3,877	22 Mo
			17,85%	1 p:z	-9,197	8 O
			9,73%	1 p:y	-9,197	5 O
			5,54%	1 p:x	-9,197	6 O
			9,73%	1 p:y	-9,197	5 O
			5,54%	1 p:x	-9,197	6 O
			5,32%	1 d:z2	-3,877	22 Mo
			4,57%	1 d:x2-y2	-3,877	22 Mo
			3,98%	1 p:y	-9,197	8 O
			2,11%	2 d:z2	3,475	22 Mo
			2,20%	2 d:xy	3,475	22 Mo
1,52%	1 p:x	-9,197	5 O			

Tableau IV.21 : Description des orbitales HOMO/LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ dans le vide

Description des différentes orbitales frontières HOMO-LUMO (solvation)						
E(eV)	Occ.	MO	%	SFO (first member)	E(eV)	Fragment
-5,1601	2,00	30 A'	43,69%	1 d:z2	-3,877	22 Mo
			13,99%	1 d:x2-y2	-3,877	22 Mo
			10,42%	1 p:x	-9,197	5 O
			8,02%	1 p:x	-9,197	6 O
			4,48%	1 d:xy	-3,877	22 Mo
			3,65%	1 p:y	-9,197	6 O
			2,91%	1 p:xy	-3,877	22 Mo
			2,77%	1 p:y	-9,197	7 O
			2,59%	2 d:z2	3,475	22 Mo
			1,63%	2 d:x2-y2	3,475	22 Mo
			42,16%	1 d:yz	-3,877	22 Mo
-2,8964	0,00	31A'	15,93%	1 p:z	-9,197	8 O
			11,92%	1 p:y	-9,197	5 O
			4,83%	1 p:x	-9,197	6 O
			4,34%	1 p:y	-9,197	8 O
			3,53%	1 d:z2	-3,877	22 Mo
			3,33%	1 d:x2-y2	-3,877	22 Mo
			2,95%	2 d:yz	3,475	22 Mo
			1,74%	1 p:y	-9,197	7 O
			1,53%	2 p:z2	3,475	22 Mo
			1,52%	1 d:xy	-3,877	22 Mo
			1,05%	1 d:xz	-3,877	22 Mo
			43,69%	1 d:z2	-3,877	22 Mo

Tableau IV.22 : Description des orbitales HOMO/LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ avec solvation

IV.4.2.4 Visualisation des orbitales HOMO/LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ en solution

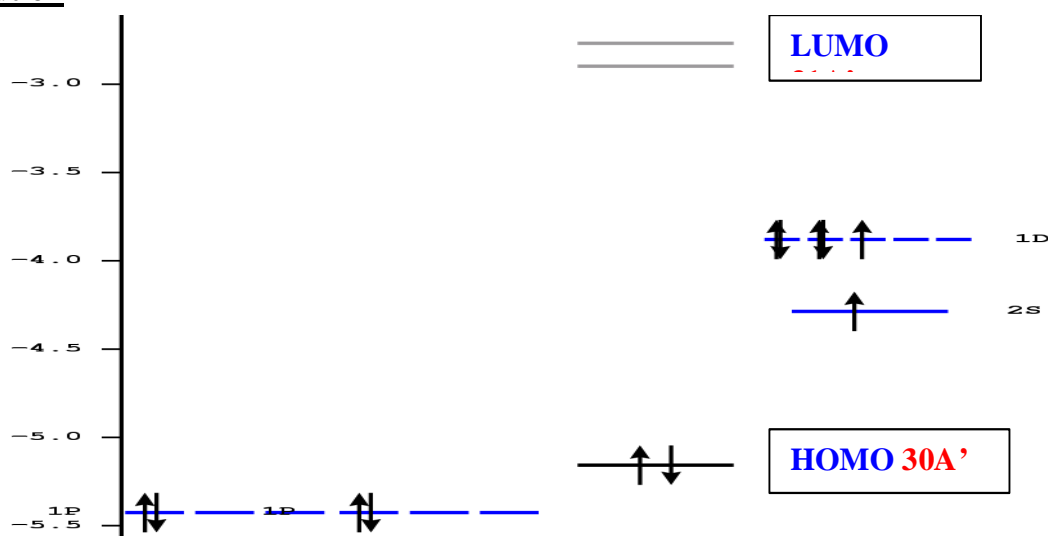


Figure IV.11 : Les orbitales HOMO/LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ en solution

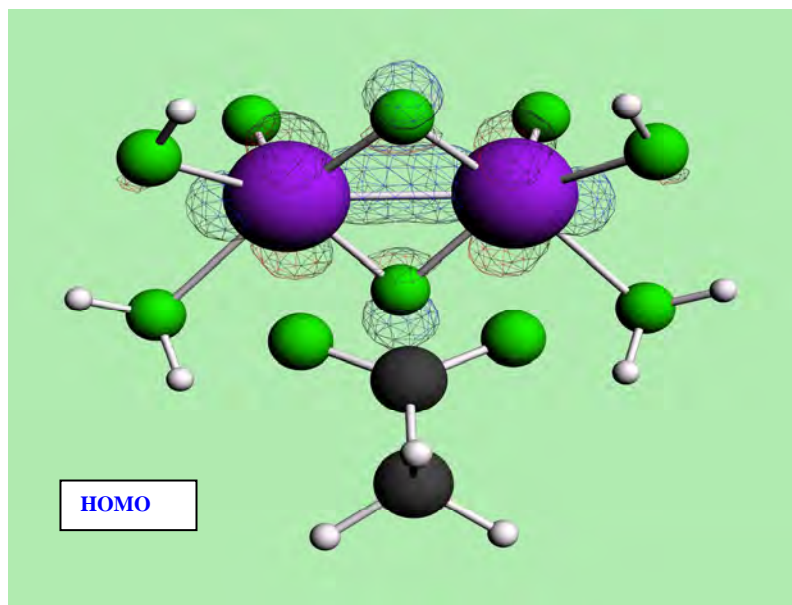


Figure IV.12 : Visualisation de l'orbitale HOMO de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ en solution

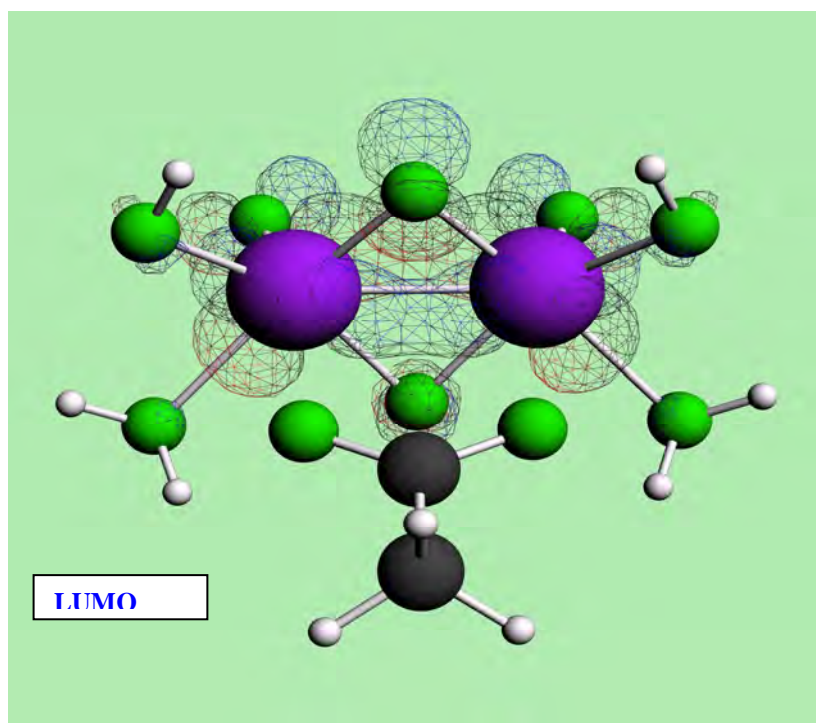


Figure IV.13 : Visualisation de l'orbitale LUMO de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ en solution

IV.4.2.5 Visualisation des orbitales HOMO/LUMO de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

dans le vide

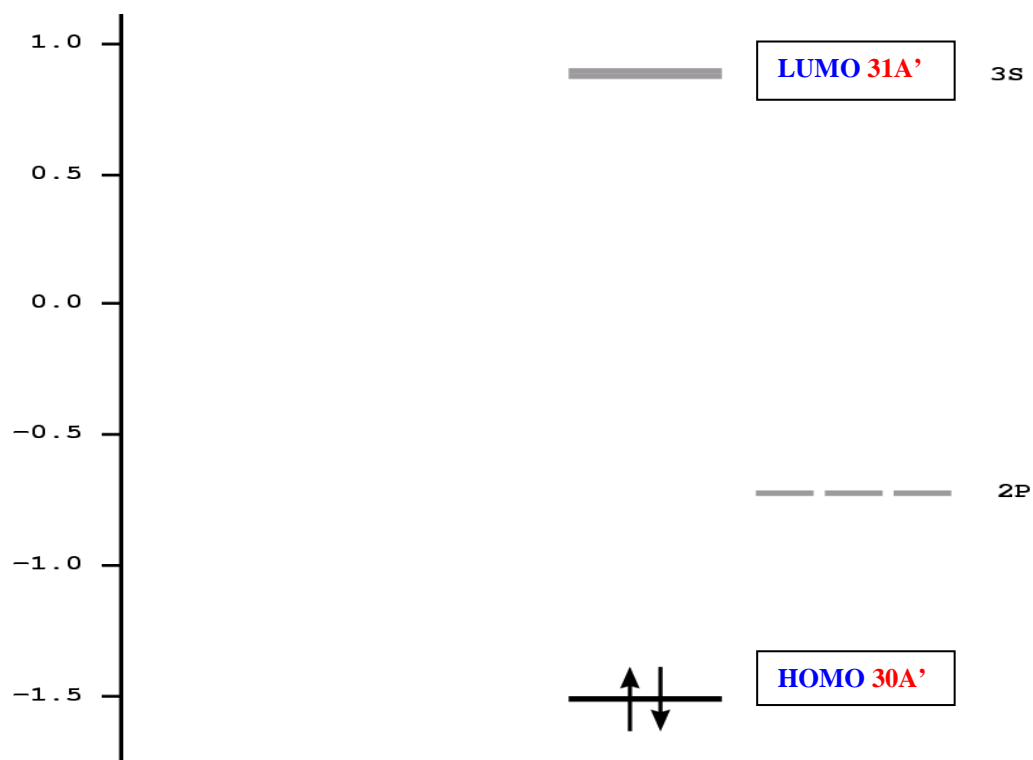


Figure IV.14 : Les orbitales HOMO/LUMO de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans le vide

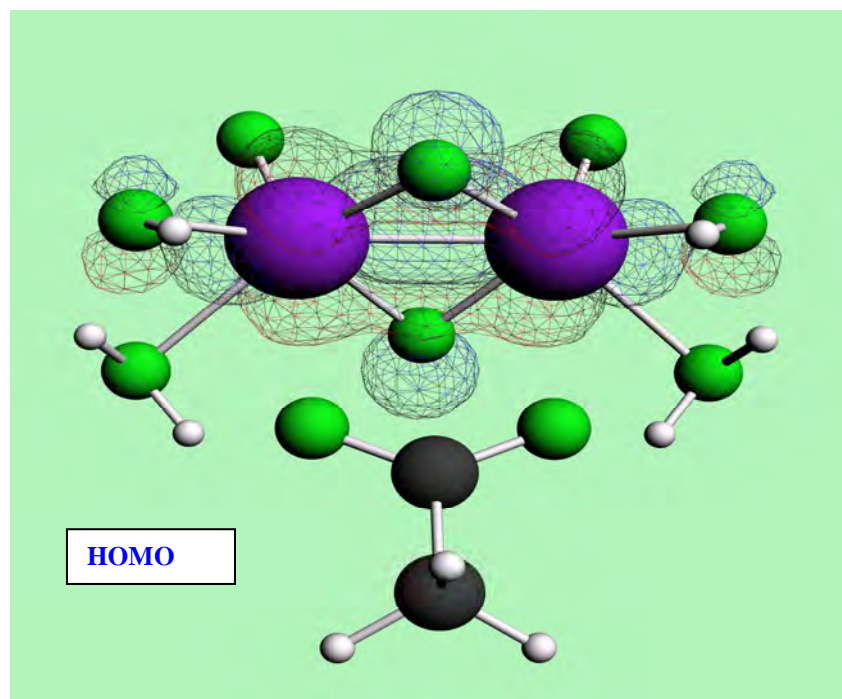


Figure IV.15 : Visualisation de l'orbitale HOMO de $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ dans le vide

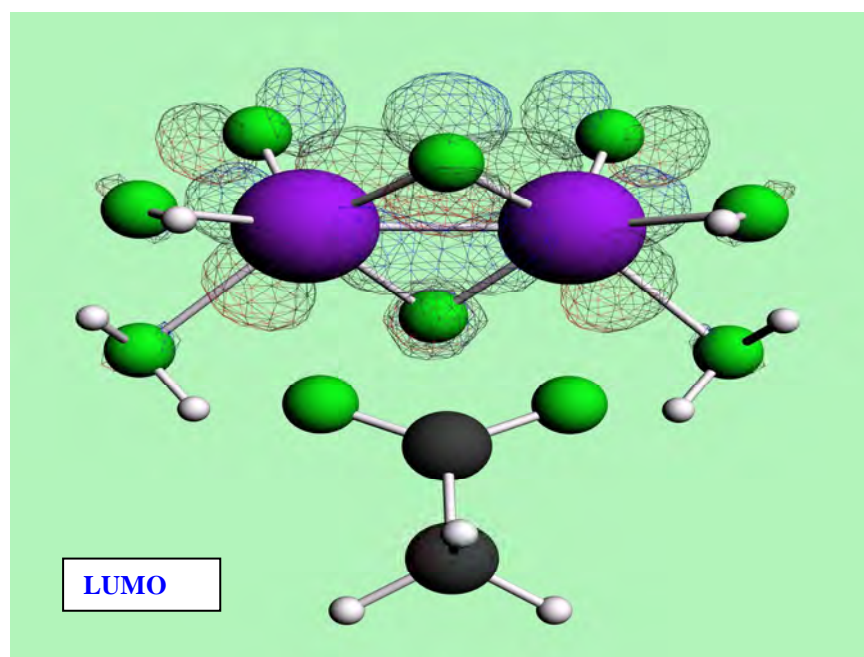


Figure IV.16 : Visualisation de l'orbitale LUMO de $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ dans le vide

IV.4.2.6 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien

Décomposition de l'énergie dans le vide (eV)	avec solvation (eV)
Energie électrostatique	-101,7018
Energie cinétique	139,9645
énergie d'orbitale	-60,2626
Energie XC	-123,6561
Energie de solvation	0
Energie de liaison totale	-145,6560
	-100,3049
	138,2822
	-58,4754
	-124,1543
	-4,1229
	-148,7753

Tableau IV.23 : Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien

La décomposition de l'énergie montre que l'énergie de liaison est essentiellement apportée par la solvation.

IV.4.2.7 Valeur de l'énergie de liaison

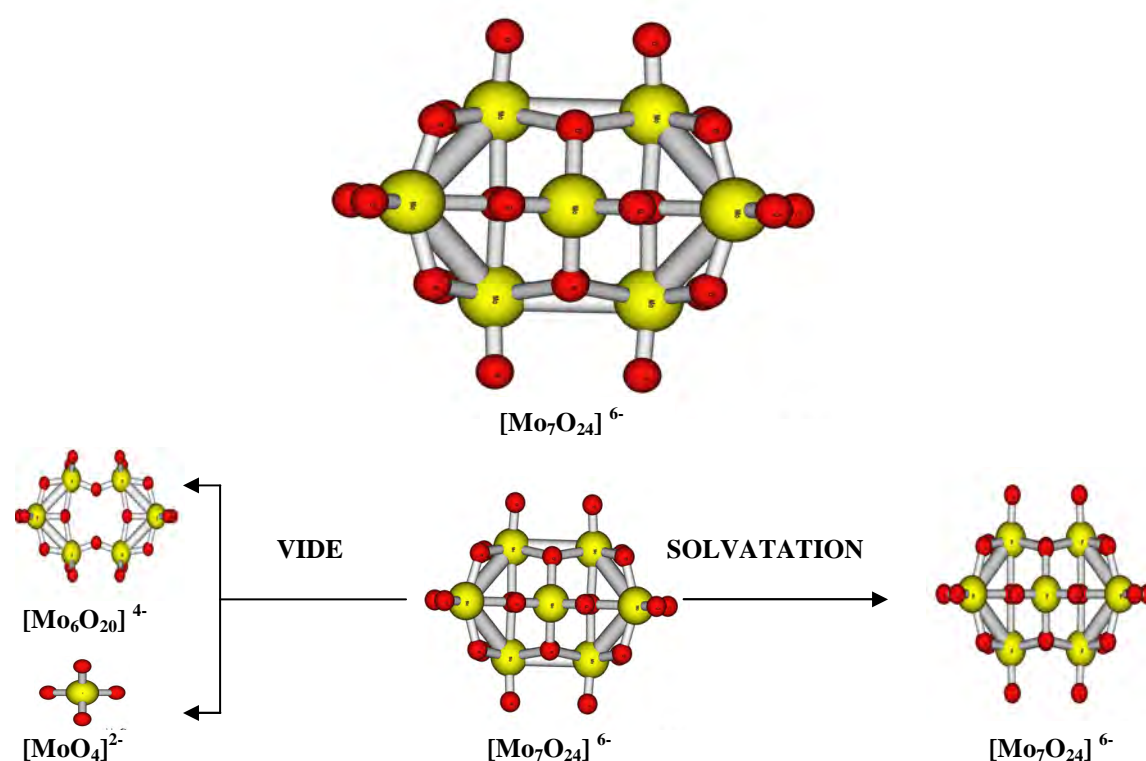
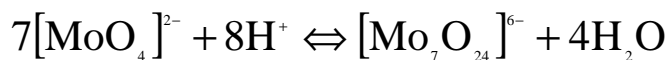
Energies de liaison	ADF (VIDE)	ADF (solvation)
Bond Energy LDA	-157,8809 eV	-160,9323 eV
GGA-X	-136,8732 eV	-140,0929 eV
GGA-XC	-145,6560 eV	-148,7752 eV

Tableau IV.24 Énergie de liaison totale

D'après ces résultats on peut dire l'unité de connexion $[Mo_2O_4(CH_3COO)(OH)_2(H_2O)_2]^-$ est peu stable dans le vide et très stable en solution. Son existence peut donc être postulée.

IV.4.3 Optimisation géométrique du précurseur potentiel $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

L'isopolyanion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ n'est pas un fragment du Mo-132-ACET mais le complexe utilisé pour la synthèse du Mo132-ACET sous forme de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Distances inter-atomiques	ADF dans le VIDE	Départ (PACHA)	ADF avec SOLVATATION
Mo-Mo	Dissociation	3,2532 Å	3,2701Å
Mo-O(pontantes μ_2 Mo)		1,9279 Å	1,9421Å
Mo-O(terminales)		1,7200 Å	1,7631Å
Mo-O(pontantes μ_3 Mo)		2,2807Å	2,3250Å
Mo-O(pontantes μ_4 Mo)		2,1658Å	2,1801Å

Tableau IV.25 : Comparaison des distances inter-atomique de départ (PACHA), ADF dans le vide et ADF avec solvation

Les distances inter-atomiques sont présentées dans le Tableau IV.25 après optimisation géométrique. L'optimisation géométrique par ADF du complexe $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ de symétrie C_{2v} a convergé vers une solution acceptable avec solvation. Toutefois l'optimisation géométrique effectuée dans le vide a conduit à une dissociation. Donc un résultat remarquable de cette étude est l'instabilité de l'anion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ dans le vide, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ n'a pas de minimum d'énergie dans son ensemble donc n'existe pas dans le vide et la répulsion électronique entre

les deux fragments chargés 4^- et 2^- les éloigne à l'infini. Les résultats sur les paramètres seront donnés seulement avec solvatation.

IV.4.3.1 Description des différents atomes de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (Solvatation)

Les charges et densité de spin des atomes de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en solution sont présentées Tableau IV.26.

Description des différents atomes de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$					
ADF (EN SOLUTION)					
Atomes	Charges	Densité de spin			
		S	P	D	F
Mo(1) Centrale	2,3783	1,9213	6,1020	3,5984	0,0000
Mo(2) Terminale	2,1365	1,9678	6,1713	3,7244	0,0000
Mo(3) Terminale	2,2299	2,2299	6,1308	3,6646	0,0000
Mo(4) Terminale	2,2299	1,9747	6,1308	6,1308	0,0000
Mo(5) Terminale	2,2299	1,9747	6,1308	3,6646	0,0000
Mo(6) Terminale	2,1365	1,9678	6,1713	3,7244	0,0000
Mo(7) Terminale	2,2299	1,9747	6,1308	3,6646	0,0000
Mo(8) Terminale	-0,8608	1,9646	4,8663	0,0299	0,0000
O(9) Pontante $\mu_3\text{-oxo}$	-1,0413	1,9408	5,0734	0,0270	0,0000
O(10) Pontante $\mu_4\text{-oxo}$	-1,1361	1,9302	5,1786	0,0273	0,0000
O (11) Terminal	-0,8608	1,9646	4,8663	0,0299	0,0000
O (12) Pontante $\mu_4\text{-oxo}$	-1,1361	1,9302	5,1786	0,0273	0,0000
O (13) Pontante $\mu_3\text{-oxo}$	-1,0413	1,9408	5,0734	0,0270	0,0000
O(14) Pontante $\mu_2\text{-oxo}$	-0,9687	1,9419	4,9990	0,0279	0,0000
O(15) Pontante $\mu_2\text{-oxo}$	-0,9689	1,9413	4,9997	0,0279	0,0000
O (16) Pontante $\mu_2\text{-oxo}$	-0,9689	1,9413	4,9997	0,0279	0,0000
O(17) Pontante μ_2	-0,9689	1,9413	4,9997	4,9997	0,0000
O(18) Pontante $\mu_2\text{-oxo}$	-0,9689	1,9413	4,9997	0,0279	0,0000
O(19) Pontante $\mu_2\text{-oxo}$	-0,9687	1,9419	4,9990	0,0279	0,0000
O(20) Terminale	-0,8104	1,9606	4,8213	0,0285	0,0000
O (21) Terminale	-0,8399	1,9591	1,9591	0,0270	0,0000
O (22) Terminale	-0,7974	1,9613	4,8083	0,0277	0,0000
O (23) Terminale	-0,7979	1,9626	4,8066	0,0287	0,0000
O (24) Terminale	-0,7974	1,9613	4,8083	0,0277	0,0000
O (25) Terminale	-0,7979	1,9626	4,8066	0,0287	0,0000
O (26) Terminale	-0,7974	1,9613	4,8083	0,0277	0,0000
O (27) Terminale	-0,7979	1,9626	4,8066	0,0287	0,0000
O (28) Terminale	-0,8104	1,9606	4,8213	0,0285	0,0000
O (29) Terminale	-0,8399	1,9591	4,8538	0,0270	0,0000
O (30) Terminale	-0,7974	1,9613	4,8083	0,0277	0,0000
O (31) Terminale	-0,7979	1,9626	4,8066	0,0287	0,0000
Totales	-6	60,866	158,116	33,816	0,0000

Tableau IV.26 : Charge et densité de spin des différents atomes du $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en solution

Les potentiels électrostatiques des différents atomes de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en solution sont présentés Tableau IV.27, et Figure IV.17

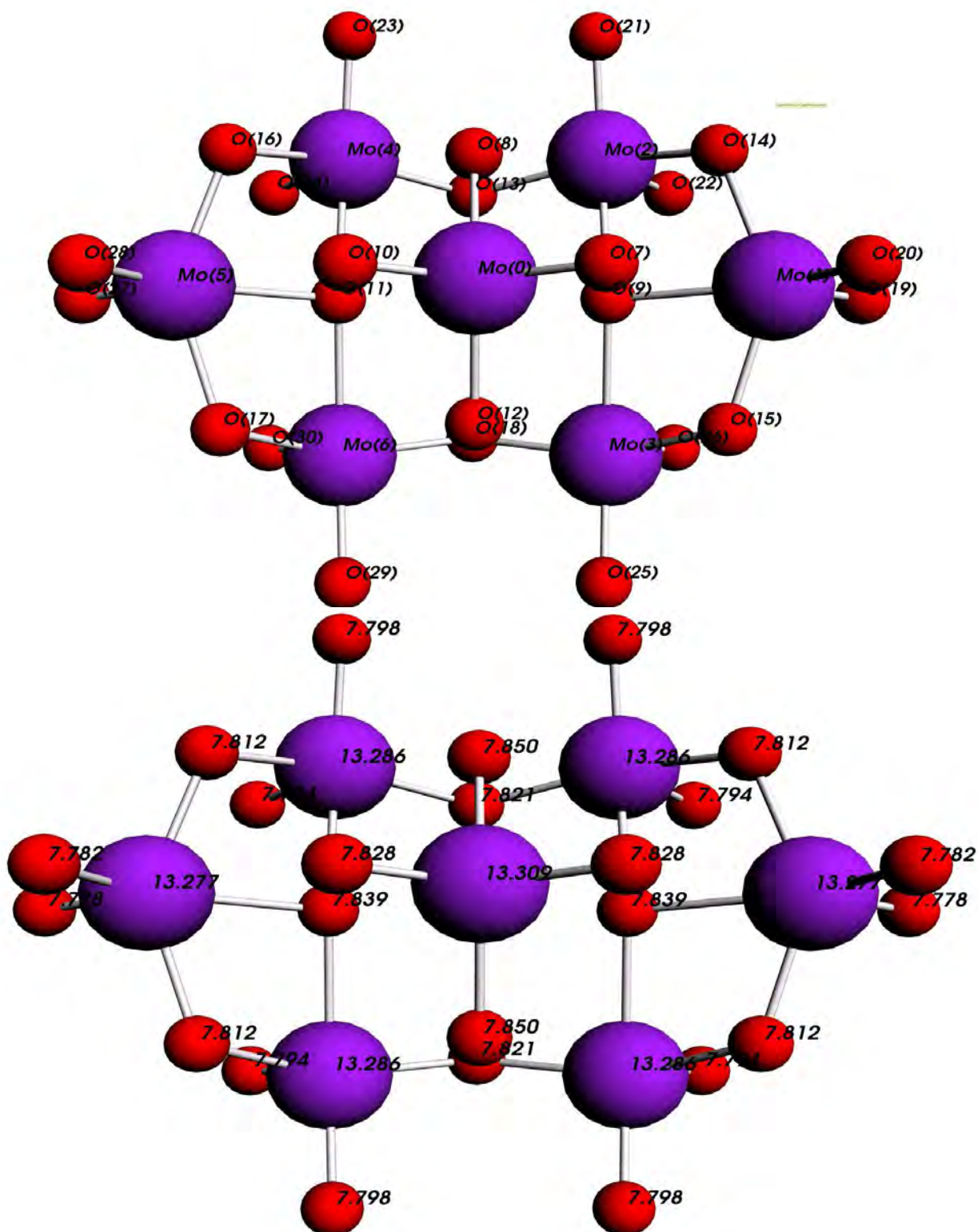


Figure IV.17: Potentiel électrostatique des différents atomes de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ en solution

Atoms	Potentiels électrostatiques
Mo (0)	13,309
Mo (1)	13,277
Mo (2)	13,286
Mo (3)	13,286
Mo (4)	13,286
Mo (5)	13,277
Mo (6)	13,286
O (7)	7,828
O (8)	7,850
O (9)	7,839
O (10)	7,828
O (11)	7,839
O (12)	7,850
O (13)	7,821
O (14)	7,812
O (15)	7,812
O (16)	7,812
O (17)	7,812
O (18)	7,821
O (19)	7,778
O (20)	7,782
O (21)	7,798
O (22)	7,794
O (23)	7,798
O (24)	7,794
O (25)	7,798
O (26)	7,794
O (27)	7,778
O (28)	7,782
O (29)	7,798
O (30)	7,794
Totales	280,419

Tableau IV.27: potentiels électrostatiques de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en solution

IV.4.3.2 Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires, classées par représentation irréductible du groupe de symétrie C(2V) sont présentées Tableau IV.28:

Energies d'orbitales ADF SOLVATATION		
Rep, Irrep	Occup	E (eV)
B2	2	-5,9251
A1 (HOMO)	2	-5,8393
A2 (LUMO)	0	-2,9400
B1	0	-2,8563

Tableau IV.28 : Les énergies d'orbitales corrigées des effets relativistes scalaires

IV.4.3.3 Description des orbitales frontières HOMO/LUMO de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

Description des différentes orbitales frontières HOMO-LUMO (solvation)						
E(eV)	Occ.	MO	%	SFO (first member)	E(eV)	Fragment
-5,840	2,00	39 A1	20,21%	1 p:z	-9,197	9 O
			19,40%	1 p:z	-9,197	10 O
			17,08%	1 p:y	-9,197	9 O
			10,88%	1 p:z	-9,197	22 O
			9,54%	1 p:x	-9,197	10 O
			4,74%	1 p:y	-9,197	23 O
			4,70%	1 p:z	-9,197	14 O
			4,51%	1 p:z	-9,197	8 O
			2,79%	1 p:x	-9,197	23 O
			1,53%	1 p:x	-9,197	15 O
			1,42%	1 p:y	-9,197	14 O
			1,01%	1 p:z	-9,197	20 O
-2,940	0,00	24 A2	31,44%	1 d:xy	-3,877	3Mo
			15,55%	1 d:x	-9,197	22O
			9,41%	1 d:z2	-3,877	3Mo
			8,02%	1 d:yz	-3,877	3Mo
			7,08%	1 d:xy	-3,877	3Mo
			3,31%	1 p:x	-9,197	23O
			3,10%	1 p:x	-9,197	15O
			2,69%	1 d:x2-y2	-3,475	3Mo
			2,66%	1 p:z	-9,197	22O
			2,52%	1 d:xz	-3,475	3Mo
			2,44%	1 p:z	-9,197	23O
			2,03%	1 p:y	-9,197	20O
			2,01%	1 p:y	-9,197	21O
			1,78%	1 p:x	-9,197	14O
			1,76%	1 p:z	-9,197	15O
1,43%	2 d:xy	3,475	3Mo			

Tableau IV.29 : Description des orbitales frontières HOMO/LUMO de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

Le gap HOMO-LUMO est égal à 2,8993 eV en solution et l'analyse de population montre que la HOMO est constituée 100% O et la LUMO est constituée 63% Mo, et 37% O, ce qui est visualisé sur les Figure IV.18, IV.19 et IV.20.

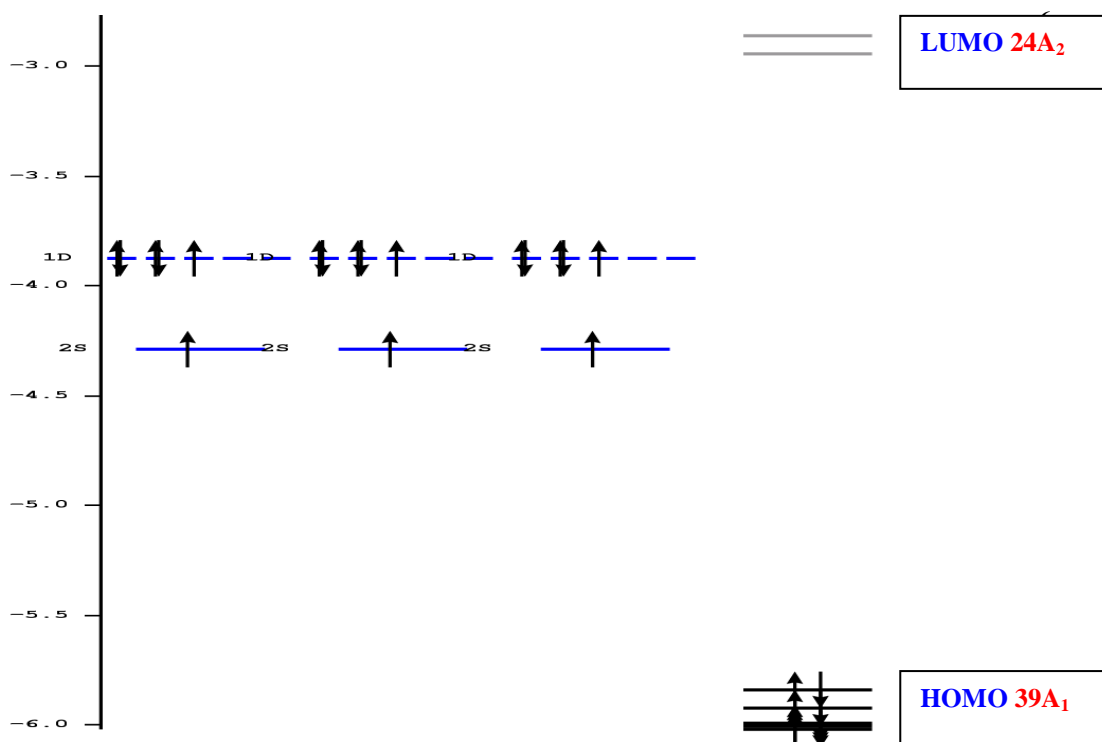


Figure IV.18 Les orbitales HOMO/LUMO du $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en solution

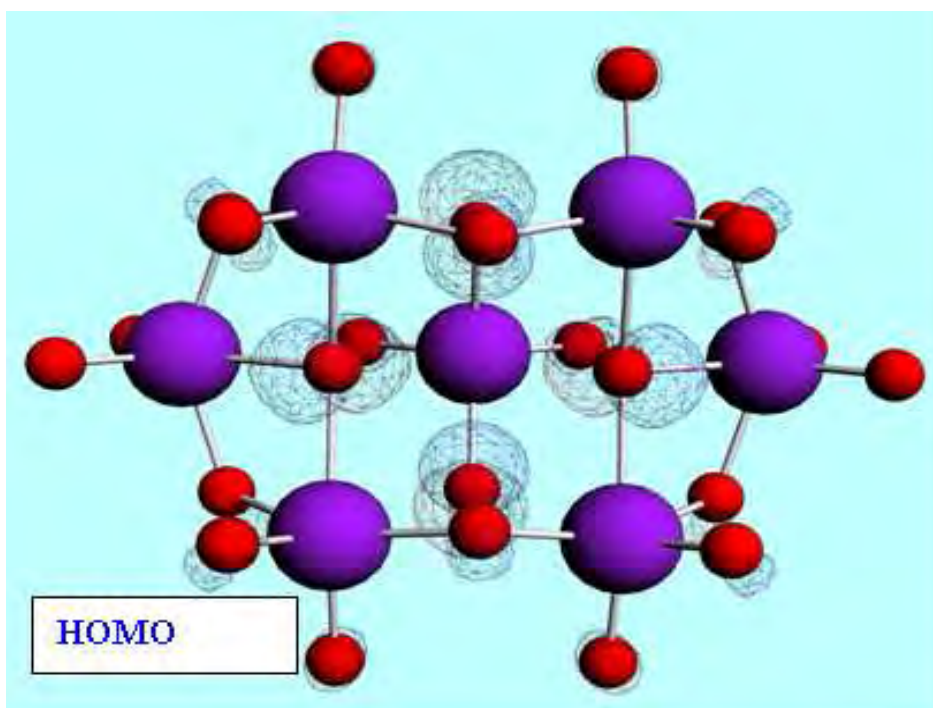


Figure IV.19 : Visualisation de l'orbitale HOMO de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en solution

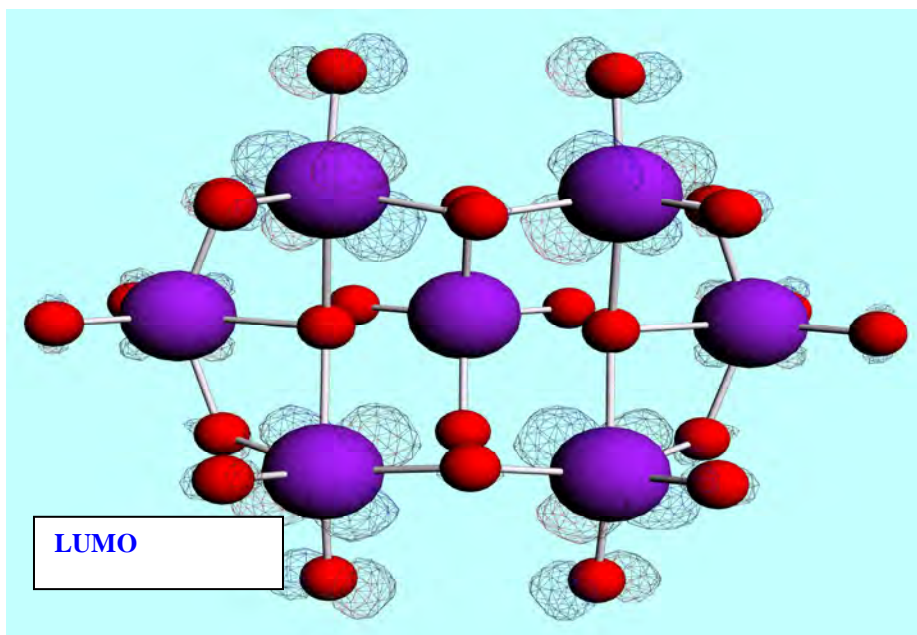


Figure IV.20 Visualisation de l'orbitale LUMO de $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en solution

IV.4.3.5 Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien

Décomposition de l'énergie (Solvation)	
Energie	eV
Energie électrostatique	-180,5237
Energie cinétique	288,5142
Coulomb (Steric+OrbInt) Energie	-112,2414
Energie XC	-220,6584
Solvation	-51,50110
Energie de liaison totale	-276,4104

Tableau IV.30 : Décomposition de l'énergie en ses composantes définies dans l'Hamiltonien

IV.4.3.6 Valeur de l'énergie de liaison

Energies de liaison	ADF (solvation)
Bond Energy LDA	-300.0603 eV
GGA-X	-260.2442 eV
GGA-XC	-276.4104 eV

Tableau IV. 31 : Énergie de liaison totale

L'énergie de liaison est apportée essentiellement par la solvation ce qui rend, la molécule n'existe donc qu'en solution, stabilisée par la solvation.

IV.4.4 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$

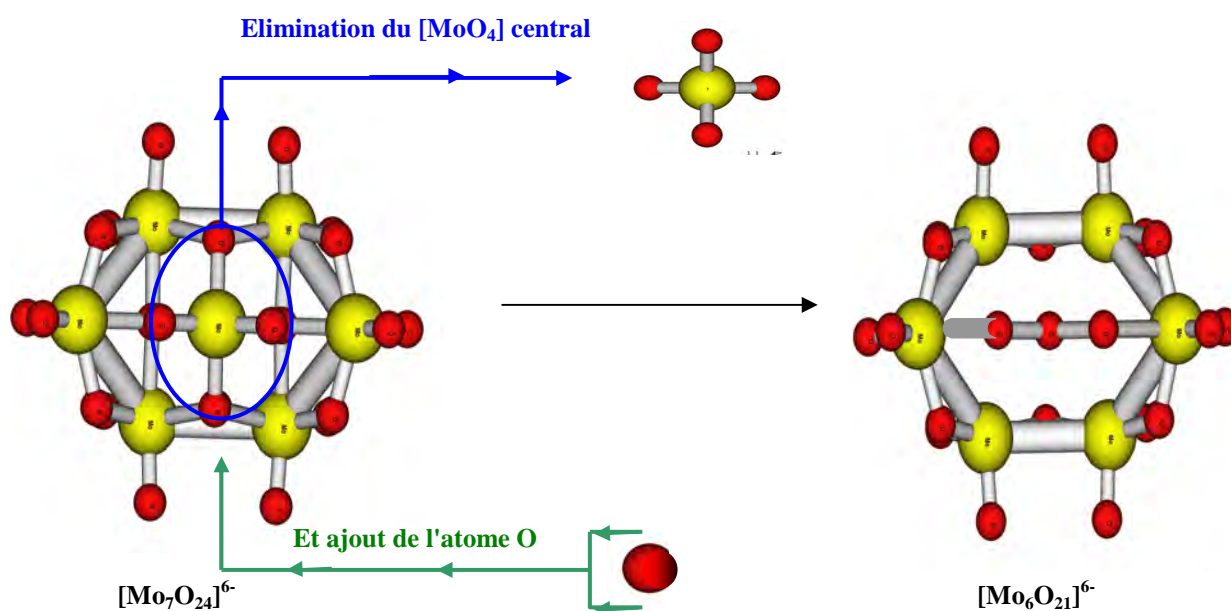


Figure IV.21 : Elimination de $[\text{MoO}_4]$ centrale et remplacé par un oxygène

Suite à la dissociation du complexe $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ dans le vide en $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ et $[\text{MoO}_4]^{2-}$, on a décidé de faire une optimisation géométrique avec solvation sur ce complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{20}]^{4-}$ obtenu après dissociation afin de savoir s'il est stable en solution car il peut être la brique de construction du MO132-ACET. Pour éditer cette structure on a utilisé le logiciel PACHA en remplaçant le tétraèdre central MoO_4 du complexe $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ par un O donnant ainsi le complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$

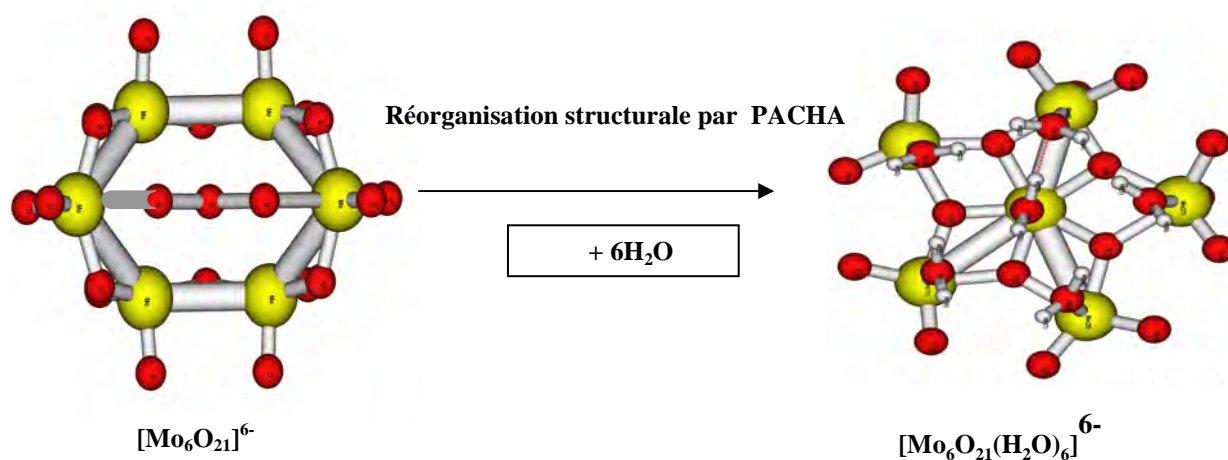
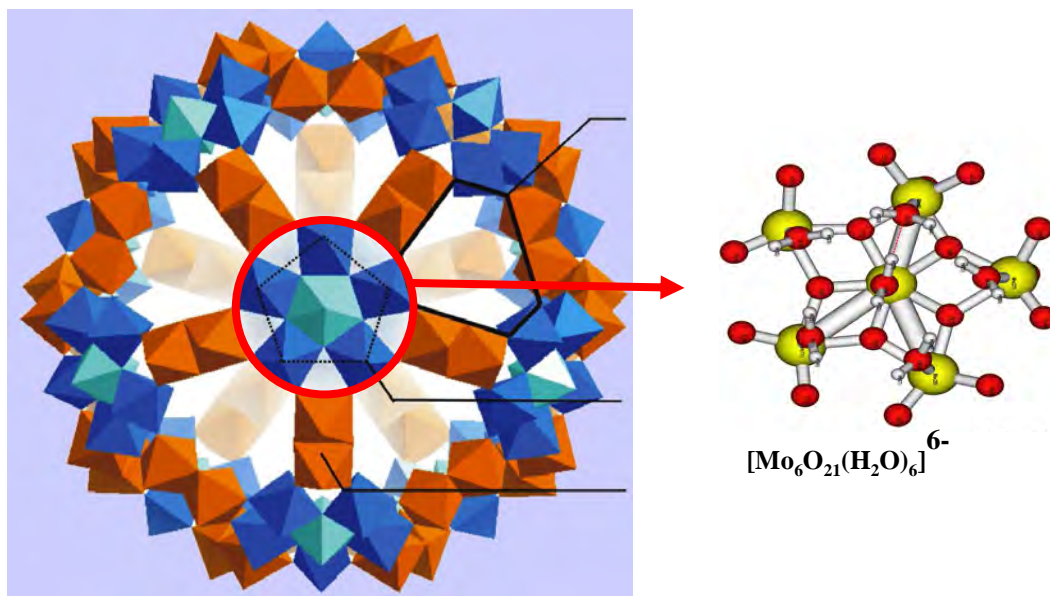


Figure IV.22 : Protonation du complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$

L'optimisation géométrique par ADF du complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ n'a pas convergé vers une solution acceptable dans le vide et avec solvation en raison de la présence d'orbitales

inoccupées de basse énergie. Donc il faudra réorganiser cette structure vers une structure raisonnable ressemblant à celle de la brique de construction du Mo132-ACET le $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$.

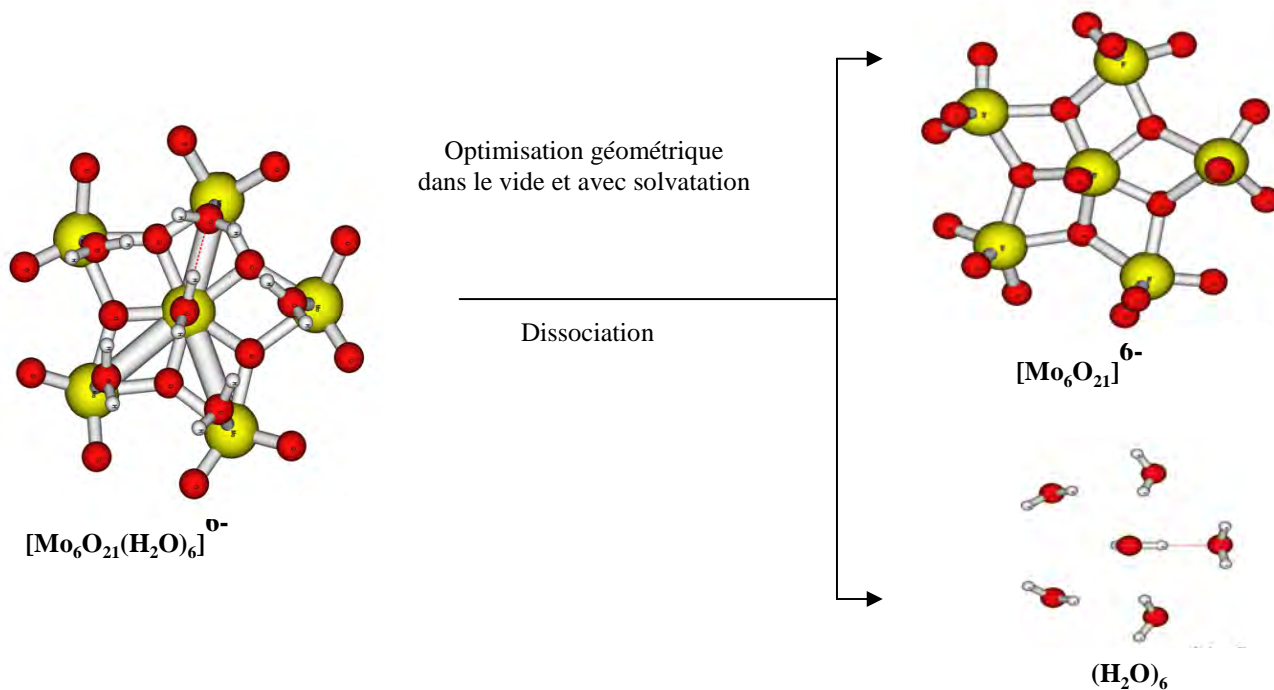
IV.4.5 Optimisation géométrique des précurseurs potentiels $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$



Mo132-ACET



Figure IV.23 : Le complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ dans Mo132-ACET



Les calculs "single point" ont convergé et après plusieurs optimisations géométriques le logiciel montre la formation d'un complexe stable $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ et d'un cluster d'eau $(\text{H}_2\text{O})_6$ séparé du complexe. Pour stabiliser ce complexe dans son ensemble on a procédé à une protonation (6H^+) du complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ afin de baisser la charge qui représente un facteur d'instabilité.

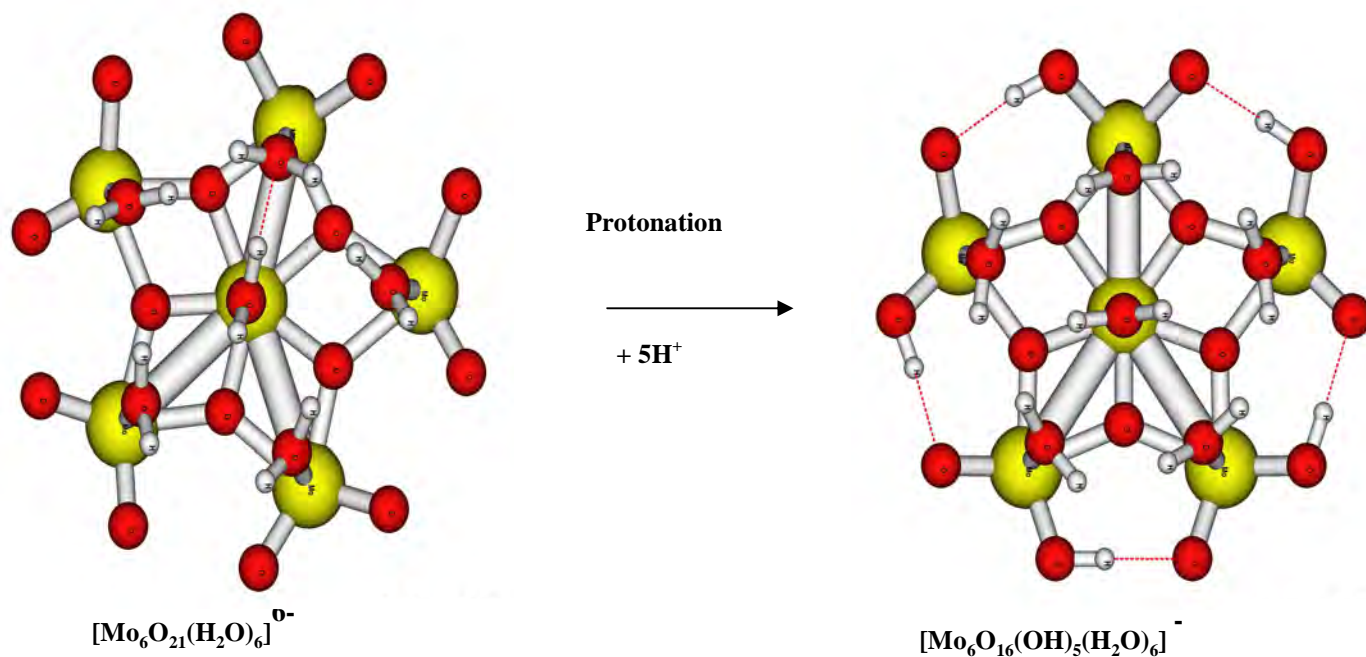
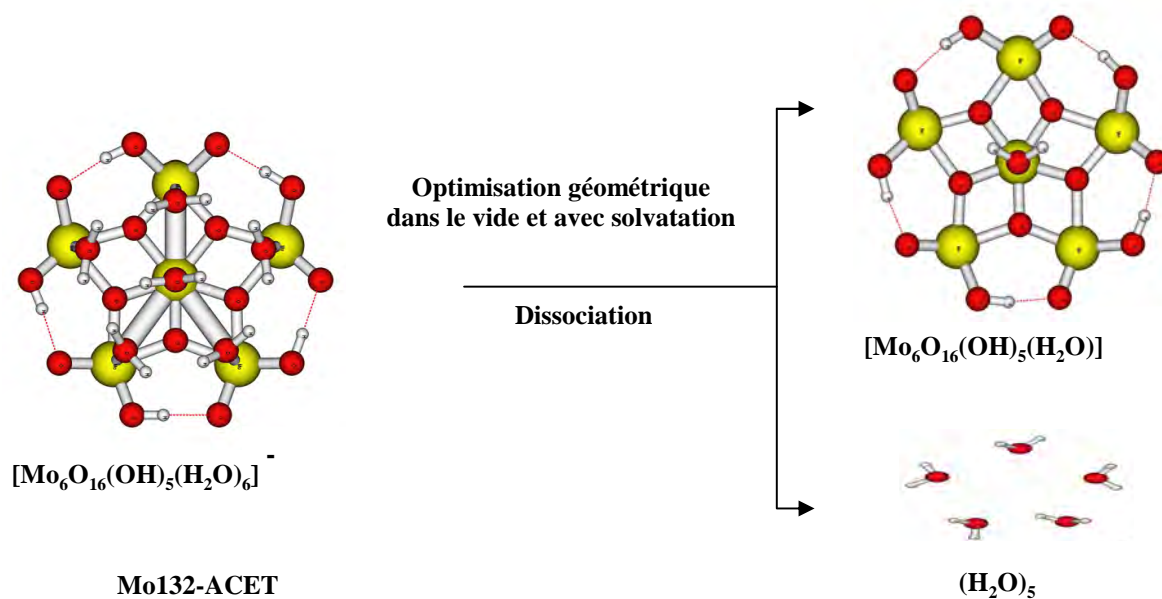


Figure IV.24 : Protonation de du complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$



Le "single point" convergé vers une solution acceptable, on obtient les mêmes résultats dans le vide et en solution et après plusieurs optimisations géométriques le logiciel cherche à bien

orienter les molécules d'eau et une seule molécule d'eau est fixée sur le molybdène central et le reste des molécules d'eau tendent vers la formation d'un cluster d'eau. Donc on peut dire que le complexe $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ est une brique de construction possible de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$. Et les résultats d'optimisation ne permettent pas de conclure sur les paramètres du complexe obtenu après optimisation géométrique.

IV.4.6 Optimisation géométrique de l'unité de base de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$

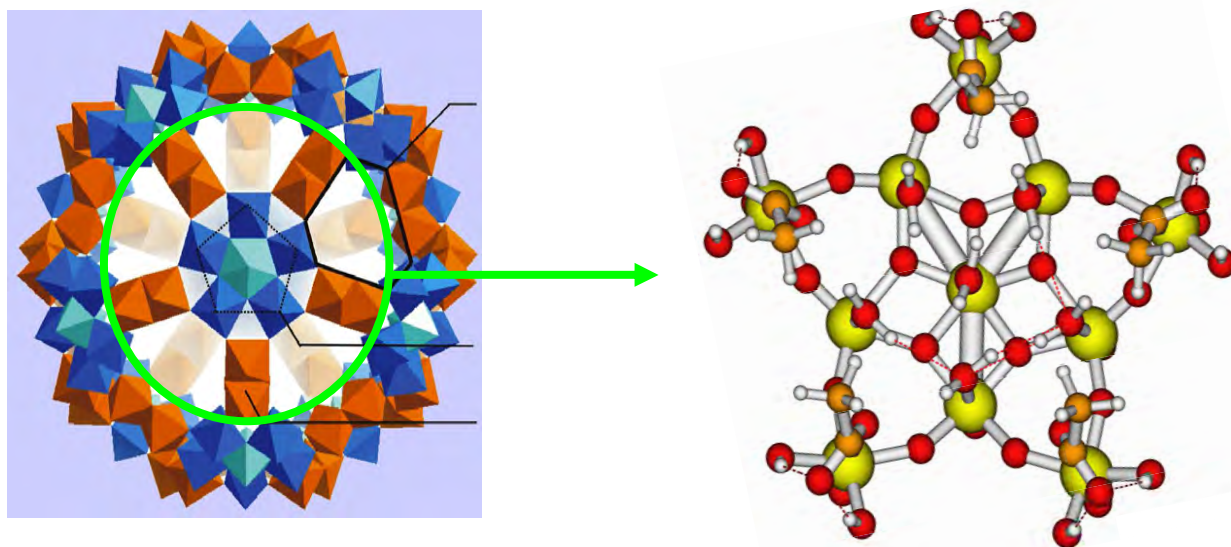


Figure IV.25 : Le complexe $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ dans $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$

Le complexe $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ est considéré comme l'unité de base du $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ car 12 de ces unités forment l'anion sphérique du $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$. C'est ainsi que nous avons réalisé une optimisation géométrique "unrestricted" car l'unité de base du $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$ contient un nombre impair d'électrons, dans le vide et avec solvation. Les premiers calculs "single point" ont convergé vers une solution acceptable prouvant que ce complexe peut exister mais l'optimisation géométrique, qui nécessite un temps de calcul énorme, est prometteuse car après plusieurs cycles de calcul on n'assiste pas à une dissociation du complexe mais à une réorientation des atomes qui le constituent.

En conclusion on a pu montrer l'instabilité de l'anion $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ dans le vide, puisqu'il perd son atome de molybdène central. Cette espèce ne peut donc exister qu'en solution ou à l'état

solide et le fait qu'elle se caractérise par une labilité du tétraèdre MoO_4 central permet de mieux comprendre la réorganisation structurale nécessaire pour former des espèces comme $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$, briques de construction possible de $\text{Mo}_{132}\text{-ACET}$. Nous avons pu aussi montrer que l'unité de connection $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ était stable dans le vide et en solution. La stabilité de l'unité constitutive $[\text{Mo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_5(\text{CH}_3\text{COO})_5(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{10}\text{O}_{26}]^{6-}$ est à l'étude et les calculs actuellement en cours permettent de conclure à son existence possible.

Références

- [1] Frenking, G. *Nachr. Chem. Techn. Labor.* **1993**, 41, 596
- [2] F. Schleyer, P. v. R. *Theoretical Structures of Molecules*; Springer Verlag: Berlin, 1993; Vol. 22.
- [3] Murakata, M.; Nakajima, M.; Koga, K. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1990, 22, 1657-1658.
- [4] Galiano-Roth, A. S.; Kim, Y. J.; Gilchrist, J. H.; Harrison, A. T.; Fuller, D. J.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5053-5055.
- [5] Wittig, G.; Pockels, U.; Dröge, H. *Chem. Ber.* 1938, 71, 1903
- [6] Schlenk, W. *Anal. Chem.* 1928, 463, 192., Wittig, G.; Pockels, U.; Dröge, H. *Chem. Ber.* 1938, 71, 1903
- [7] Hall, P. L.; Gilchrist, J. H.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 9571-9574]
- [8] [P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 136, 864 (1964), W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965)¹
- [9] Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Philos.* 1928, 24, 89. Fock,
- [10] *V. Z. Phys.* 1930, 61, 126
- [11] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618,
- [12] Binkley, J. S.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1975**, 9, 229-236
- [13] Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quant. Chem.* 1977, S11, 149.
- [14] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; McGraw-Hill, 1989
- [15] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902-3909
- [16] James, J. P. S. *J. Comp. Chem.* 1989, 10, 221-264
- [17] Langreth, D. C.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1980**, 21, 5469-5493.215 ou la GGA
- [18] Pratt, L. M.; Khan, I. M. *J. Comp. Chem.* **1995**, 16, 1067-1080
- [19] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 4524]
- [20] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.*, 1994, 94, 2027¹
- [21] Baerends, E. J.; Ellis, D. E. ; Ros, P. *Chem. Phys.* 1973, 2, 41]
- [22] te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comp. Phys.* 1992, 99, 84. te Velde, G.; Bickelhaupt, F.; van Gisbergen, S.; Fonseca-Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* 2001, 22, 931. Fonseca-Guerra, C.; Snijders, J.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* 1998, 99, 391. ADF2005.01, SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

- [23] U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **1993**
- [24] Lourdes Mosqueira, Sergio AGómez and Gustavo A Fuentes *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S2319–S2327
- [25] (a) W. G. Klemperer, W. J. Shum, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 60 ; (b) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 44 ; (c) W. G. Day, M. F. Fredrich, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R. S. Liu, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 3597.
- [26] Y. Lin, K. Nomiya, and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 6040 ; (b) A. Trovarelli and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 6034.
- [27] Y. Hayashi, K. Toriumi and K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 3666 ; Y. Do, C. Zhang, Y. Ozawa and K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5892 ; Y. Hayashi, Y. Ozawa and K. Isobe, *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1025 ; T. J. Park, T. Nishioka, T. Suzuki and K. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67, 196 ; K. Isobe, A. Yagasaki, *Acc. Chem. Res.*, 1993, 26, 524.
- [28] (a) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, 28, 1363 ; (b) A. Proust, P. Gouzerh. F. Robert. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 115 ; (c) A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bogge, A. Armadage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.*, 1994, 33, 849 ; (d) P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 77 ; (e) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Veillet, P. Gouzerh. *Inorg. Chem.*, 1998, 38, 4981 ; (f) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1998, 1491 ; (g) R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 421 ; (h) P. Gouzerh, R. Villanneau, R. Delmont, A. Proust, *Chem. Eur. J.*, 2000, 6, 1184 ; (i) V. Artero, A. Proust, P. Herson, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2000, 883
- [29] (a) G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1957 ; (b) L. Plasseraud, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *Inorg. Chem. Comm.*, 1999, 2, 334 ; (c) G. Süß-Fink, L. Plasseraud, V. Ferrand, S. Stanislas, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Polyhedron*, 1998, 17, 2817
- [30] M. T. Pope. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, *Inorganic Chemistry Concepts*; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983, 118
- [31] M. Henry *CHEMPHYSICHEM*, 3, 561-569, 2002
- [32] M. Henry *Am. Chem. Soc. symp. Ser. 732*, 277-303, 1999
- [33] T. M. Alam *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2425-2428 2001

PARTIE V :
CONCLUSION GENERALE

V. CONCLUSION GENERALE

Les polyanions Mo_{132} sont des objets d'une grande complexité et il faudra probablement plusieurs thèses pour arriver à cerner tous les mécanismes moléculaires mis en jeu dans ce type de nano-objet. Nous pensons en effet qu'un tel objet est un modèle idéal pour étudier l'auto-organisation en solution aqueuse avec en ligne de mire une meilleure compréhension des processus biologiques moléculaires à l'origine de l'activité cellulaire. À première vue on pourrait trouver surprenant, voire peu fructueux, de choisir un modèle purement inorganique pour comprendre les mécanismes de la vie. Une énumération des problèmes que l'on rencontre en biologie montrera qu'en fait cette voie, a priori détournée, peut au contraire être extrêmement féconde. Tout d'abord, il est bon de rappeler que pour fabriquer une cellule vivante, il faut des enzymes et que pour fabriquer des enzymes, il faut une cellule vivante. Ce dilemme propre à la biologie n'existe pas avec des systèmes auto-assemblés à partir d'entités moléculaires comme les polyanions Mo_{132} . De plus, toute cellule vivante est a priori unique en raison des mutations génétiques spontanées. Il est donc impossible par principe d'avoir un ensemble de cellules rigoureusement identiques pour une étude physico-chimique détaillée. Pour leur part, pour un ligand assembleur donné, les nanocapsules Mo_{132} ont toutes la même composition chimique et peuvent être produites à l'échelle du kilogramme ce qui fait que le problème de la reproductibilité des mesures ne se pose plus. En effet, en biologie, la difficulté qu'il y a à isoler en grande quantité un type donné de cellules toutes identiques est un véritable casse-tête. Les mesures physico-chimiques ne peuvent donc pas être répétées à volonté comme l'exige une étude scientifique sérieuse. Les biologistes doivent donc en permanence se poser la question si les résultats observés sont de simples artefacts de mesures ou bien des propriétés avérées des molécules présentes dans le milieu intracellulaire. Bien évidemment, ces seuls faits très généraux ne favorisent en aucune mesure les polyanions Mo_{132} par rapport à d'autres systèmes auto-assemblés de nature exclusivement organique. Toutefois si l'on considère que le constituant majoritaire en nombre dans une cellule est l'eau (voir table 1), nous pouvons ipso facto éliminer tous les systèmes auto-assemblés dans des milieux non aqueux. La table 1 nous apprend également que les ions potassium, espèces purement inorganiques font jeu égal en nombre avec les protéines, ce qui signifie que réduire une cellule à ses seuls composants organiques est complètement abusif. On remarquera aussi qu'après les ions potassium la seule petite molécule présentant un caractère organique est la molécule d'adénosine triphosphate (ATP). Toutefois, même dans ce

cas, on notera le caractère hybride organique/inorganique de cette molécule. Il découle de tout ceci que si l'on dispose d'un nano-objet auto-assemblé dans l'eau et négativement chargé de manière à attirer à lui les ions positifs environnants et qui présente de plus un système de canaux qui peuvent être soit ouverts, soit fermés autorisant le passage des espèces avec en prime des poches d'eau nanostructurées, on obtient le portrait robot des polyanions Mo_{132} . En effet, si l'on remplace les protéines de la table 1 par des oxy-anions métalliques de type MoO_6 ou MoO_7 , cette même table 1 pourrait très bien décrire les nanocapsules Mo_{132} . On perçoit donc ainsi tout l'intérêt de disposer d'un nano-objet dépourvu de toute la machinerie intracellulaire pour l'étude de la nano-structuration de l'eau en milieu confinée et les conséquences de cette structuration sur la dynamique de mouvement des molécules d'eau ou des espèces ioniques en forte interaction avec le nano-objet. De fait, c'est un fait expérimental indéniable qu'une cellule joue en permanence avec les électrolytes et une question cruciale se pose de savoir si ces mouvements d'ions sont assistés par des protéines ou des enzymes (transport actif), ou si au contraire c'est l'eau à elle seule qui est capable d'effectuer ce travail (transport passif). Notre thèse ne permet évidemment pas de répondre à cette question mais a pour seule ambition de jeter un premier regard sur la structure et la dynamique de cette eau dite interfaciale.

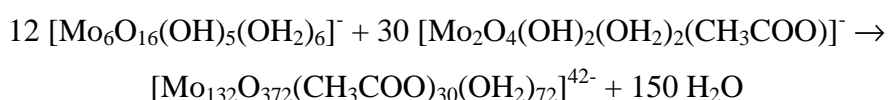
Espèce	Poids moléculaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Interne (mM)	Externe (mM)
H_2O	18	40 000	55 000
Protéine	40 000	155	5
K^+	39	140	5
HCO_3^-	61	8-10	26-28
Mg^{2+}	24	5-20	1
Na^+	23	5-15	145
Cl	35,5	5-15	110
ATP	507	2	< 1
Ca^{2+}	40	10^{-5} - 10^{-4}	2

Concentrations intracellulaire et extracellulaire des espèces chimiques les plus abondantes dans une cellule vivante. Pour l'eau, on a supposé une teneur moyenne de 70 pds%.

Pour ce qui concerne l'aspect structural, il est tout à fait remarquable qu'il soit possible de faire pousser des monocristaux des polyanions Mo_{132} . Avec l'aide du logiciel PACHA nous avons pu résoudre l'important désordre structural et proposer deux modèles structuraux qui se différencient par l'organisation interne et externe des ions et des molécules d'eau. À ce propos, on notera que la nanocapsule Mo_{132} -ACET est la seule à cristalliser dans

le système cubique avec un groupe spatial de très haute symétrie Fm-3m en raison de la coexistence dans le même cristal de ces deux isomères. Toutes les autres nanocapsules ont en effet tendance à cristalliser dans le système trigonal avec les groupes spatiaux R-3c ou R-3. Concernant la nanocapsule en solution, notre étude RMN nous a permis de mettre en évidence toute la complexité associées au système de 20 pores qui peuvent être soit complètement ouverts ou fermés ou bien encore partiellement obstrués. Cette étude RMN est bien évidemment très incomplète et nous aurions aimé étudier d'autres nanocapsules basées sur des ligands assembleurs autres que les ions acétate. Malheureusement, la grande complexité de Mo₁₃₂-ACET ne nous a pas permis d'aller au-delà de cette seule nanocapsule. Nous aurions aussi aimé voir comment se comportent en solution des ions sodium, potassium ou magnésium vis-à-vis de tels nano-objets, mais cela aurait signifié de renoncer à l'étude par diffusion des neutrons et se limiter à la seule technique RMN. La diffraction des rayons X sur monocristal nous a en effet permis de voir et de comprendre comment les molécules d'eau s'organisent en milieu confiné sous forme de grappes présentant des structures tout à fait originales très différentes de ce que l'on observe à l'état vapeur ou bien à l'état solide dans les polymorphes de la glace. Le point le plus frappant est que l'on retrouve deux grands types de structures : grappes à structure désordonnées ou grappes présentant un ordre de nature polyédrique. L'application du modèle PACHA à ces grappes nous a permis de quantifier la forte coopérativité régnant entre ces molécules d'eau au sein de telles grappes. Il est à noter que peu de logiciels sont capables d'aller aussi loin dans l'analyse en termes d'énergies de liaison hydrogène et d'indices de coopérativité. De manière globale, nous avons pu montrer que l'énergie moyenne de la liaison hydrogène était assez peu affectée par la structure de la grappe et assez proche de la valeur caractérisant l'eau liquide ou les différents polymorphes de la glace: $\langle E_{HB} \rangle \approx -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. C'est en revanche sur l'écart à cette moyenne que les structures de ces différentes grappes diffèrent considérablement avec des valeurs très distribuées pour les grappes amorphes et beaucoup plus étroites pour les grappes polyédriques. Toujours dans l'optique d'une étude préliminaire, l'étude de la dynamique de l'eau au sein de telles structures par diffusion des neutrons nous a paru plus importante que l'étude du comportement des cations au voisinage de Mo₁₃₂-ACET au moyen de techniques RMN. Nous avons pu ainsi montrer que l'eau au contact des nanocapsules Mo₁₃₂-ACET se caractérisait par une dynamique plus lente d'un ordre de grandeur par rapport à l'eau liquide avec une transition dynamique au voisinage de T = 200K. Un tel résultat, certes modeste, est néanmoins extrêmement encourageant pour des études futures car il montre que l'eau interfaciale n'est pas de même nature que l'eau liquide. L'étape suivante serait donc d'arriver

à différencier entre la dynamique de l'eau en interaction avec la surface du polyanion et la dynamique de l'eau encapsulée à l'intérieur de la nanocapsule. Ceci est tout à fait envisageable via la synthèse de nanocapsules à pores obstrués ayant une composition isotopique H/D idoine. Ici aussi la difficulté de telles synthèses associées à la lourdeur des procédures liées aux demandes de temps de faisceau neutrons ne nous a pas permis d'aller plus loin dans cette voie qui se doit d'être explorée dans le futur dans le cadre d'autres thèses. Enfin, il nous a également paru intéressant de s'intéresser au mécanisme d'auto-assemblage de la nanocapsule Mo₁₃₂-ACET. En effet, lorsque l'on a la chance de synthétiser soi-même un tel nano-objet, on ne peut être que frappé par la simplicité de la procédure au regard de la complexité de l'objet final. Ceci excite donc l'imagination du chimiste pour comprendre comment la nature se débrouille pour réaliser une telle prouesse avec des objets initialement très simples. Afin de débroussailler ce terrain passionnant, il nous a paru utile et fécond de faire appel à des méthodes ab initio pour étudier la stabilité et le comportement de petits fragments réels ou imaginaires impliqués dans la fabrication de Mo₁₃₂-ACET. Nous avons pu ainsi montrer que l'anion paramolybdate [Mo₇O₂₄]⁶⁻ ne pouvait exister qu'à l'état solide ou en solution, puisque l'atome de molybdène central se détache spontanément de la couronne Mo₆ dans le vide. De même, en l'absence de solvant, les espèces dimères [Mo₂O₈(CH₃COO)]⁷⁻ ou [Mo₂O₄(OH)₂(OH₂)₂(CH₃COO)]⁻ perdent spontanément l'ion acétate pontant. Tout ceci montre que l'eau joue un rôle majeur et déterminant dans l'auto-assemblage de la nanocapsule Mo₁₃₂-ACET. Grâce à cette étude, il apparaît donc quasiment certain que la première étape dans la formation de la nanocapsule Mo₁₃₂-ACET est le départ d'un ion [MoO₄]²⁻ à partir du centre du polyanion [Mo₇O₂₄]⁶⁻. Ceci conduit à une espèce à six atomes de molybdène qui pourrait très bien se réarranger après hydratation et protonation en une espèce de type [Mo₆O₁₆(OH)₅(OH₂)₆]⁻ de structure pentagonale telle qu'on la trouve en douze exemplaires dans la structure de Mo₁₃₂-ACET. Les ions [MoO₄]²⁻ perdus seraient quant à eux réduits en Mo^V par l'hydrazine et complexés par les ions acétate sous forme de dimère [Mo₂O₄(OH)₂(OH₂)₂(CH₃COO)]⁻ présents en trente exemplaires dans la structure de Mo₁₃₂-ACET. À partir de là, une condensation par oxolation entre douze unités pentagonales et trente unités dimère conduit à la cage recherchée :



Bien évidemment ce bilan ne signifie pas que 42 objets doivent se rencontrer simultanément pour former la nanocapsule Mo_{132} -ACET, mais il a le mérite de proposer deux précurseurs moléculaires raisonnables du nano-objet. À partir de cela, il est fort probable qu'un mécanisme séquentiel de condensation des unités dimères sur les unités pentagonales est mis en jeu avec orientation vers une forme sphérique en raison d'une courbure intrinsèque propre à l'assemblage entre unités pentagonales et dimères.

Au terme de ce travail, il apparaît donc que la somme de ce qui reste à faire dépasse largement la somme de ce qui a été fait. Le groupe d'Achim Müller à Bielefeld a en effet publié pas moins de quinze structures différentes pour des nanocapsules de type Mo_{132} . Les études par RMN en solution et par diffusion des neutrons de tous ces systèmes demanderont par conséquent plus d'une thèse pour arriver à bout de ce type de système. Si, par ce travail nous arrivions à motiver d'autres groupes à étudier ce type de polyanions, nous aurions atteint notre but. Il est en effet clair que seule une collaboration entre plusieurs groupes permettra de progresser sans se tromper avec des systèmes de masse moléculaire aussi élevées. Comme nous l'avons dit plus haut, nous sommes intimement persuadés que la biologie aurait grand intérêt à étudier ces nanocapsules où toute la machinerie enzymatique a été retirée pour ne laisser que le strict nécessaire : l'eau et les électrolytes en milieu confiné. Ce n'est en effet qu'en ayant une connaissance parfaite de la manière dont l'eau traite les électrolytes à l'échelle moléculaire en absence de toute matière à caractère organique que l'on pourra commencer à comprendre le rôle exact joué par les électrolytes au sein d'une cellule vivante. De ce point de vue les nanocapsules Mo_{132} sont des systèmes uniques et cruciaux pour mener de telles études à caractère extrêmement fondamental.

ANNEXE

ANNEXE

Coordonnées finales obtenues du complexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ après optimisation géométrique avec solvation

Atomes	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)
1C	-0,222702	-1,519634	0,000000
2O	-0,162977	-0,928181	1,134089
3C	-0,441330	-3,017820	0,000000
4H	-0,019913	-3,475778	-0,901941
5H	-1,526884	-3,200102	0,000000
6O	-0,162977	-0,928181	-1,134089
7H	-0,019913	-3,475778	0,901941
8Mo	0,148668	1,429490	1,286784
9O	-1,323661	1,586217	-1,323661
10O	1,547659	0,862455	0,000000
11H	-2,127351	1,111950	2,323905
12Mo	0,148668	1,429490	-1,286784
13H	-2,127351	1,111950	-2,323905
14O	-1,233174	1,080232	2,719406
15O	0,654895	3,033737	1,711802
16H	0,984196	0,438500	3,663958
17O	1,498273	0,495357	2,829010
18O	1,498273	0,495357	-2,829010
19O	-1,233174	1,080232	-2,719406
20O	0,654895	3,033737	-1,711802
21H	0,984196	0,438500	-3,663958
22H	1,567451	-0,440734	2,536873
23H	1,567451	-0,440734	-2,536873

Coordonnées finales obtenues du complexe [Mo₂O₄(CH₃COO)(OH)₂(H₂O)]⁻ après optimisation géométrique dans le vide

Atomes	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)
1C	-0,210561	-1,638506	0,000000
2O	-0,127737	-1,069526	1,135029
3C	-0,513672	-3,138337	0,000000
4H	-0,121516	-3,620016	-0,903584
5H	-1,607794	-3,258726	0,000000
6O	-0,127737	-1,069526	-1,135029
7H	-0,121516	-3,620016	0,903584
8Mo	0,182077	1,508509	1,284705
9O	-1,294125	1,562566	0,000000
10O	1,555396	0,937130	0,000000
11H	-1,848030	0,453216	2,388996
12Mo	0,182077	1,508509	-1,284705
13H	-1,848030	0,453216	-2,388996
14O	-1,137590	0,988922	2,786886
15O	0,588820	3,100764	1,766118
16H	0,346115	0,291649	3,280259
17O	1,283671	0,308169	2,886705
18O	1,283671	0,308169	-2,886705
19O	-1,137590	0,988922	-2,786886
20O	0,588820	3,100764	-1,766118
21H	0,346115	0,291649	-3,280259
22H	1,263663	-0,518165	2,343125
23H	1,263663	-0,518165	-2,343125

Coordonnées finales obtenues du complexe [Mo₇O₂₄]⁶⁻ après optimisation géométrique avec COSMO

Atomes	X (Å)	Y(Å)	Z(Å)
1Mo	0,000000	0,000000	1,265768
2Mo	3,526055	0,000000	0,698669
3Mo	1,677049	2,108924	-0,982817
4Mo	1,677049	-2,108924	-0,982817
5Mo	-1,677049	2,108924	-0,982817
6Mo	-1,677049	2,108924	-0,982817
7Mo	-1,677049	-2,108924	-0,982817
8O	1,404506	0,000000	2,346321
9O	0,000000	1,783211	1,783211
10O	1,683693	0,000000	-0,430042
11O	-1,404506	0,000000	2,346321
12O	-1,683693	0,000000	-0,430042
13O	0,000000	-1,783211	0,594301
14O	0,000000	1,822109	-1,956770
15O	2,965816	1,852596	0,537108
16O	2,965816	-1,852596	0,537108
17O	-2,965816	1,852596	0,537108
18O	-2,965816	-1,852596	0,537108
19O	0,000000	-1,822109	-1,956770
20O	4,867169	0,000000	-0,434977
21O	4,243044	0,000000	2,314640
22O	1,601070	3,841347	-0,664117
23O	2,737826	1,939927	-2,371794
24O	-1,601070	3,841347	-0,664117
25O	-2,737826	1,939927	-2,371794
26O	1,601070	-3,841347	-0,664117
27O	2,737826	-1,939927	-2,371794
28O	-4,867169	0,000000	-0,434977
29O	-4,243044	0,000000	2,314640
30O	-1,601070	-3,841347	-0,664117
31O	-2,737826	-1,939927	-2,371794

Abstract :

Understanding the structures formed by water molecules at the nanoscale is a major scientific challenge requiring close cooperation between physicists, chemists and biologists. This work focuses on the chemistry of aqueous polyoxomolybdates to develop negatively charged porous inorganic nanocapsules displaying varied polyhedral shapes. The supramolecular organization of water molecules confined to the nanometer scale was studied in the solid state using single crystal X-ray diffraction and the PACHA algorithm. In this work we have synthesized and characterized a nanoscale object in solution, the polyoxometalate (POM) Mo₁₃₂-ACET by ¹H NMR and ¹³C spectroscopy, small angles neutron scattering and quasi-elastic neutron scattering neutron (spin echo) to access to the dynamics of the water encapsulated as a nanodroplet of 1 nm radius. Another part of this work was to understand the mechanism of self-assembly of these objects using theoretical tools derived from the theory of density functional theory (DFT) or using the PACHA (Partial Charges Analysis) software developed in the laboratory.