« ASSEMBLAGES À BASE DE POLYOXOMÉTALLATES : DES INTERACTIONS FONDAMENTALES AUX MATÉRIAUX HYBRIDES SUPRAMOLÉCULAIRES » PAR MHAMAD ALY MOUSSAWI

Discipline : chimie / Laboratoire de recherche Institut Lavoisier de Versailles

Résumé :
Dans ce travail, nous présentons dans la première partie la substitution du molybdène par du tungstène dans les anions de type Keplerates, [{Mo6}12Mo30O312E60(AcO)30] 42- (E = O or S). L'introduction du tungstène dans le milieu de synthèse a entraîné l'isolement d'une série de composés, [{WxMo6-x}12Mo30O312E60(AcO)30]42-, avec une teneur en métal variable dans leurs unités pentagonales {M6}. Une observation remarquable a révélé l'occupation sélective de la position centrale dans l'unité pentagonale par les atomes W. Cette observation a été étendue à d'autres structures telles que les roues du bleu du molybdène [Mo154O462H14(H2O)70]14- et l'anion Krebs [Mo36O112(H2O)16]8- qui ont également montré la même occupation préférentielle des atomes W pour le site héptavalent, au centre du pentagone. De nombreuses techniques

ont été employées pour évaluer ce processus de substitution regiosélective telle que la RMN à hauts champs, la diffraction des rayons X et EXAFS. Dans la deuxième partie, nous nous concentrons sur l'élaboration d'un matériau hybride à trois composantes à base de polyoxométallates (POM), de clusters métalliques et de -cyclodextrine (-CD). La conception de ce matériau suivant une approche synthétique basée sur la propagation à l' infini des interactions spécifiques entre la CD et les deux types d'unités inorganiques, donnant lieu à des chaines polymériques hybrides. Leur capacité à interagir mutuellement a été étudiée à l'état solide par diffraction des rayons X sur monocristal et en solution en utilisant des méthodes de spectroscopie RMN multinucléaire et UV-Vis, spectrométrie de masse (ESI), ainsi que des expériences d'électrochimie et d'ITC. Dans la dernière partie, nous étendons l'étude des interactions CD-POM aux structures POMs géantes telle que l'anneau du bleu du molybdène. Une complexation non conventionnelle résulte de l'encapsulation du macrocycle organique (CD) dans la cavité centrale du l' anneau inorganique anionique (POM). Accroître la complexité du système en introduisant une troisième espèce, par exemple un POM de type Keggin ou Dawson ou un cluster octaédrique, conduit à la formation d'un assemblage supramoleculaire hybride par agencement hiérarchique des molécules organiques et inorganiques. Le système ternaire a été caractérisé par RMN multinucléaire montrant des interactions spécifiques entre la CD et les fragments inorganiques. Enfin, la combinaison du concept de POM contenant des unités pentagonales mixtes à base de Mo/W avec le système hybride hiérarchique a généré une architecture fascinante multifonctionnelle.

Abstract:
In this work, we report in the first part the substitution of molybdenum by tungsten within Keplerate-type anions, [{Mo6}12Mo30O312E60(AcO)30]42- (E = O or S). Introducing tungsten to the synthesis medium resulted in the isolation of a series of compounds, [{WxMo6-x}12Mo30O312E60(AcO)30]42-, with variable metal content within their pentagonal units {M6}. An outstanding observation revealed the selective occupation of the central position in the pentagonal unit by the W atoms. This revelation was stretched to reach other historical structures as Mo-blue wheel [Mo154O462H14(H2O)70]14- and Krebs [Mo36O112(H2O)16]8- anions that also showed the same preferential occupation of W atoms for the heptacoordinated site, in the center of the pentagon. Numerous techniques were employed to assess this regioselective substitution process as high field NMR, X-ray diffraction and EXAFS. In the second part, we focus on the fabrication of a three-component hybrid material based on polyoxometalates (POMs), metallic clusters and -cyclodextrin (-CD). Investigation of such material has been conducted using bottom-up approach by investigating the specific interactions between CD and both types of inorganic units. Their ability to interact has been investigated in the solid state by single-

crystal X-ray diffraction and in solution using multinuclear NMR methods (including DOSY, EXSY and COSY), ESI-mass and UV-Vis spectroscopies, electrochemistry and ITC experiments. Finally, the three components associate together to give a well ordered polymer-like hybrid chain that is derived as hydrogel and single crystals. In the last part, we extend the CD-POM investigation to reach giant POM structures as the Mo-blue ring. A non-conventional complexation results from this interaction explained by the encapsulation of the organic macrocycle (CD) within the inorganic torus (POM). Increasing the complexity of the system by introducing a third species, e.g. Keggin- or Dawson-type POM, or octahedral cluster, provoked the formation of hybrid supramolecular assembly based on the hierarchical arrangement of organic and inorganic molecules. Structural models have been obtained by X-ray diffraction analysis while the ternary system has been thoroughly examined by multinuclear NMR. Both complementary methods supported specific interactions between CD and the inorganic moieties. Finally, combining the concept of mixed Mo/W pentagon-based POM with the hierarchical system generated a mesmerizing architecture.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Carles BO, Professeur, Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) - Rapporteur
M. Matthieu SOLLOGOUB, Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 - Rapporteur
M. Jean-Pierre MAHY, Professeur, Université Paris-Sud - Examinateur
Mme Rachel MEALLET-RENAULT, Professeur, Université Paris-Sud - Examinateur
M. Bernold HASENKNOPF, Professeur, Université Pierre et Marie Curie Paris 6 - Examinateur
M. Mohamed HAOUAS, Chargé de Recherche, CNRS - CoDirecteur de these

Contact : DSR - Service FED : theses@uvsq.fr