

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POUPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°d'ordre :.....  
Série :.....

**MEMOIRE**

Présentée par

**M<sup>elle</sup> : ZEBIRI IKRAM**

Pour obtenir

Le grade de **MAGISTER EN CHIMIE THEORIQUE**  
Option

**Chimie du solide et des matériaux**

Intitulé

*Caractérisation, dans le cadre de la DFT, de nouveaux  
composés hybrides organiques – inorganiques  
monodimensionnels*

Soutenue le.../.../2008 Devant la commission d'examen

Mr. M. AIDA	<b>Prof</b>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Président
Mr. M. BENCHARIF	<b>Prof</b>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Rapporteur
Mr. N. BENALICHERIF	<b>Prof</b>	Université -KHENCHELA	Examineur
Mr. T.BENLECHEB	<b>M. C</b>	Université Mentouri-CONSTANTINE	Examineur

---

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. » **Albert Einstein***  
*(Physicien américain, Nobel de physique 1921)*

---

---

## *Remerciements*

---

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à *Monsieur le Professeur Mustapha Bencharif*, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche, pour sa disponibilité, pour la confiance qu'il m'a témoigné ainsi que pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles durant ces années.

Je tiens à remercier *Monsieur le Professeur. M.S. Aïda* de l'Université de Constantine pour son aide lors des mesures de conductivité et de l'enregistrement des spectres UV dans son laboratoire et a bien voulu accepter de présider mon jury de thèse. Ma gratitude va à *Monsieur le Professeur .N. BenaliCherif* de l'Université Khenchela pour avoir trouvé une disponibilité et accepté d'être membre de jury de thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à *Monsieur T. Benlecheb*, maître de conférences à l'université Constantine pour avoir accepté d'être un membre de ce jury.

J'adresse mes remerciements à *Madame L. Bencharif*, maître de conférence à l'université Mentouri de Constantine et la doctorante *S. Mosbah* pour les mesures électrochimiques qu'elles m'ont effectuées et les discussions suscitées sur les résultats.

Je remercie mes parents, pour l'amour, l'aide et le soutien qu'ils m'ont toujours apporté aussi bien dans les moments difficiles que radieux.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de notre laboratoire pour la bonne ambiance qu'elle sait apporter et pour son aide scientifique.

*A mes parents,  
à mes frères,  
à Michou*

---

# Sommaire

---

<i>Préambule</i> .....	1
------------------------	---

## *Chapitre I : Introduction générale*

1.1. Les polyoxométallates.....	3
1.2. Structure principale des polyoxométallates.....	4
1.2.1. Les Isopolyanions : (IPAs).....	5
1.2.2. Les Hétéropolyanions :(HPAs).....	5
1.2.2.1- $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ (symétrie tétraédrique).....	6
1.2.2.2- $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$ (symétrie tétraédrique) .....	7
1.2.2.3- $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (géométrie octaédrique) .....	8
1.3. Synthèse des POMs.....	11
1.4. Propriétés et Applications Des POMs.....	12
1.4.1- Propriétés.....	13
1.4.1.1. Les propriétés d'oxydoréduction.....	13
1.4.1.2. L'isomérisme .....	13
1.5. Fonctionnalisation des Polyoxométallates.....	14
1.5.1. substitution métallique .....	15
1.5.2. Substitution de l'oxygène par un ligand .....	16
1.6. But et objectifs de la thèse .....	17

## *Chapitre 2 : Nouveau isopolyoxométallate : Synthèse et Etude structurale*

2.1. Introduction .....	18
2.2. Etat actuel de la chimie d'isomolybdates .....	18

2.3. Synthèse et caractérisation de nouveaux isopolyoxométallates .....	21
2.3.1. Détails expérimentaux pour le composé (1) .....	21
2.3.1.1. Synthèse de $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ (1).....	21
2.3.1.2. Etude cristallographique .....	22
1-Enregistrement des intensités .....	22
2-Résolution et affinement de la structure .....	24
2.3.2. Structure cristalline et moléculaire .....	24
2.3.2.1. Organisation de la partie inorganique .....	25
2.3.2.2. Organisation de la partie organique .....	27
2.3.3. Interactions.....	28
2.3.3.1. Contacts dans le système organique .....	28
2.3.3.2. Contacts cation-anion .....	28
2.3.3.3. Contacts anion-anion.....	29
2.3.4. Propriétés physiques .....	30
2.3.4.1. Caractérisation par IR.....	30
2.3.4.2. Mesure des propriétés électriques .....	32
2.3.4.3. Caractérisation par UV visible.....	35
2.3.4.4. Voltamétrie cyclique.....	37
2.6. Conclusion .....	40

## *Article 1*

### *Chapitre 3 : Etude DFT de cas récents d'isométrie structurale dans les polyoxométallates*

3.1. Introduction.....	41
3.2. Isométrie structurale entre les formes $\alpha$ , $\beta$ et $\delta$ .....	42
3.3. Description cristallographique .....	43
3.3.1. Description générale des structures cristallines .....	44
3.4. Détails des calculs.....	50
3.5. Résultats et discussion.....	50

3.5.1. Résultats .....	50
3.5.2. Propriétés électroniques .....	52
3.5.2.1. Structure de densité d'états du sous réseau organique.....	52
3.5.2.2. Structure de densité d'états après interactions avec la partie inorganique.....	55
3.5.2.3. Contacts inter chaînes.....	58
3.6. Conclusion.....	61
<i>Conclusion Générale</i> .....	62
<i>Perspectives</i> .....	64
<i>Bibliographie</i> .....	67

### *Annexes*

Annexe1 : Numérotation des atomes et tableaux des longueurs de liaisons.....	70
Annexe2 : Synthèse Hydrothermale.....	83
Annexe3 : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	86
Annexe4 : Abréviations utilisées.....	89

### *Résumé*

---

# *Préambule*

---

Ce mémoire de thèse consiste en l'étude de l'élaboration de nouveaux composés hybrides organiques-inorganiques et particulièrement la caractérisation de matériaux basés sur les polyoxométallates de structure type Keggin à large bande interdite sous forme mono et poly cristalline.

Les polyoxométallates présentent un grand intérêt dans la catalyse, en science des matériaux, en biologie, en médecine, dans le magnétisme moléculaire et dans les systèmes optiques non linéaires <sup>[1, 2, 3]</sup>.

La capacité des polyoxométallates (POMs), oxydes métalliques moléculaires anioniques, à agir en tant que photocatalyseurs dans le transfert d'électrons des substrats organiques aux ions métalliques a récemment été rapportée. Dans ce processus, l'illumination à la bande de transfert de charge oxygène → métal (près de la régions visible et UV) fait des POMs des oxydants forts, capables d'arracher des électrons à une grande variété de composés organiques, en incluant les polluants <sup>[4]</sup>.

La première partie, ou l'introduction générale, est consacrée à l'étude exhaustive des connaissances actuelles sur les isopolyoxométallates et les hétéropolyoxométallates. Divers composés ont été obtenus, par voie humide, en utilisant les techniques de la synthèse hydrothermale; nous en présentons au deuxième chapitre, un précurseur le  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$  qui sera utilisé plus tard dans la confection de nouveaux matériaux conducteurs ou pouvant présenter de nouvelles propriétés optiques. Ces composés ont été caractérisés par différentes techniques : diffraction des RX, conductivité, absorption optique et infrarouge, voltamétrie cyclique.

Une étude plus fine est utilisée au troisième chapitre: il s'agit d'une approche dans le cadre de la fonctionnelle de la densité pour essayer d'identifier les différents états, au voisinage du niveau de Fermi, responsables de la propriété de conduction. Le 3<sup>ème</sup> chapitre est une caractérisation structurale et théorique des isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ ; il consiste à étudier la cristalochimie de ce type de composés et à trouver une corrélation avec leur structure électronique pour rationaliser leurs propriétés physiques et leur caractère semi conducteur.

Les coordonnées cristallographiques, le montage réalisé pour la synthèse des matériaux et un aperçu sur la méthode DFT ont été consignés, après une conclusion générale et quelques perspectives, en annexe 1, 2 et 3 respectivement.



# **Chapitre 1**

## **Introduction générale**

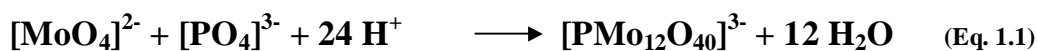
---

# 1. Introduction générale

---

## 1.1. Les polyoxométallates:

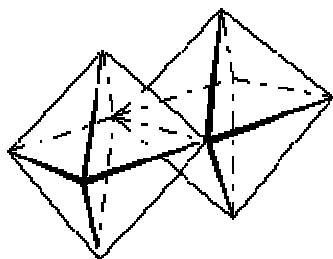
Le premier polyoxométallate connu dans l'histoire, date du **XIX** ème siècle <sup>[5]</sup>. En 1826, **Berzelius** découvrit le dodecamolybdophosphate  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (Eq. 1.1) qui montra déjà des applications très intéressantes en chimie analytique <sup>[6]</sup>. En 1862, l'acide tungstosilicique et les sels correspondants furent aussi reconnus pour leurs propriétés intéressantes et leurs applications en chimie analytique <sup>[7]</sup>. Depuis ces découvertes, la chimie des polyoxoanions s'est largement développée. Ces composés présentent des structures et des caractéristiques très remarquables qui leur permettent d'être l'objet de nombreuses études. **Day et Kemplerer** <sup>[8]</sup>, ainsi que **Chen et Zubieta** <sup>[9]</sup>, **Isobe et Pope** <sup>[10]</sup> ont orienté leurs travaux vers l'étude de leurs propriétés structurales. Leur nomenclature chimique a fait l'objet d'étude menée par **Jeannin** <sup>[11]</sup> alors que **Papaconstantinou** <sup>[12]</sup>, **Yamase** <sup>[13]</sup> et **Hill et Mc Cartha** <sup>[14]</sup> se sont penchés sur leurs applications photochimiques et photo catalytique. Dernièrement certains auteurs tels que **Müller et Pope** ont obtenu des structures spectaculaires, créant ainsi un nouveau champ d'investigation : la chimie supramoléculaire des polyoxométallates <sup>[15]</sup>.



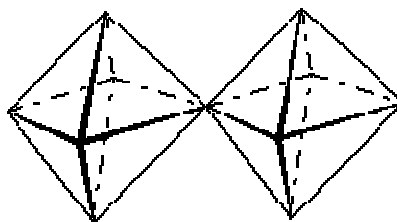
Les polyoxométallates sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses et non - aqueuses. Les oxo anions des métaux de transition tels que  $[\text{MO}_4]^{2-}$  (M : Mo, W) ont tendance à se poly condenser en milieu acide pour former des clusters anioniques métal- oxygène communément appelés *polyoxoanions* ou *polyoxométallate* <sup>[2]</sup>. Le V, Nb, Ta et U possèdent aussi cette caractéristique mais leur chimie reste encore peu approfondie.

## 1.2. Structure principale des polyoxométallates :

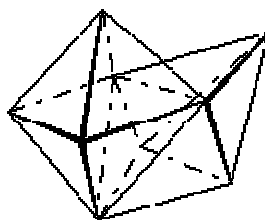
Les polyoxométallates [Mo (VI), W (VI)] sont formés principalement par des fragments présentant des géométries octaédriques ( $MO_6$ ) mais on peut également observer de géométries pyramidales ( $MO_5$ ) et tétraédriques ( $MO_4$ ). Les plus communes sont celles qui contiennent un groupe oxo terminal et cinq groupes oxo en pont (**octaèdre de type I**), et ceux qui contiennent deux groupes oxo terminaux et quatre groupes oxo en pont (**octaèdre de type II**) <sup>[16]</sup>. Les structures tridimensionnelles des polyoxométallates sont décrites dans la plupart des cas comme un assemblage compact d'octaèdres ( $MO_6$ ) partageant des sommets, ou des arêtes, plus rarement, une face.



Octaèdres partageant une arête



Octaèdres partageant un sommet



Octaèdres partageant une face

En fonction de leur composition, les complexes polyoxométallates sont divisés en deux groupes :

### 1.2.1. Les Isopolyanions : (IPAs) (traités dans les chapitres 2 et 3)

Ils ne se composent que d'un élément métallique et de l'oxygène. Il y a des formes compactes  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ,  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  et des formes creuses  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ . Comme représenté ci-dessous :



$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$



$\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$



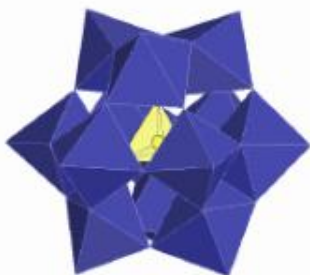
$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$

#### *Isopolyoxomallates*

### 1.2.2. Les Hétéropolyanions (HPAs) :

Leur formule est  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$  ( $x < m$ ), par exemple  $[\text{As}_3\text{Mo}_5\text{O}_{15}]^{3-}$ . Ils comprennent, en plus de l'atome métallique et des oxygènes, un ou plusieurs hétéroatomes X. Ils peuvent aussi contenir plus de soixante éléments du tableau périodique.

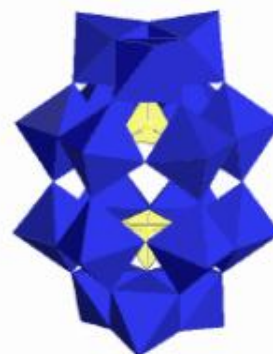
Par exemple :



$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$



$[\text{MMo}_6\text{O}_{24}]^{n-}$



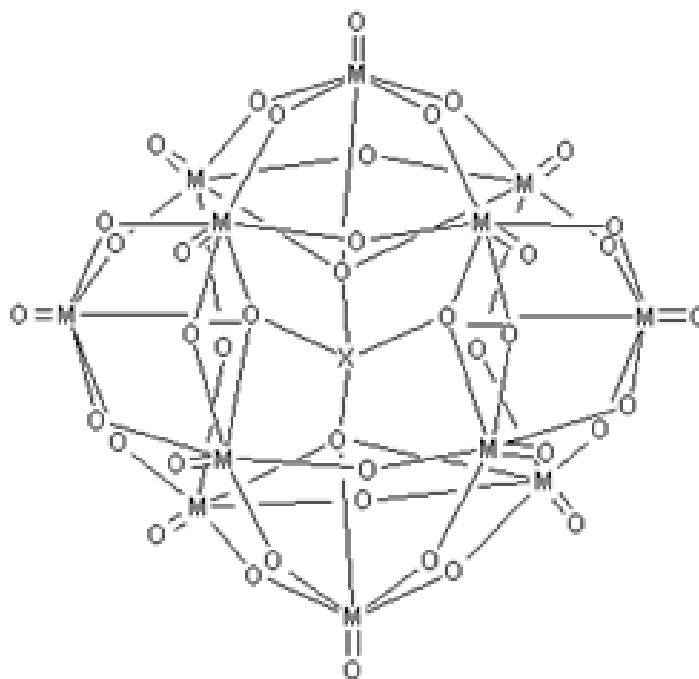
$[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$

#### *Hétéropolyanions*

Les hétéroatomes sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par les octaèdres  $MO_6$  constituant la cage. Il existe trois types principaux d'hétéropolyoxométallates, reliés à leur géométrie, et à partir desquels d'autres édifices minoritaires peuvent être formés (les phases de Keggin, de Dawson et d'Anderson) <sup>[16]</sup>.

### 1.2.2.1- $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ (symétrie tétraédrique) :

Ils sont fréquemment observés avec de petits hétéroatomes comme par exemple :  $P^V$ ,  $As^V$ ,  $Si^{IV}$ ,  $Ti^{IV}$ . Ils sont connus dans la littérature sous le nom d'anions de *Keggin* (Figure 1.1) et ils ont été découverts pour la première fois en 1933 <sup>[17, 18]</sup>. Leur structure se présente comme un assemblage compact d'octaèdres  $MO_6$  (M : Mo, W) autour d'un tétraèdre central  $XO_4$ . Trois octaèdres forment, par mise en commun d'arêtes, un groupement  $M_3O_{13}$  de symétrie propre  $C_{3v}$ . Les quatre groupements  $M_3O_{13}$  ainsi formés sont alors assemblés par mise en commun de sommets selon une symétrie  $T_d$



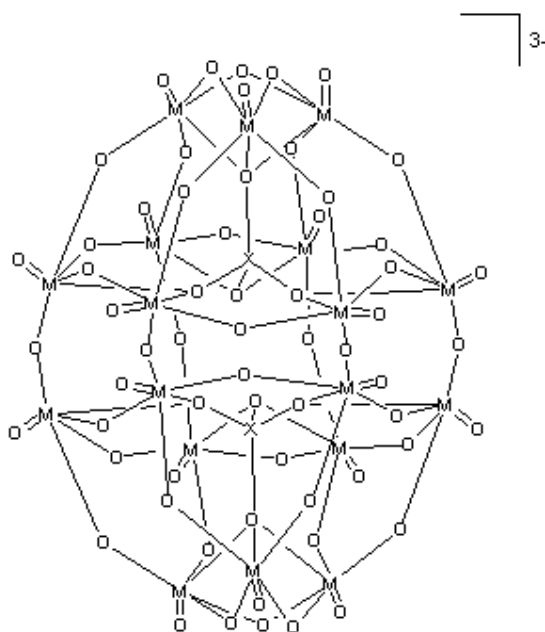
**Figure 1.1:** Structure de Keggin  $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$

D'autres modes d'assemblage sont possibles : ils dérivent du précédent par rotation de  $60^\circ$  d'un ou plusieurs groupes  $M_3O_{13}$ . Au total cinq isomères,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  ont été proposés dans

la littérature <sup>[19]</sup> mais seuls les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été caractérisés structurellement. Ces composés présentent une chimie de coordination très riche car le W(VI) ou le Mo(VI) peuvent être très facilement substitués par d'autres métaux de transition avec une couche  $d^0$  ou par des groupes organométalliques ou purement organiques.

### 1.2.2.2- $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$ (symétrie tétraédrique) :

Ils sont formés à partir d'une solution acide contenant des *anions de Keggin*  $[X^V M_{12}O_{40}]^{3-}$  (X : P, As ; M : Mo, W). Sous ces conditions, chaque *anion de Keggin* perd trois octaèdres (unité  $M_9$ ). Par la suite, deux espèces tri vacantes se condensent pour former un complexe à 18 molybdènes. Celles-ci sont connues sous le nom de *structures de Dawson* ou de *Wells Dawson* (Figure. 1.2) Leur structure a été établie pour la première fois en 1953 <sup>[20]</sup> mais avait déjà été proposée auparavant par *Wells* en 1945 <sup>[21]</sup>.



**Figure 1.2:** Structure de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$

De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent des isomères dont les deux principaux sont  $\alpha$  et  $\beta$ . L'isomère  $\beta$  est formé à partir de l'isomère  $\alpha$  par

une rotation de 60°C d'une des unités M<sub>9</sub>. Chaque isomère α et β possède des unités M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> qui peuvent, elles aussi, subir de nouvelles rotations donnant ainsi naissance à d'autres isomères de Dawson.

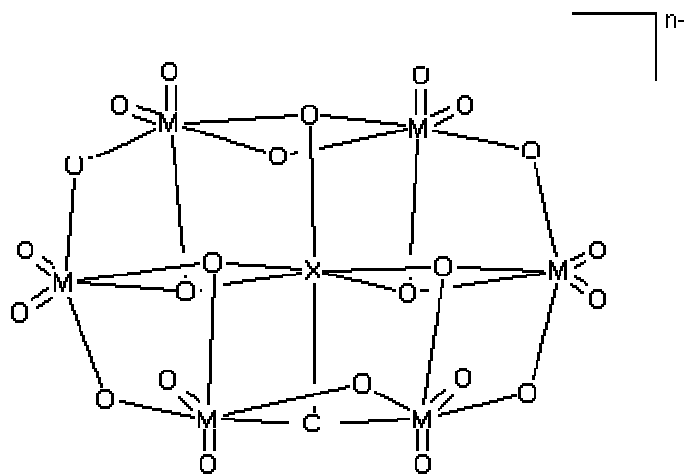
Le tableau 1.1 résume les deux principaux types d'hétéropolyanions contenant un hétéroatome X correspondant aux deux géométries décrites ci dessus.

**Tableau 1.1** <sup>[22]</sup>: Hétéroatomes (X) dans les hétéropolyanions de *Keggin* [X<sup>n+</sup>M<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>(8-n)-</sup> et de *Dawson* [(X<sup>n+</sup>)<sub>2</sub>M<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>(16-2n)-</sup>

Formule	M=Mo	M=W
[X <sup>n+</sup> M <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sup>(8-n)-</sup>	Si <sup>IV</sup> , Ge <sup>IV</sup> , P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , Ti <sup>IV</sup> , Zr <sup>IV</sup> , S <sup>IV</sup>	As <sup>V</sup> , Al <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , Co <sup>II</sup> , Co <sup>III</sup> , Cu <sup>I</sup> , Zn <sup>II</sup> , Cr <sup>III</sup> , Mn <sup>IV</sup> , Te <sup>IV</sup> , Ga <sup>III</sup>
[(X <sup>n+</sup> ) <sub>2</sub> M <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] <sup>(16-2n)-</sup>	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , S <sup>IV</sup>	P <sup>V</sup> , As <sup>V</sup> , S <sup>IV</sup>

### 1.2.2.3- [XM<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>n-</sup> (géométrie octaédrique) :

Ils se forment avec des hétéroatomes de grande taille comme Te<sup>IV</sup>, I<sup>VII</sup>, Co<sup>III</sup> et Al<sup>III</sup>. Ils sont obtenus à partir de solutions aqueuses de pH 4-5. Ils adoptent la structure dite d'*Anderson* (Figure 1.3) dans laquelle l'hétéroatome est coordonné à six octaèdres MoO<sub>6</sub> partageant des arêtes formant un hexagone autour d'un octaèdre XO<sub>6</sub>. Il existe deux versions de la *structure d'Anderson* : avec ou sans protonation de l'octaèdre central XO<sub>6</sub> (tableau 1.2). Ces structures sont plus fréquemment observées dans le cas du molybdène que du tungstène. Ceci est expliqué par le fait que le molybdène forme plus facilement des octaèdres partageant des arêtes. Ainsi, il n'existe aucun exemple d'hétéropolyoxoanion de type [XM<sub>9</sub>O<sub>32</sub>]<sup>n-</sup> (géométrie octaédrique) dont les structures sont basées exclusivement sur ce type d'assemblage d'octaèdres avec le tungstène <sup>[22]</sup>.



**Figure 1.3 :** Structure d'Anderson  $[XM_6O_{24}]^{n-}$

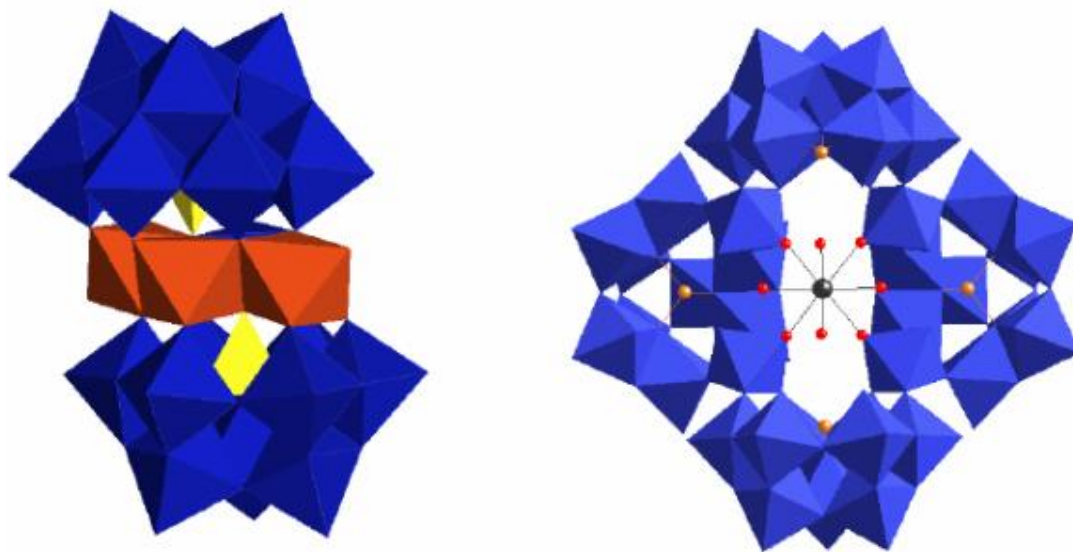
Tableau 1.2 <sup>[22]</sup> : Les hétéropolyanions d'Anderson : $[X(OH)_6M_6O_{24}]^{n-}$ ou $[YO_6M_6O_{24}]^{n-}$			
Type d'hétéroatome	M= Mo	M= W	Charge
X	Al, Ga, Cr <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> , Co <sup>III</sup> , Rh <sup>III</sup>	—	3-
X	Mn <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Cu <sup>II</sup> , Zn	Ni <sup>II</sup>	4-
Y	I <sup>VII</sup>	I <sup>VII</sup>	5-
Y	Te <sup>VI</sup>	Te <sup>VI</sup>	6-
Y	Sb <sup>V</sup>	Sb <sup>V</sup>	7-
Y	Pt <sup>IV</sup>	Mn <sup>IV</sup> , Ni <sup>IV</sup> , Pt <sup>IV</sup>	8-



Un large éventail de structures d'hétéropolyoxométallates a été obtenu ces dernières années ce qui a permis d'étudier la réactivité, les propriétés catalytiques et électroniques <sup>[23]</sup> de ces composés en fonction de l'assemblage des octaèdres (type I ou type II) <sup>[3]</sup>. Tandis que la LUMO pour les polyoxométallates de type I est non-liante et de type métallique, la LUMO pour les polyoxométallates de type II est fortement antiliante aux Mo=O terminaux. Par conséquent les polyoxométallates de type I peuvent être réduits pour former des composés à valence mixte, tandis que les polyoxométallates de type II présentent des processus redox irréversibles <sup>[22]</sup>.

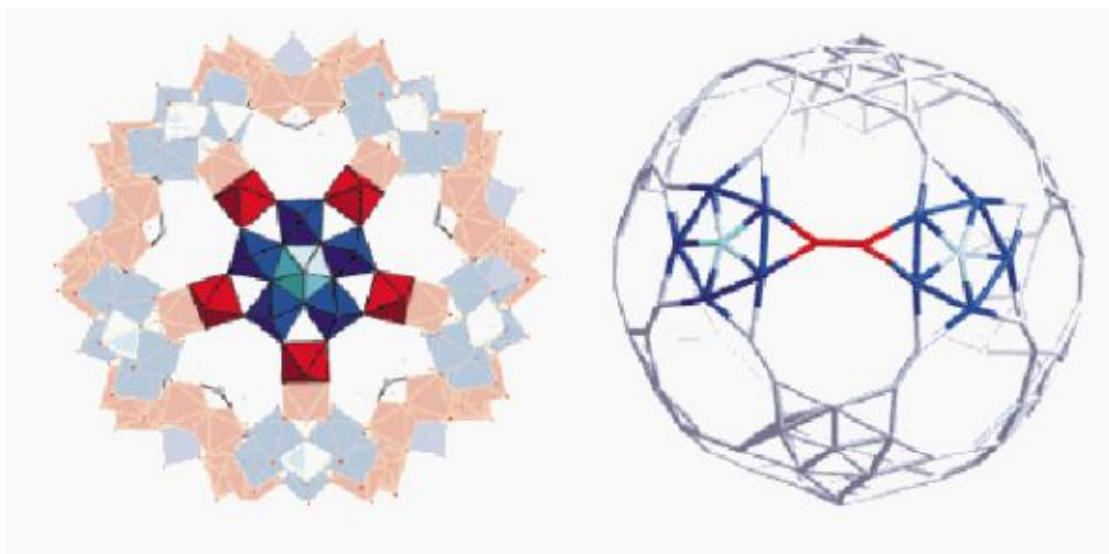
Il est possible de combiner des fragments de polyoxométallates pour obtenir des structures de plus en plus grandes avec de nouvelles propriétés comme, par exemple, les

### **Hétéropolyoxométallates élargis:**



*Hétéropolyoxométallates élargis*

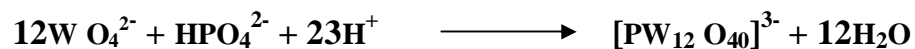
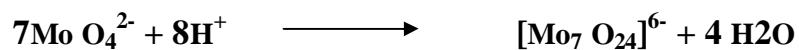
## Et les Polyoxométallates Géants <sup>[24]</sup>:



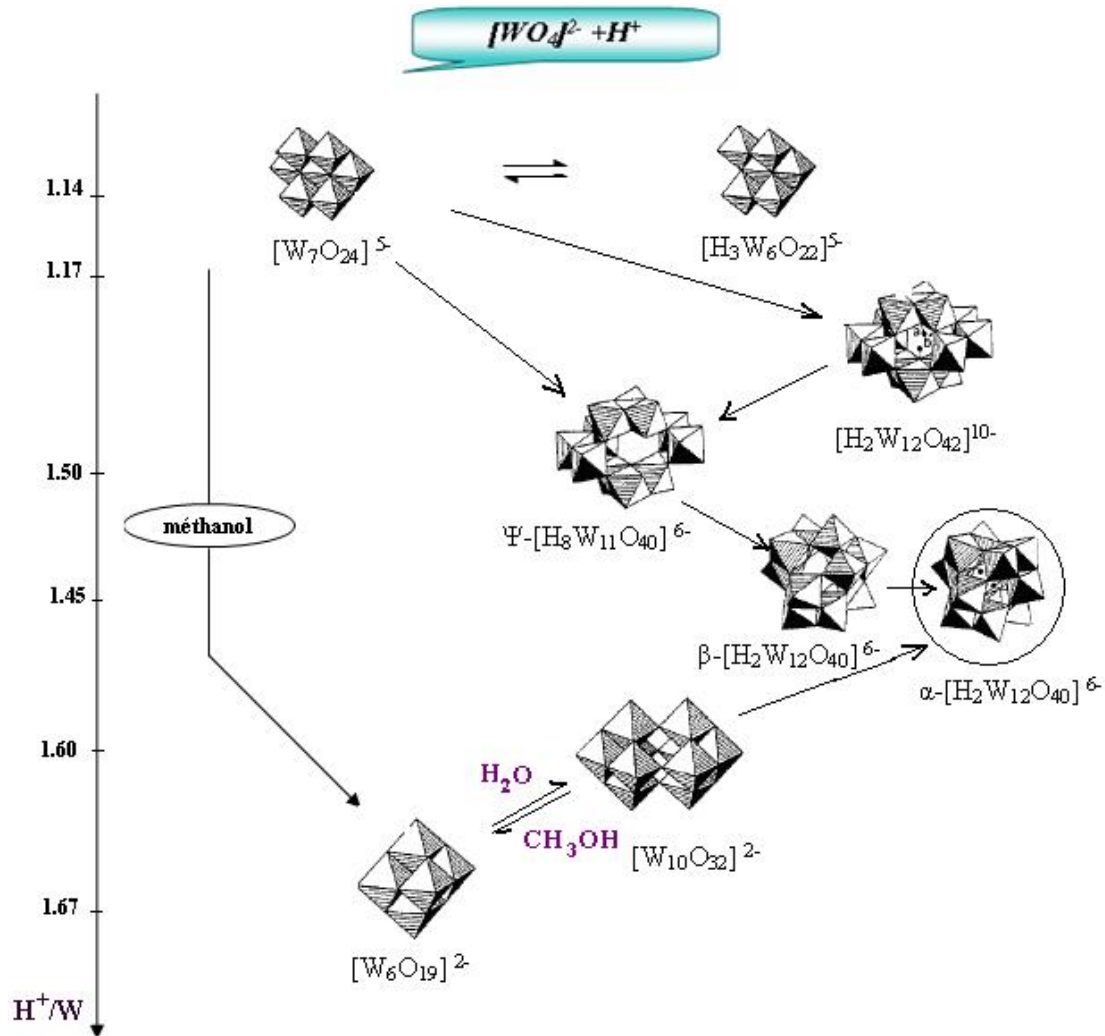
### 1.3. Synthèse des POMs :

L'élaboration des différents polyoxométallates consiste à utiliser la méthode de synthèse la plus commune, à savoir la dissolution, à différents PH, des anions  $[\text{MO}_n]^{m-}$ , qui donnent alors des agrégats d'octaèdre ( $\text{MO}_6$ ) (voir schéma 1.1).

Par exemple :



Différentes structures sont obtenues en fonction des paramètres de synthèse (quantité d'acide, température, temps, solvant, ...), comme expliqué sur le schéma suivant :



**Schéma 1.1 :** Différentes structures des polyoxométallates

### 1.4. Propriétés et Applications Des POMs :

Les polyoxométallates possèdent des caractéristiques très particulières (leur grande taille, leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transférer des électrons et des protons, leur résistance à la chaleur, etc...) qui leur permettent d'intervenir dans différents domaines <sup>[25-35]</sup>.

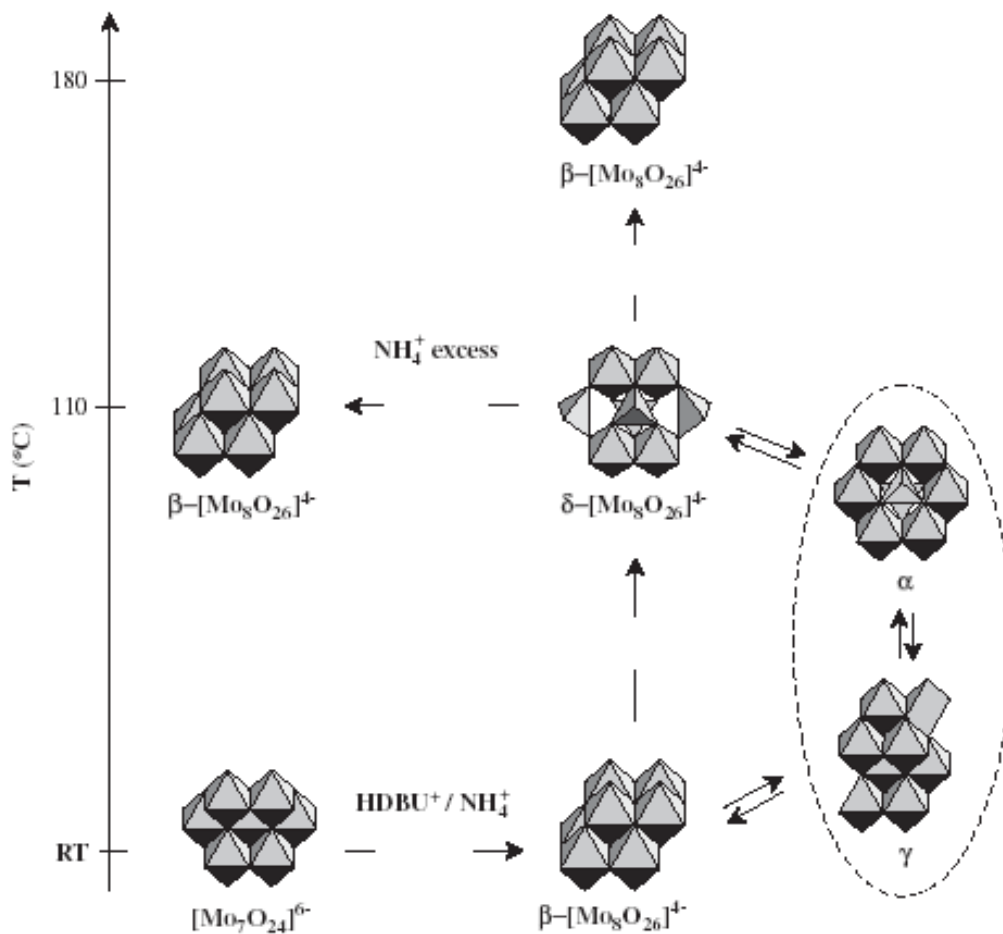
## 1.4.1- Propriétés :

### 1.4.1.1- Les propriétés d'oxydoréduction :

Dans les POMs, les métaux M (M= W, Mo, V,...) se présentent dans leur état d'oxydation le plus élevé. En général dans leurs configurations électroniques  $d^0$  ou  $d^1$ . Ils se lient aux oxygènes  $O^{2-}$ , ce qui leur confère une structure à caractère ionique. Une faible donation du ligand vers le métal est constatée dans ce type de structure. Les centres métalliques, avec une couche de valence vide, sont disposés à accepter les électrons. La charge globale de ces anions dépend de l'hétéro atome, X (formellement  $P^{5+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $I^{7+}...$ ), et du métal. A cause des différents états oxydés des métaux M de charges formelles allant de +4 à +6, ces clusters peuvent pomper jusqu'à 32 électrons sans grand changement de leur géométrie <sup>[3]</sup>. Ces électrons occupent les couchent **d** du métal.

### 1.4.1.2. L'isomérisme :

L'isomérisation des POMs a été étudiée expérimentalement et théoriquement <sup>[36]</sup>. Nous indiquons à titre indicatif qu'il existe des isomères des HPAs dans les phases de Keggin, de Dawson, et d'Anderson ; et des isomères pour les IPAs dans les phases Lindqvist. Ces structures ont différentes formes isomériques. Ainsi, un ensemble de quatre unités  $M_3O_{13}$  trimérique forme l'anion de Keggin  $XM_{12}O_{40}^{n-}$ . Chacun de ces trimères peut présenter deux orientations possibles dans la structure et conduit aux cinq isomères notés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . La structure Lindqvist est constituée de six unités ( $MO_6$ ) qui donnent  $[Mo_6O_{19}]^{n-}$ , l'environnement des six centres de Mo est identique et il y a seulement un atome d'oxygène terminal autour de chaque atome de Mo. En augmentant le nombre de centres métalliques on obtient l'isopolyanion  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  ou (di- $\mu_4$ -oxo-tetra- $\mu_3$ -oxo-hexa- $\mu$ -oxo-tetradeca-oxo= octamolybdate) (4-) qui présente une variété de structures isomères ,tels que  $\alpha$ ,  $\beta$   $\gamma$ ... $\epsilon$  (voir schéma1.2) <sup>[37]</sup>.



**Schéma 1.2** : différents isomères de  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

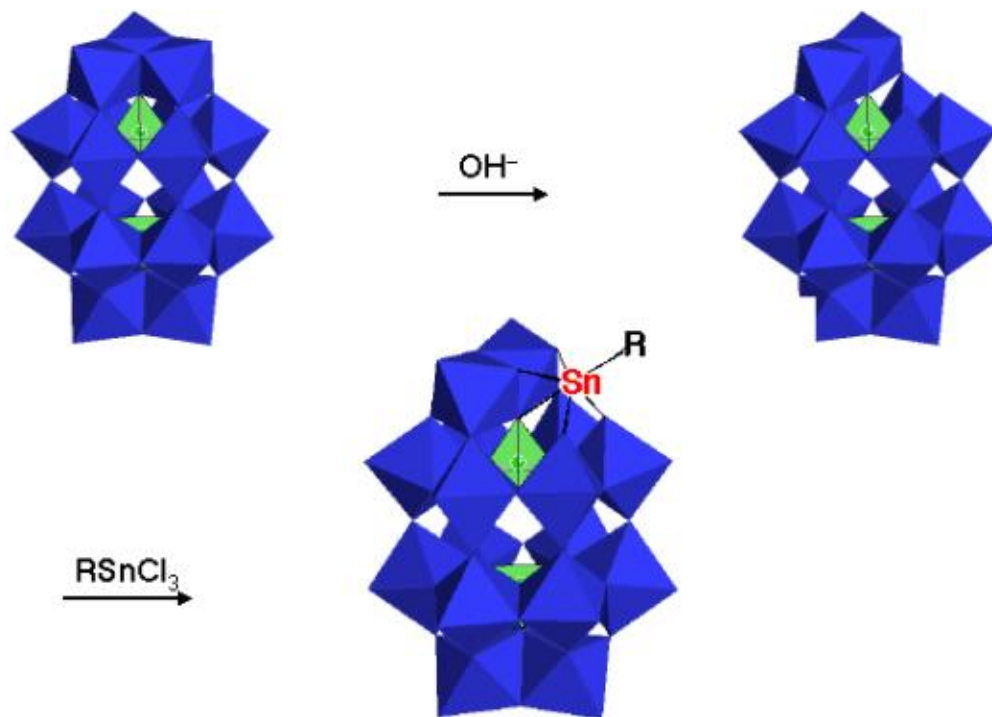
### **1.5. Fonctionnalisation des Polyoxométallates:**

Un polyoxométallate fonctionnalisé comporte une fonction chimique supplémentaire qui modifie ses propriétés.

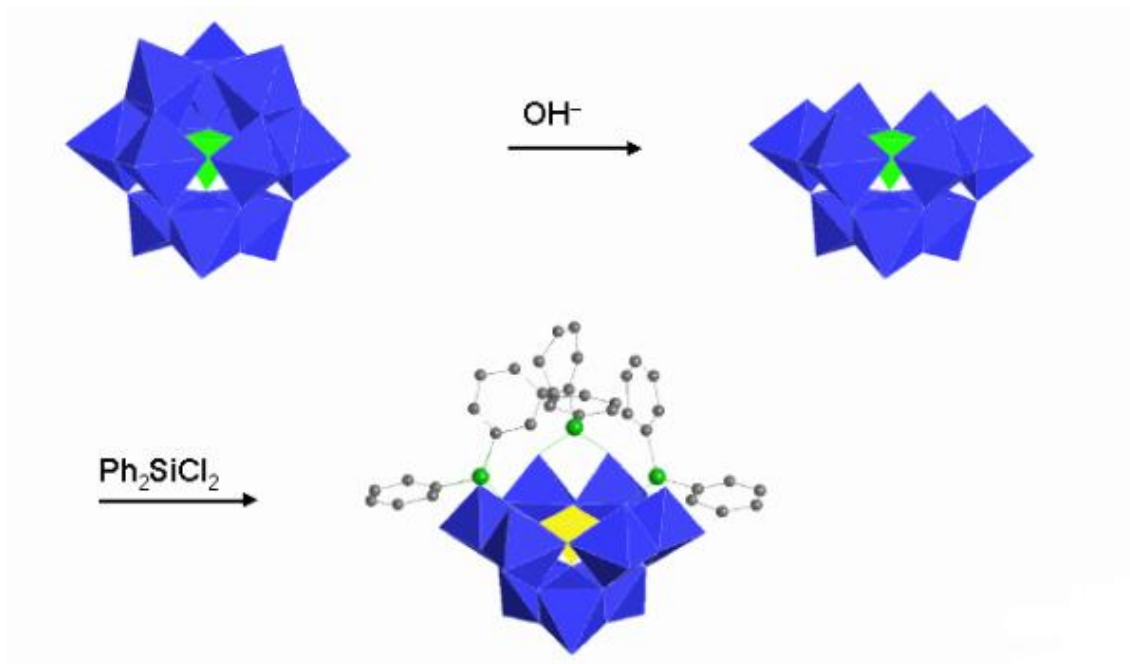
Il y a deux méthodes de fonctionnalisation :

### 1.5.1. Substitution métallique :

La réaction contrôlée d'un polyoxométallate avec une base donne des structures lacunaires (polyoxométallate avec un trou). Ces lacunes peuvent être comblées par d'autres métaux. Autrement dit, il est possible de substituer un métal du polyoxométallate (V, Mo, W) par un autre métal schéma 1.3; ou plusieurs centres métalliques voir schéma 1.4.



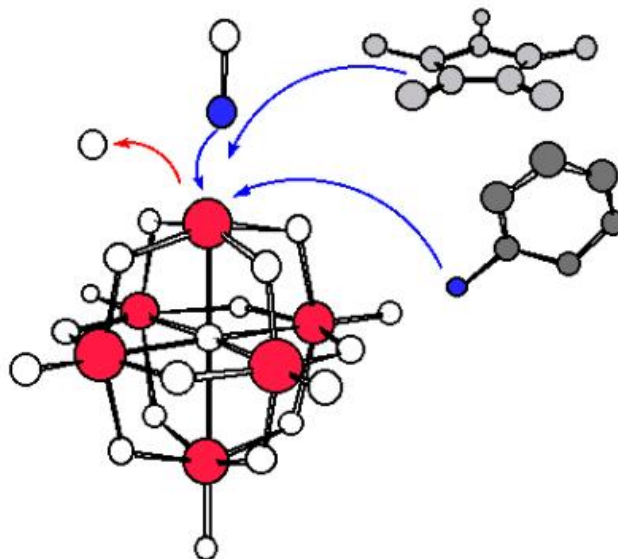
**Schéma 1.3:** Substitution d'un métal.



**Schéma 1.4** : Substitution de plusieurs métaux.

### 1.5.2. Substitution de l'oxygène par un ligand : (voir schéma 1.5)

Il existe aussi des composés qui résultent du remplacement d'un ligand oxo par un autre ligand, en maintenant une structure polyoxométallique intacte.



**Schéma 1.5** : Substitution d'oxygène.

### **1.6. But et objectifs de la thèse :**

Ce travail a pour but d'étudier la cristallographie des composés :  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)[Mo_8O_{26}]$ ,  $(C_{10}H_{10}N_2)_4 [\beta-Mo_8O_{26}]$  <sup>[38]</sup>,  $[(C_2H_4)_4N]_4 [\alpha-Mo_8O_{26}]$  <sup>[39]</sup>,  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$  <sup>[40]</sup> d'en déterminer leur structure électronique et de rationaliser éventuellement leurs propriétés physiques.

Ils ont été caractérisés ensuite, par diffraction des RX pour l'étude de leur cristallographie, et par leur structure électronique dans le cadre de l'état solide pour l'étude de leurs propriétés physiques.

Ces composés constituent un nouveau champ d'investigation car ils relient la chimie inorganique des polyoxométallates à la chimie organométallique.



## **Chapitre2**

### **Nouveau isopolyoxométallate : synthèse et étude structurale**

---

## ***2. Nouveau isopolyoxométallate: Synthèse et Etude structurale***

---

### **2.1. Introduction :**

Nous décrivons dans ce chapitre la préparation, la cristallographie et certaines propriétés physiques (conductivité électrique, spectroscopie IR, UV et voltamétrie cyclique) de nouveaux composés hybrides de formule :  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ .

Les matériaux de composition organique-inorganique décrits dans ce mémoire ont été synthétisés par la méthode hydrothermale (les détails sont reportés en annexe2).

Récemment, l'emploi des méthodes hydrothermiques a permis d'obtenir de nouveaux produits présentant à la fois de nouvelles structures avec de nouvelles propriétés. De nombreuses espèces ont été obtenues par cette méthode, dont la chimie à notre connaissance reste encore peu approfondie.

### **2.2. Etat actuel de la chimie d'isomolybdates :**

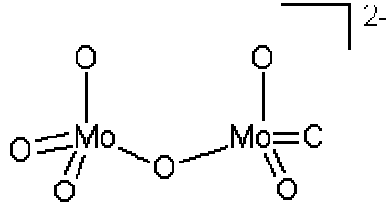
Les solutions aqueuses alcalines de trioxydes de molybdène, contiennent des ions tétraédriques  $MoO_4^{2-}$ . La conversion des espèces tétraédriques en polyoxoanions est possible si les conditions de pH, de concentration et de température, ainsi que de cristallisation (souvent lente) sont soigneusement ajustées <sup>[22]</sup> (Eq. 2.1).



En solution aqueuse, les molybdates peuvent subir diverses transformations conduisant à la formation de différentes entités.

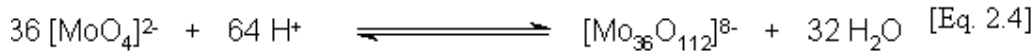
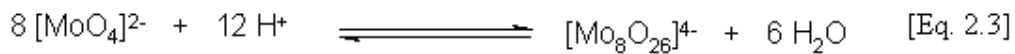
En général, les isopolyanions sont formés par un assemblage d'octaèdres  $MoO_6$  mais ils peuvent aussi contenir dans leurs structures un ou plusieurs tétraèdres  $MoO_4$ . L'édifice, le plus

simple constitué de tétraèdres est le di-molybdate  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  (Figure 2.1). Il existe seulement en l'absence de métaux alcalins et doit être synthétisé en milieu non-aqueux <sup>[41]</sup>.

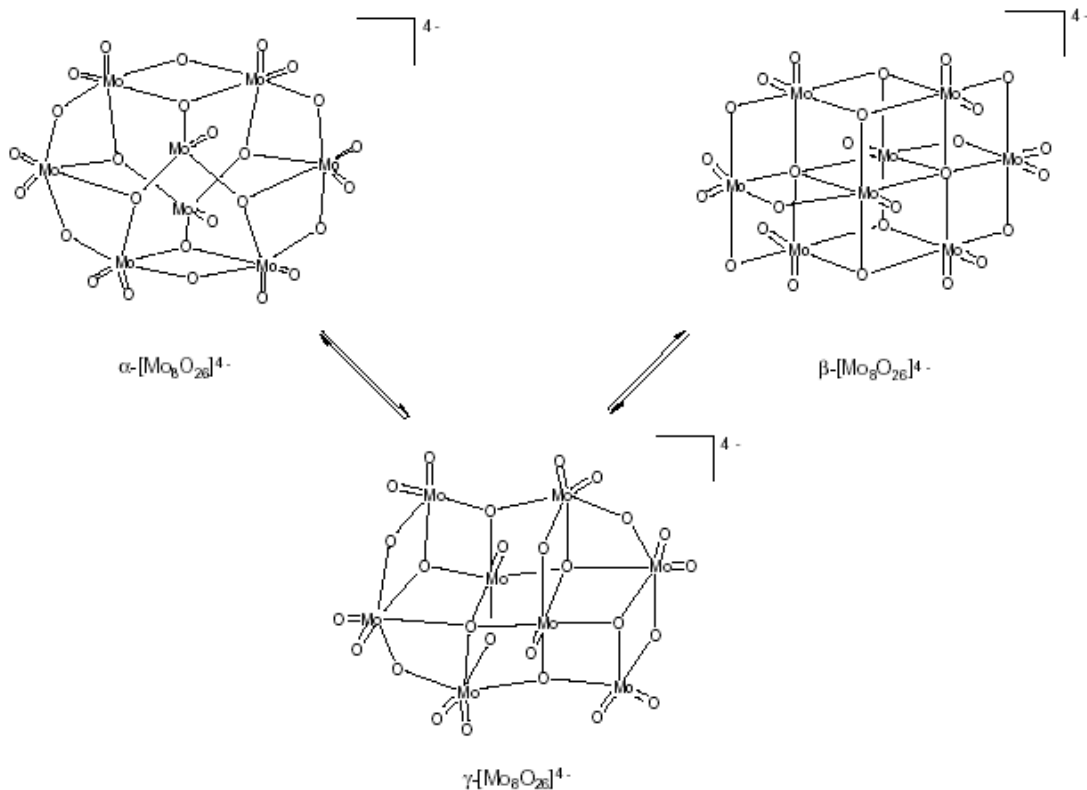


**Figure 2. 1:** Représentation moléculaire du di-molybdate  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$

La première espèce stable que nous trouvons en solution aqueuse (pH = 5) est le paramolybdate  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . A pH plus acide, des espèces contenant huit ou trente-six atomes de molybdène sont observées (Eq.2.2, 2.3 et 2.4).



L'octamolybdate  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , dont il existe trois isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), est le molybdate le plus fréquemment obtenu. Les isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été isolés dans beaucoup de sels <sup>[2,42]</sup>. L'isomère  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , considéré comme la forme insaturée dû a la présence de deux molybdènes pentacoordinés, est proposé comme un intermédiaire entre les isomères  $\alpha$  - et  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  (Schéma 2.1).



**Schéma 2.1 :** Equilibre entre les formes  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

Les structures des isomères  $\beta$ - et  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  sont formées par l'assemblage d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  par la mise en commun de sommets ou d'arêtes tandis que celle de l'isomère  $\alpha$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  contient deux molybdènes avec une géométrie tétraédrique  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A pH beaucoup plus acide, les espèces formées présentent des structures constituées par un assemblage de différentes formes géométriques. Le cas le plus spectaculaire est celui de l'isopolyanions  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_6]^{8-}$  qui montre une structure contenant à la fois des octaèdres  $\text{MoO}_6$  et des pyramides pentagonales  $\text{MoO}_7$ , ce qui fait de lui un exemple unique <sup>[43]</sup>.

La formation d'isopolyanions dans des solutions non-aqueuses s'avère également possible. Ainsi, nous trouvons plusieurs exemples dans la littérature, tels que  $[\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{H}]^{3-}$  <sup>[44]</sup> ou l'isomère  $\alpha$ - et  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  <sup>[41]</sup> que nous nous proposons d'obtenir par voie aqueuse.

### **2.3. Synthèse et caractérisation de nouveaux isopolyoxométallates :**

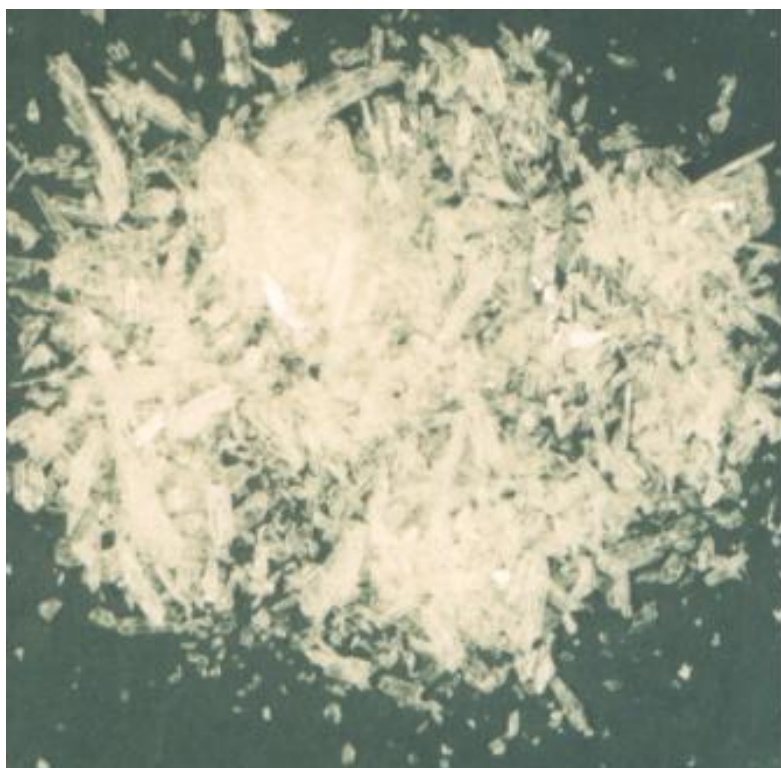
La synthèse traditionnelle à l'état solide donne des produits thermodynamiquement stables, par interactions solide-solide à des températures avoisinant les 1000 C° ; ces conditions ne vont pas retenir les fonctionnalités structurales du composé organique, c'est pour cela que les techniques à basse température sont recherchées. Nous avons utilisé la technique hydrothermale pour l'élaboration de nos composés hybrides organiques-inorganiques.

En général, les réactifs sont dissous dans l'eau et placés dans un récipient en acier résistant au choc thermique et à la pression. Toutefois, le pH du mélange réactionnel est soigneusement ajusté afin d'apporter à la solution l'acidité nécessaire pour favoriser la formation des espèces recherchées dans nos composés.

#### **2.3.1. Détails expérimentaux pour le composé (1) :**

##### **2.3.1.1. Synthèse de $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ (1) :**

Dans un container en téflon de 23 ml de volume recouvert d'une chambre en acier, on mélange dans une solution aqueuse 137mg (1mmol Mo)  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 1,5H_2O$ , 386mg (3mmol) de tetraethylammonium chlorure  $(C_2H_5)_4NCl\cdot H_2O$ . Après deux jours de traitement à 160 c° dans un four à moufle programmable, on récupère le mélange qu'on laisse refroidir à température ambiante, des cristaux blancs commencent à apparaître. Après filtration les cristaux sont lavés plusieurs fois à l'eau, méthanol et acétone (Figure2.2).



**Figure 2.2 :** Cristaux de  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ .

La réaction hydrothermique entre l'hepta molybdate, et le tetraethylammonium chlorure dans l'eau donne naissance au nouveau iso molybdate.

### **2.3.1.2. Etude cristallographique :**

#### **1-Enregistrement des intensités :**

Les enregistrements des intensités diffractées par les monocristaux ont été effectués sur diffractomètre automatique Kappa CCD (Nonius, 1998) muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda_{K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $w/2\theta$ . Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de 25 réflexions indépendantes.

La collection des données a été réalisée à température ambiante à l'aide d'un programme adapté *DENZO* and *Scalepak*. Les réflexions sont mesurées jusqu'à l'angle de Bragg maximal  $\theta_{\max.} = 31.0^\circ$ .

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont consignées dans le tableau 2.1.

**Tableau2.1** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrement du composé (1)

Formule	$C_{48}H_{128}Mo_{16}N_8O_{52}$
Mr (g/mol)	3184.62
Température (K)	293(2)
$\lambda$ (Å)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub>
$a$ (Å)	10.7150
$b$ (Å)	22.8880
$c$ (Å)	19.9340
$\beta$ (°)	96.91
Volume (Å <sup>3</sup> )	4853.20
Z	2
D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	2.179
Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.08
$F(000)$	3120
Dimension (mm)	0.1 x 0.1 x 0.1
$\theta$ (°)	1.0 - 31.0
<b><i>hkl</i></b> ranges	-15 ≤ h ≤ 12 -31 ≤ k ≤ 33 -28 ≤ l ≤ 25
Réflexions mesurées	57681
Réflexions indépendantes [ $R_{int}$ ]	29087 [0.074]
Diffractomètre	Kappa CCD
Couleur	Blanche

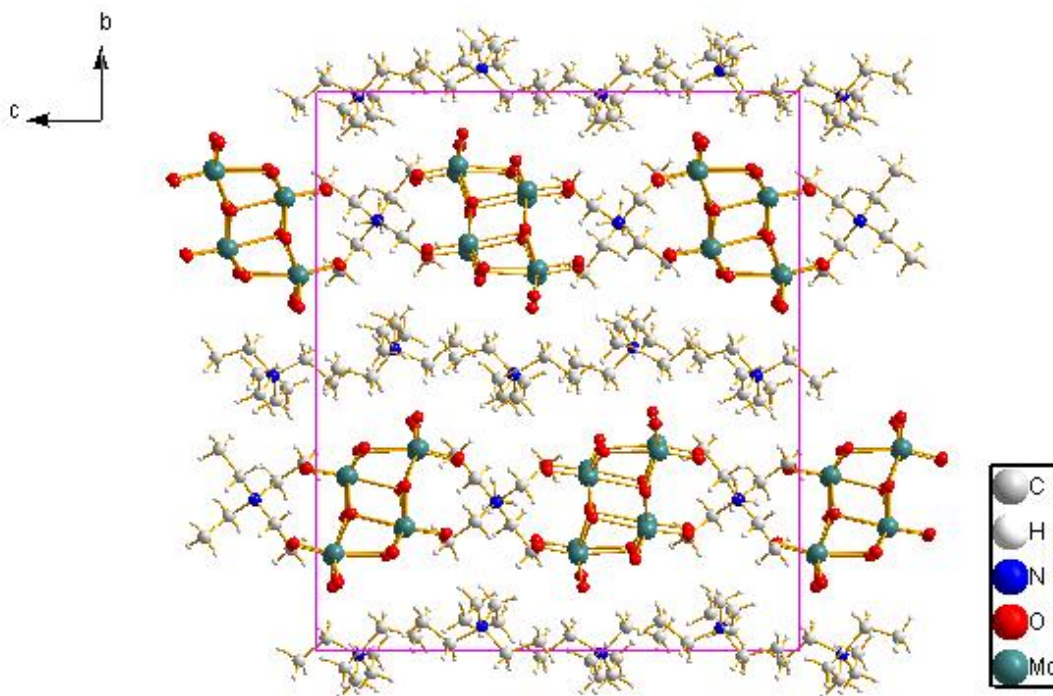
## 2-Résolution et affinement de la structure :

Les intensités collectées sont corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La structure est résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *SIR2004* (Burla *et al.*, 2005). Les compléments de structure sont obtenus par des séries de fourier différences. Les atomes autres que les hydrogènes sont affinés avec un facteur d'agitation thermique isotropes, alors que les atomes d'hydrogènes placés théoriquement à l'aide de la procédure HYDRO, tenant compte de l'hybridation du carbone porteur, sont affectés d'un facteur d'agitation thermique global.

L'affinement de la structure est effectué à l'aide du programme *SHELXL97* (Sheldrick, 1997)

### 2.3.2. Structure cristalline et moléculaire :

Le contenu de la maille est représenté sur la figure 2.3. La structure peut être caractérisée par la présence de deux chaînes qui s'empilent en alternance le long de la direction **b** du réseau et se développent le long de l'axe **c** du système cristallin. Une purement organique présente un empilement en zig-zag des "tetraethylammonium" le long de la direction **c** et la deuxième se caractérise par une alternance des entités organique ( $[(C_2H_5)_4 N]^+$  et  $[NH_4]^+$ )-inorganique ( $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ).

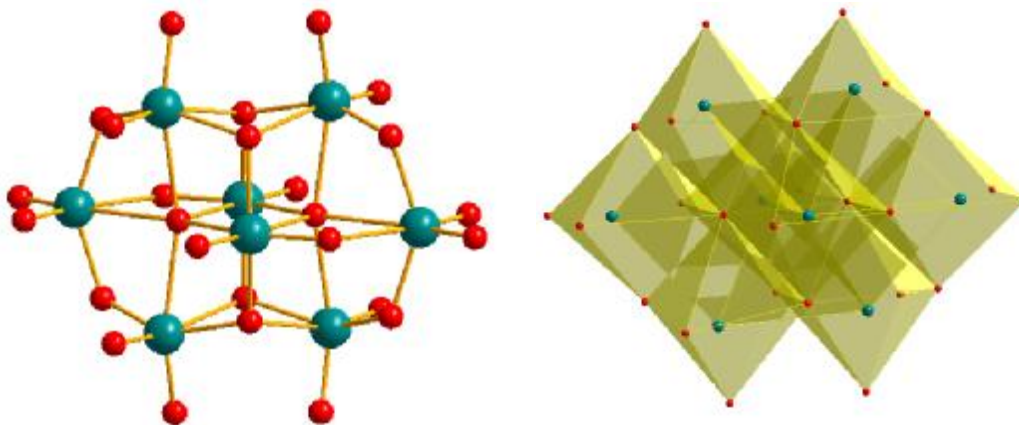


**Figure 2.3 :** Vue en perspective du contenu de la maille



### 2.3.2.1. Organisation de la partie inorganique :

L'anion  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  représenté sur le **schéma 2.2** adopte la structure dite  $\beta$ . Il est constitué de huit octaèdres  $\text{MoO}_6$  dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et les centres par les atomes métalliques du Molybdène.

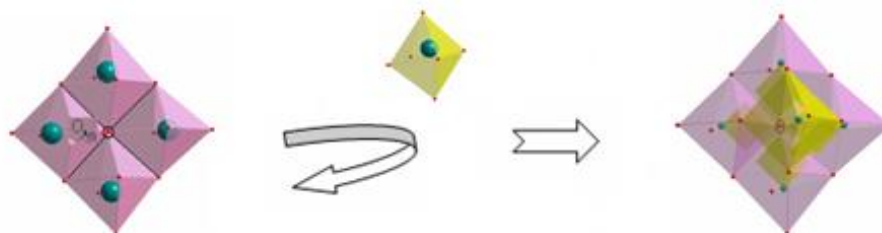


**Schéma 2.2 :** Description de la structure  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

D'après la coordination de l'oxygène dans la structure  $\beta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  nous proposons la nomenclature suivant quatre catégories:

- ( $\text{O}_t$ ) pour les oxygènes terminaux au nombre de 14.
- ( $\text{O}_{\mu_2}$ ) pour les oxygènes pontant deux molybdènes, au nombre de 6.
- ( $\text{O}_{\mu_3}$ ) pour les oxygènes pontant un plan de 3 molybdènes, au nombre de 4.
- ( $\text{O}_{\mu_5}$ ) pour les 2 oxygènes communs à 5 octaèdres.

L'environnement de l'oxygène  $\text{O}_{\mu_5}$  est représenté sur le schéma 2.3. Il est commun à 5 octaèdres, dont 4 partagent une arête commune deux à deux (en mauve sur la figure), et le cinquième octaèdre (en jaune) est lié aux 4 autres sur un même côté.



**Schéma 2.3:** Environnement de  $\text{O}_{\mu_5}$ .

Les atomes de Mo peuvent être divisés en trois types selon leur coordination :

*Environnement 1:*

Chaque atome métallique (Mo1, Mo4, Mo3, Mo6) est entouré par deux oxygènes terminaux (Ot), un oxygène ( $O_{\mu 2}$ ), 2 de type ( $O_{\mu 3}$ ) et 1 ( $O_{\mu 5}$ ).

*Environnement 2:*

Chaque atome métallique (Mo2, Mo5) est entouré de 2 oxygènes terminaux (Ot), 3 de type ( $O_{\mu 2}$ ) et 1 ( $O_{\mu 5}$ ).

*Environnement 3:*

Chaque atome métallique (Mo7, Mo8) est entouré d'un oxygène terminal (Ot), 1 de type ( $O_{\mu 2}$ ), 2 de type ( $O_{\mu 3}$ ), et 2 ( $O_{\mu 5}$ ).

La numérotation des atomes étant présentée sur la figure 2.5.

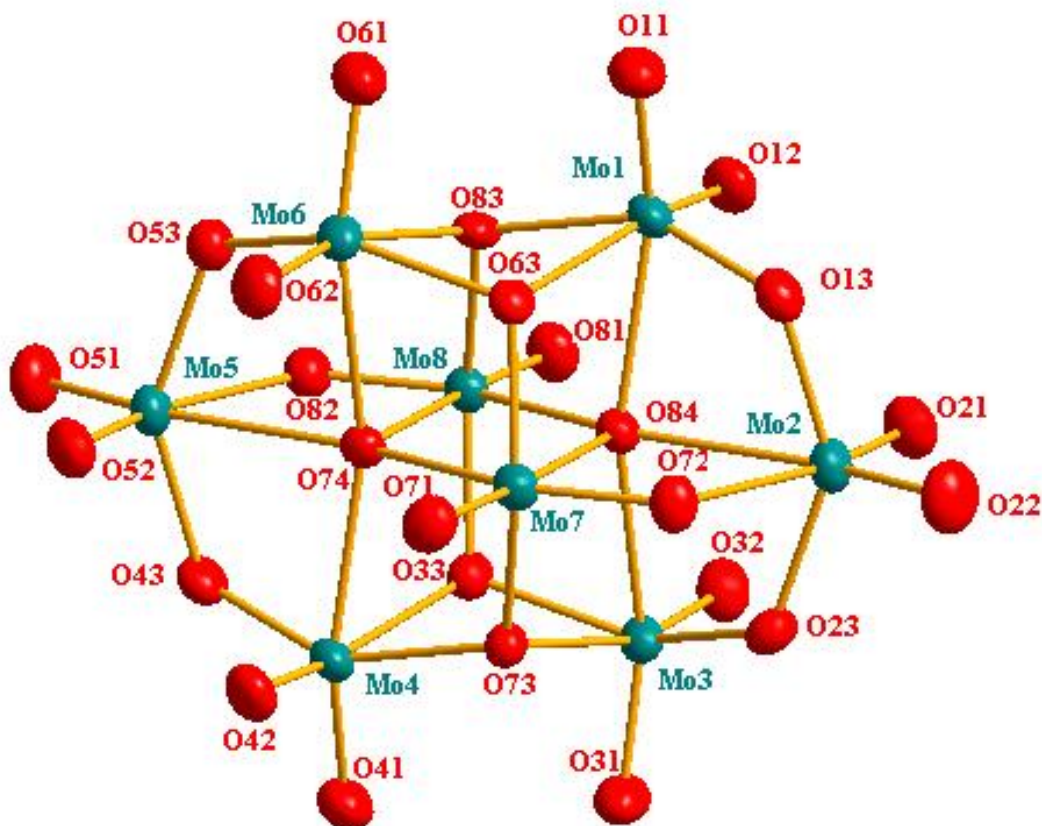
Les distances Mo—O sont alors de 4 types :

*a-* le premier concerne les oxygènes terminaux qui se trouvent à [1,688 – 1,720 Å] du molybdène dans l'anion A et à [1,684 – 1,720 Å] du molybdène de l'anion B.

*b-* le deuxième type concerne les oxygènes qui sont communs à deux octaèdres et qui présentent une longueur Mo—O  $\mu_2$  de [1,742 – 2,271 Å] dans l'anion A, et Mo—O  $\mu_2$  de [1,751 – 2,246 Å] pour l'anion B.

*c-* Mo—O  $\mu_3$  sont caractérisés par une distance entre [1,942 – 2,333 Å] dans l'anion A et [1,938 – 2,336 Å] dans l'anion B.

*d-* le dernier type concerne les Mo—O  $\mu_5$  qui sont de [2,131 – 2,477 Å] dans A et de [2,108 – 2,454 Å] dans l'anion B.



*Figure 2.5 :* Numérotation des atomes dans le  $\beta$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]

### 2.3.2.2. Organisation de la partie organique :

Dans le composé (1), les cations [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> N]<sup>+</sup> forment avec leurs équivalents deux chaînes régulières quasi-monodimensionnelles, la première chaîne présente en effet un empilement en zig-zag le long de la direction c. la deuxième est constituée des cations [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> N]<sup>+</sup> et [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> isolée par l'isopolyanion [Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> comme représentées sur la figure2.3.

### 2.3.3. Interactions:

#### 2.3.3.1. Contacts dans le système organique :

Les contacts inter-cation et intra-chaîne sont de l'ordre de  $3.77\text{\AA}$  pour C---C et  $2.47\text{\AA}$  pour H---H dans la chaîne purement organique. Les interactions sont très faibles si on tient compte de la somme des rayons de Vander Waals qui sont de  $3.70\text{\AA}$  pour C---C et  $2.40\text{\AA}$  pour H----H.

Les contacts inter-cation dans la deuxième chaîne sont de l'ordre de  $4.047\text{\AA}$  pour C---N, entre la molécule de  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]$  et la molécule  $[\text{NH}_4]$ . Ces interactions sont aussi faibles : les distances de Van der Waals sont de  $3.39\text{\AA}$ .

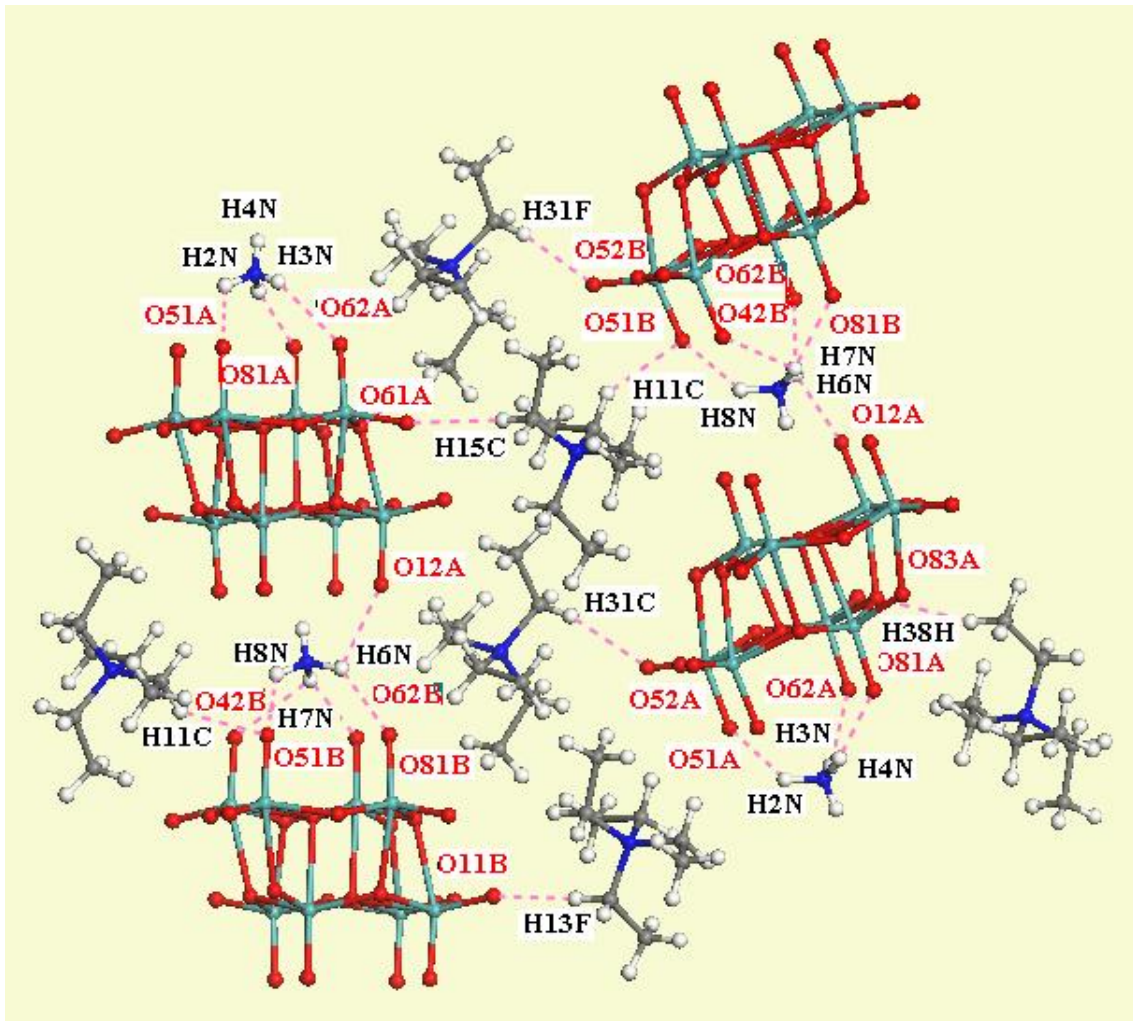
Les plus petits contacts inter-chaînes sont de l'ordre  $2.73\text{\AA}$ . Ils sont de type H---H.

#### 2.3.3.2. Contacts cation-anion :

Sur le tableau 2.2 nous avons reportées les interactions les plus significatives. Nous constatons que la distance O---H est de  $2.28\text{\AA}$  confirmant des liaisons hydrogène. La figure 2.6 montre les différents contacts observés.

**Tableau 2.2 :** Les interactions les plus significatives

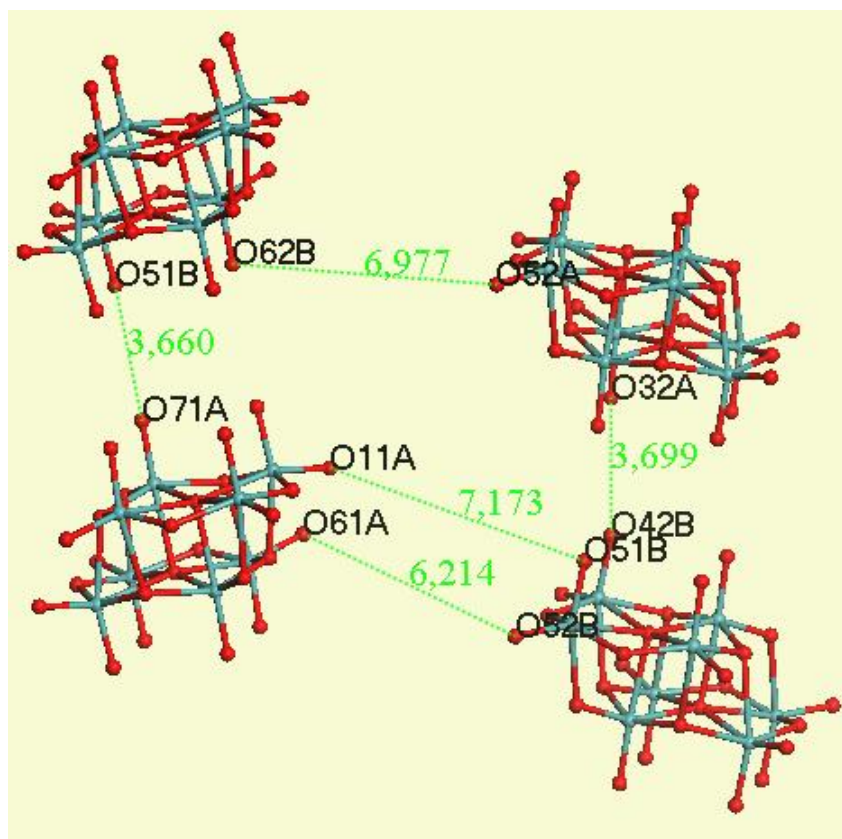
Distances O---H ( $\text{\AA}$ )					
O11B-H13F	2.326	O81A-H4N	2.000	O62B-H6N	2.214
O52B-H31F	2.414	O52A-H31C	2.356	O81B-H7N	2.089
O51A-H2N	2.217	O51B-H11C	2.356	O42B-H7N	2.386
O62A-H3N	2.262	O12A-H6N	2.386	O51B-H8N	2.122
O83A-H38H	2.422	O61A-H15C	2.406		



**Figure 2.6 :** Les interactions dans  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$

### 2.3.3.3. Contacts anion-anion :

La plus courte distance  $O_{37} \cdots O_{44}$  est observée entre les oxygènes terminaux d'une même chaîne. Elle est de  $3.660 \text{ \AA}$  et indique de faibles interactions intra-chaîne.



**Figure 2.7:** différents Contacts anion-anion

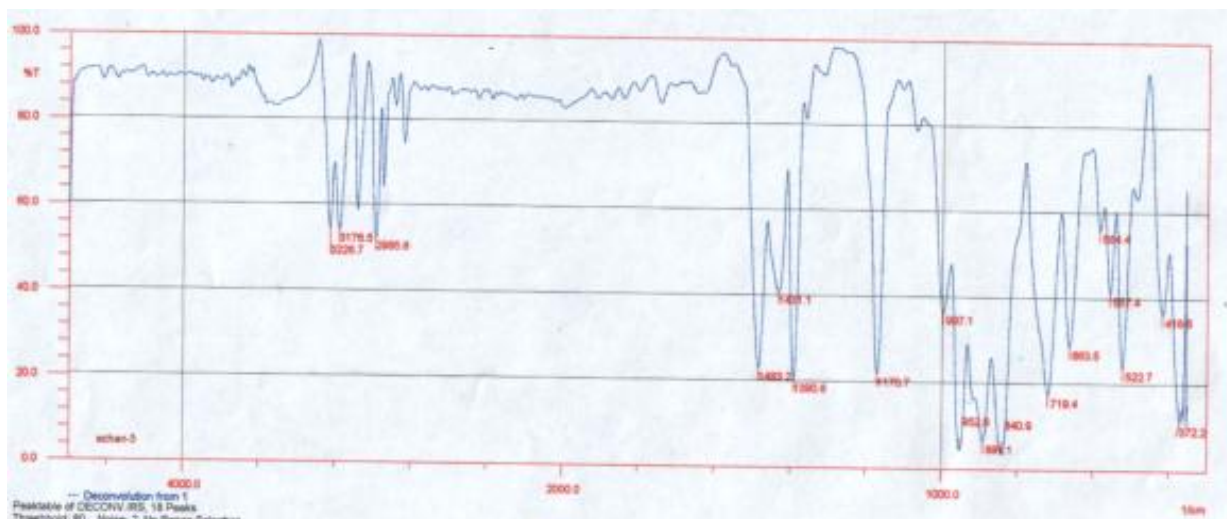
### 2.3.4. Propriétés physiques :

#### 2.3.4.1. Caractérisation par IR :

Entre deux atomes liés (liaison covalente), il existe une amplitude de vibration. Lors d'un rayonnement IR sur cette liaison, les photons absorbés ont une longueur d'onde caractéristique. C'est donc une analyse fonctionnelle qui a pour but de déterminer les groupements d'atomes d'une molécule. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un appareil « FTIR-8201PC SHIMADZU » ; les échantillons sont examinés en film liquide dans le dichlorométhane ou dans le KBr pour les solides (2mg d'échantillon et 48mg de KBr). Les fréquences d'absorption sont en  $\text{cm}^{-1}$ .



Le spectre infra-rouge a été réalisé à température ambiante entre  $[4000 - 350 \text{ cm}^{-1}]$ , en pastille KBr sur spectromètre à transformée de fourier. Il est présenté sur la figure 2.8.



**Figure 2.8 :** Spectre infra-rouge réalisé en pastille de KBr

Nous avons caractérisé chacune des raies comme suit :

- $372.2-418.5-522.7-557.4-584.4 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison pontante Mo—O—Mo hors du plan <sup>[45]</sup>.
- $663.5-719.4 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison pontante Mo—O—Mo dans le plan <sup>[45]</sup>.
- $840.9-891.1-952.8 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison Mo —O molybdène-oxygène terminales.
- $1170,7 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison C —C (dans le plan).
- $1390.6 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison C —N (dans le plan).
- $1431.1-1483.2 \text{ cm}^{-1}$  : bandes de déformation hors du plan des CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>.
- $2985.6-3176.5 \text{ cm}^{-1}$  : bandes de vibration d'élongation des CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> (teteraethylammonium).
- $3226.7 \text{ cm}^{-1}$  : bande de vibration d'élongation de la liaison N —H dans le plan (du cation NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

### 2.3.4.2. Mesure des propriétés électriques :

Les mesures de conductivité électriques ont été réalisées au laboratoire de Physique des Couches Minces et Interfaces de l'université Mentouri-Constantine.

La mesure a été effectuée par la méthode des deux points sur une pastille du composé (1) entre la température ambiante et 353°K.

#### Mesure de la conductivité par la technique des deux points :

La caractérisation électrique, nécessite dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes.

La différence de potentielle V entre les deux points est :

$$V=RI$$

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

I : le courant qui passe entre les points.

R : la résistance de l'échantillon.

La technique consiste à assurer un bon contact électrique de l'échantillon porté sur une plaque de cuivre. La structure utilisée est une structure sandwich, deux plots en or ont été évaporés de part et d'autre de l'échantillon. A travers, les électrodes on applique une différence de tension qui se manifeste par le passage d'un courant I à travers l'échantillon, les valeurs du courant I en fonction de la tension appliqué sont montrées dans le tableau 2.3.

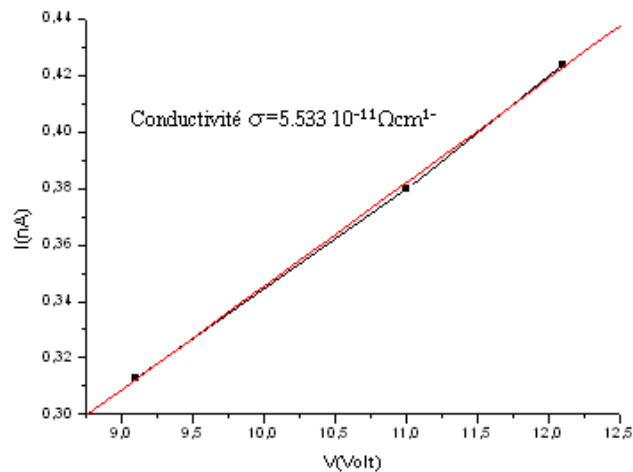
à T=30 c° (dark)		à T=30 c° (photon)	
V (Volt)	I (nA)	V (Volt)	I (nA)
9.1	0.313	8.3	0.250
11	0.380	10.3	0.309
12.1	0.424	12.4	0.380

**Tableau 2.3:** Valeurs du potentiel V et de l'Intensité I.



Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0-40V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampmètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à  $10^{-12}$  A. Ces courbes nous servent pour calculer la résistance de l'échantillon à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  (Figure b1). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique  $R$ , de l'échantillon, et des paramètres géométriques comme la distance inter-électrodes  $L$ , et l'épaisseur  $d$ . La conductivité  $\sigma$  est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left(\frac{L}{S}\right)\left(\frac{1}{R}\right)$$



**Figure b1 :** Courbe de  $I=f(V)$

La courbe  $I = f(V)$  est linéaire; sa pente  $\Delta I/\Delta V$ , est égale à  $0,03 \times 10^{-9} \Omega^{-1}$  indiquant ainsi une résistance de  $33,33 \times 10^9 \Omega$ . D'après la valeur de la résistance mesurée dans l'échantillon, on peut supposer que ce matériau est très résistif.

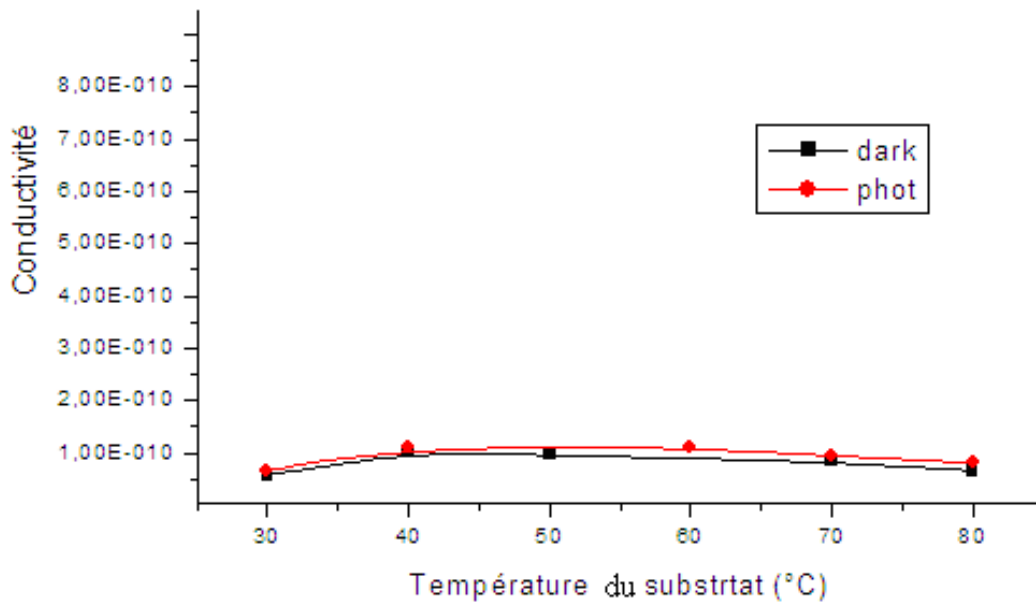
La conductivité à  $30^\circ\text{C}$  est  $\sigma_{303\text{K}} = 5,533 \times 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  correspondant à des composés semi-conducteur à large gap.

En variant la température de l'échantillon de  $30-80^\circ\text{C}$  par pas de  $10^\circ\text{C}$ , nous avons déterminé la conductivité comme résumé dans le tableau 2.4.

Comme on peut le voir, la conductivité est pratiquement insensible à la température, elle varie légèrement tout en restant dans le même ordre de grandeur. Ceci traduit le caractère résistif du matériau et son large gap. Cette conclusion est confortée aussi par l'insensibilité du matériau à l'effet de l'éclairement comme on peut le déduire à partir du tableau 2.4.

T(c°)	$\sigma_{\text{dark}} (\Omega\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{phot}} (\Omega\text{cm}^{-1})$
30	$5.53 \cdot 10^{-11}$	$6.711 \cdot 10^{-11}$
40	$1.04 \cdot 10^{-10}$	$1.12 \cdot 10^{-10}$
50	$9.56 \cdot 10^{-11}$	$6.04 \cdot 10^{-11}$
60	$6.60 \cdot 10^{-11}$	$1.11 \cdot 10^{-10}$
70	$8.38 \cdot 10^{-11}$	$9.36 \cdot 10^{-11}$
80	$6.53 \cdot 10^{-11}$	$8.16 \cdot 10^{-11}$

**Tableau 2.4:** Valeurs de  $\sigma_{\text{dark}}$  et  $\sigma_{\text{phot}}$  en fonction de T.



**Figure c1 :** Variation de la conductivité en fonction de la température.

### 2.3.4.3. Caractérisation par UV visible :

#### Spectre de transmission :

Les spectres UV sont enregistrés à l'aide d'un appareil spectrophotomètre UV-Visible, à double faisceau «PC SHIMADZU 3101» piloté par un logiciel qui donne directement les spectres de transmission ou de l'absorbance dont les courbes représentent la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde. La gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde  $\lambda = 200$  à  $2500\text{nm}$  avec une résolution de  $5\text{nm}$ .

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, connaissant l'épaisseur de la pastille de notre échantillon, on peut déterminer le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

Le coefficient d'absorption de notre échantillon a été déduit du spectre de transmission en appliquant la loi de Beer-Lamert :

$$T = e^{-ad}$$

Où:

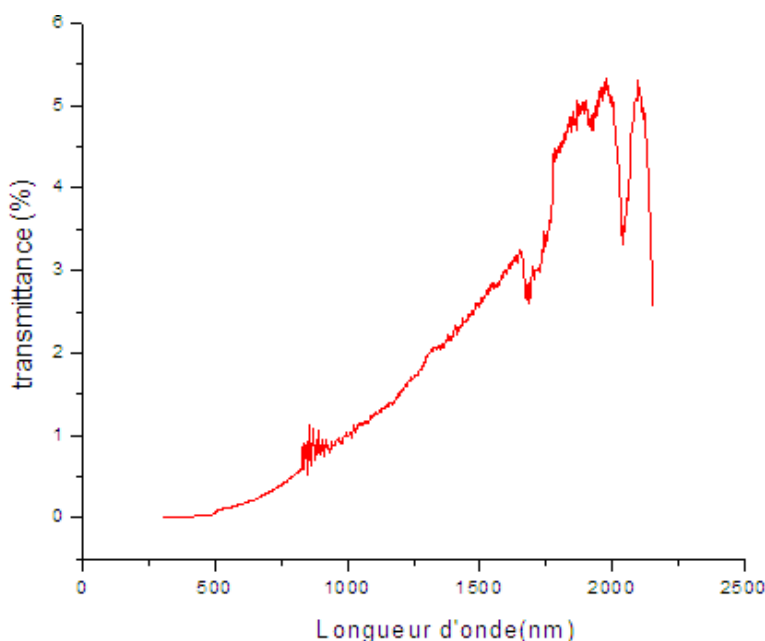
$$a = \frac{1}{d} \text{Ln} \frac{1}{T}$$

Avec :

d : épaisseur de l'échantillon.

T : transmission mesurée.

Sur la figure 2.9.a nous avons rapporté un spectre typique de l'échantillon (1).



**Figure 2.9.a :** Spectre de transmission dans UV visible

A partir d'un spectre de transmission dans le visible, on peut déterminer le gap optique.

Pour un gap indirect, comme celui du composé (1), Le gap ( $E_g$ ) est relié au coefficient par la relation suivante :

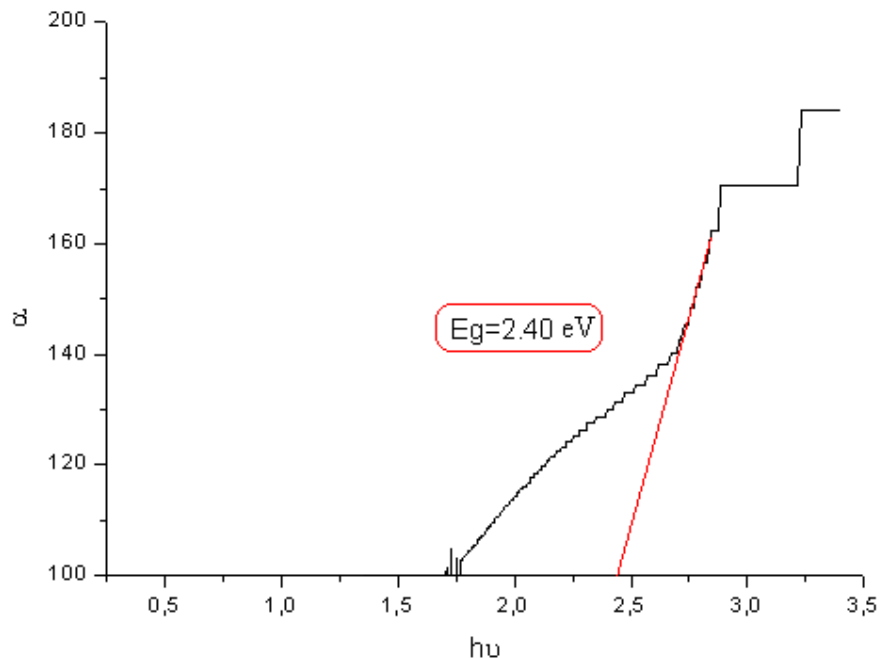
$$\alpha hn = A(hn - E_g)^{1/2}$$

A : constant.

$E_g$  [eV] : gap optique.

$hn$  : L'énergie d'un photon

Ainsi, si l'on trace  $\alpha$  en fonction de l'énergie d'un photon  $E = hn$  (sachant que  $hn$  (eV) =  $\frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{nm})}$ ) et que l'on extrapole la partie linéaire de  $\alpha$  jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient ainsi la valeur du gap indirect  $E_g$ , comme relaté sur la figure 2.9.b.

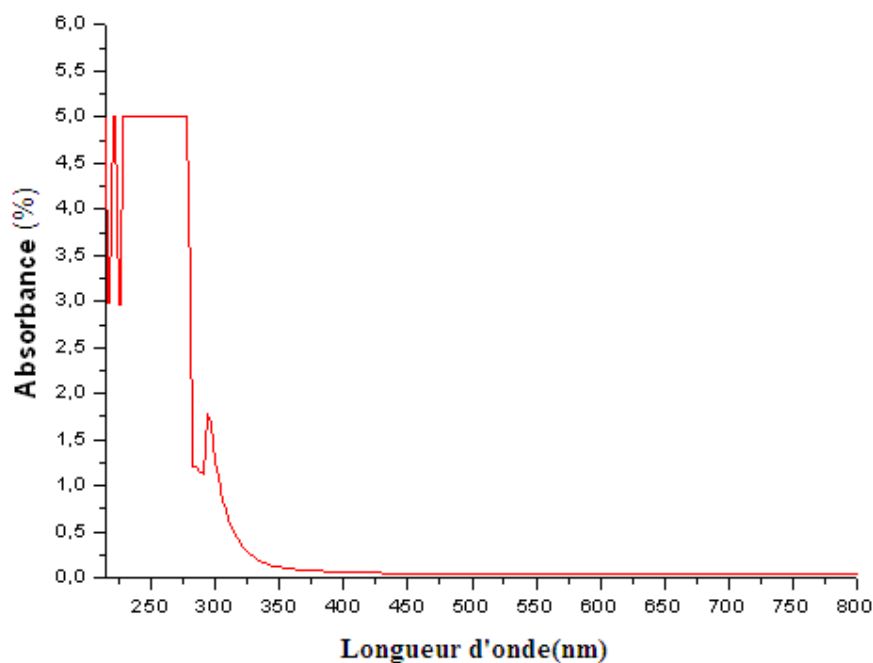


**Figure.2.9.b:** Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation.  $\alpha$  en fonction de  $hn$  pour le composé (1).

### Spectre d'absorption :

Le spectre UV-visible enregistré dans une solution de DMSO présente :

- une bande à 300 nm correspondant à un transfert de charge des oxygènes vers les métaux Mo <sup>[46]</sup>.

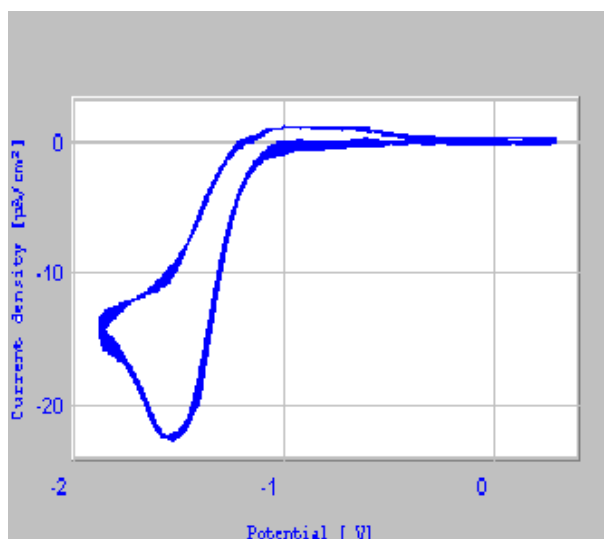


**Figure.2-10:** Spectres UV- visible enregistrés dans le DMSO

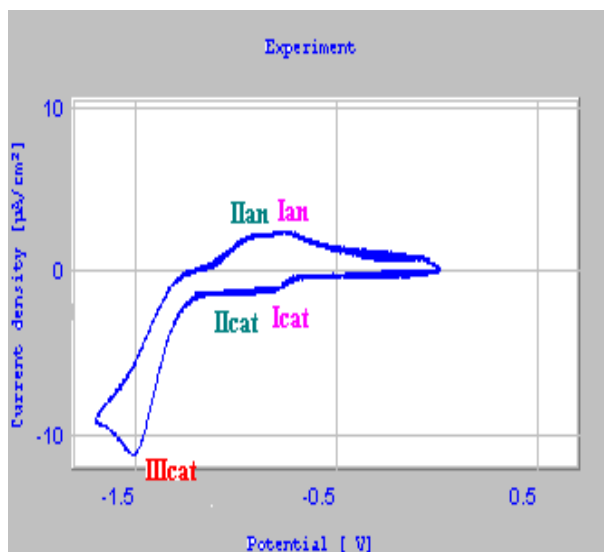
#### **2.3.4.4. Voltamétrie cyclique :**

Au cours de ce travail, nous avons également tracé les voltamogrammes du composé synthétisé  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$  et du réactif  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 1,5H_2O$  dans une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail est une microélectrode de platine, l'électrode auxiliaire, un fil de platine, et l'électrode de référence, une électrode  $Ag/AgNO_3$  0,1 M/ $CH_3CN$ .

Le polyoxomolybdate n'étant pas soluble en milieu protique, à différents pH, les courbes intensité-potential ont été enregistrées en milieu DMSO en présence de l'électrolyte-support, le tétrabutylammonium tétrafluoroborate,  $Bu_4NBF_4$ , en concentration décimolaire.



-a-



-b-

**Figure 2.11:** Voltammogrammes enregistrés entre 0,5 et -2 V en milieu DMSO/ $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  0.1M; électrode de platine; électrode de référence Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,1 M/CH<sub>3</sub>CN.300mV/s.

-a-  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

-b-  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}$

Les voltamogrammes du réactif (figure 2.11.a) et du composé synthétisé (figure 2.11.b) se ressemblent. Ils présentent un pic vers -1,5 V par rapport à l'électrode de référence utilisée qui correspondrait à la réduction des entités molybdène-oxygène.

Le voltamogramme de la figure 2.11.b montre en même temps deux systèmes rédox réversibles dont les valeurs des pics d'oxydation et de réduction sont respectivement égaux à -0,74 V et -0,80 V pour l'un et à -0,94 V et -0,88 V pour l'autre et qui correspondraient respectivement à  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{IV}}$ . Pour le premier système par exemple, la différence entre les deux valeurs de potentiel de pics d'oxydation et de réduction étant de 60 mV, par conséquent, on trouve bien que  $n$  est égal à 1 ; les systèmes rédox  $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$  et  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{IV}}$  sont réversiblement réduits et oxydés. Les valeurs des potentiels sont à rapprocher des résultats trouvés par Z. Xiao et col. <sup>[47]</sup> pour des composés de structure peu différentes en tenant compte des références utilisées.

## **2.6. Conclusion :**

Au cours de ce deuxième chapitre, nous avons obtenu le composé  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ . Nous avons déterminé sa structure cristalline avec une résolution de  $R= 0.074$ . Nous avons caractérisé les différentes raies de vibration du spectre IR.

Le spectre UV nous a permis de calculer la valeur du gap optique  $E_g=2.40$  eV.

Les mesures électriques que nous avons effectuées présentent une valeur de  $\sigma_{303\text{K}}= 5,53310^{-11}\Omega\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons identifié le transfert de charge de l'oxygène vers les centres métallique à 300 nm.



## **Chapitre3**

### **Etude DFT de cas récents d'isométrie structurale dans les polyoxométallates**

---

### ***3. Etude DFT de cas récents d'isométrie structurale dans les polyoxometallates***

---

#### **3.1. Introduction :**

Les Polyoxometallates sont pour la plupart des composés organisés selon un nombre limité de structures particulièrement stables et relativement rigides, telles que les structures de  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  pour les isopolyanions. Certaines de ces structures ont des possibilités d'isométrie structurale (isoméries.  $\alpha$ .  $\beta$ .  $\gamma$ ... $\epsilon$ )<sup>[2]</sup>. Nomiya et Miwa<sup>[48]</sup> ont tenté de décrire leur stabilité en fonction du nombre de cycles fermés constitués d'octaèdres  $\text{MO}_6$  par la formule :

$$\eta = \sum \frac{BC}{A}$$

Où

B : nombre de  $\text{MO}_6$  constituant un cycle fermé.

C : nombre de cycles fermés.

A : nombre d'octaèdres constituant le polyanion.

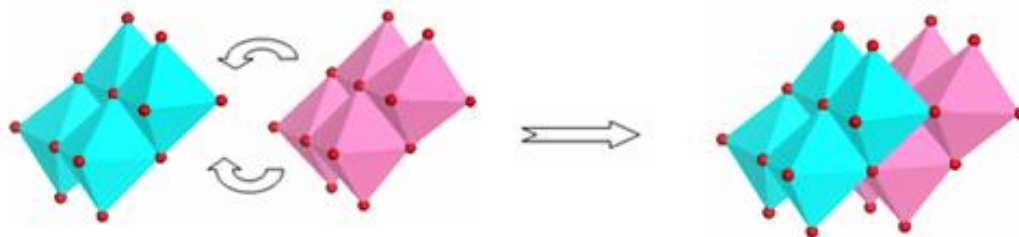
Adam J. Bridgeman et al<sup>[49]</sup> ont entrepris, à leur tour, des calculs moléculaires et montré que dans ce cadre la formule précédente n'est pas adaptée. En effet Nomiya et Miwa ne prennent pas en considération les interactions Mo-O qui sont prédominantes dans la configuration électronique, et dont la nature contribue dans l'étude de la stabilité de ce type de composés.

L'objectif du présent travail est une étude structurale sur des isomères  $\alpha$ ,  $\delta$  et  $\beta$  -  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  ; il consiste à étudier la cristalochimie de ce type de composés et à trouver une corrélation avec leur structure électronique pour rationaliser leurs propriétés physiques. Pour cela, on propose une étude à l'état solide dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### 3.2. Isomérisation structurale entre les formes $\alpha$ , $\beta$ et $\delta$ :

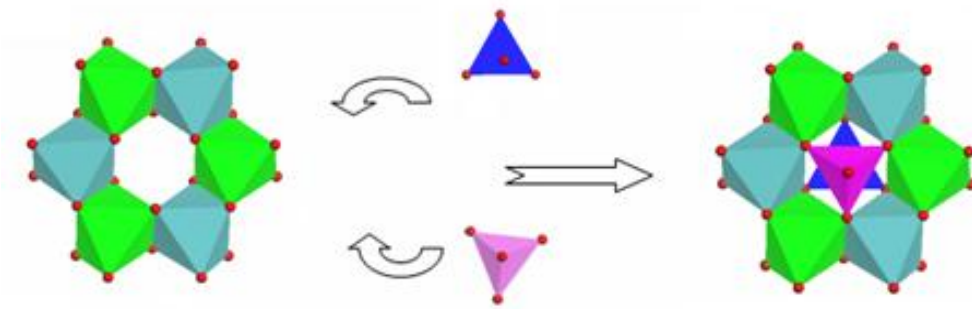
Les structures des isomères  $\beta$ - et  $\gamma$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  sont formées par l'assemblage d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  par mise en commun de sommets ou d'arêtes tandis que celle de l'isomère  $\alpha$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  contient deux molybdènes avec une géométrie tétraédrique  $\text{MoO}_4^{2-}$  ; et quatre molybdènes avec une géométrie tétraédrique  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans le  $\delta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ .

L'anion  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  représenté sur le **schéma1** est constitué de deux sous-groupes centrosymétriques  $[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$  et  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  de symétrie approximative  $C_{2h}$  constitué de huit octaèdres  $\text{MoO}_6$ . Les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et les centres par des atomes métalliques (voir **schéma1**).



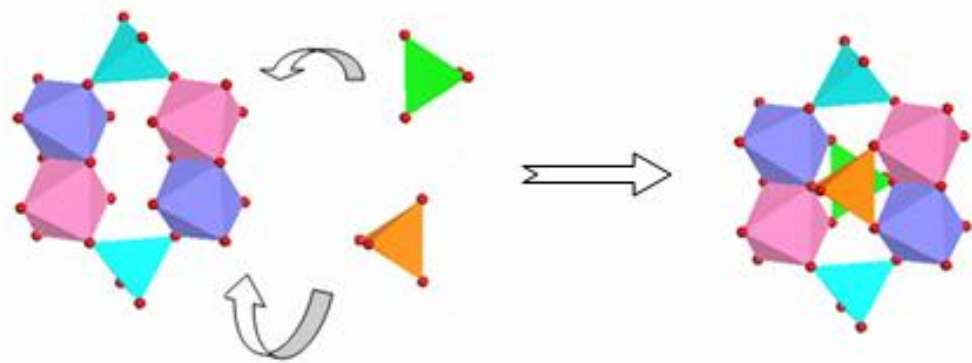
**Schéma1** : Description de la structure  $\beta$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ .

La structure de  $\alpha$ - $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  est constituée d'un cercle de six octaèdres ( $\text{MoO}_6$ ) mettant un côté commun deux à deux. Ils sont coiffés par deux tétraèdres ( $\text{MoO}_4$ ) (voir **schéma2**), se situant au centre du cercle de part et d'autre de sa surface.



**Schéma2** : Description de la structure  $\alpha$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>.

L'anion  $\delta$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup> est constituée d'un cercle de quatre octaèdres de (MoO<sub>6</sub>) et deux tétraèdres (MoO<sub>4</sub>), coiffés par deux tétraèdres (MoO<sub>4</sub>) se situant de part et d'autre de sa surface. (voir **schéma3**).



**Schéma3** : Description de la structure  $\delta$ -[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]<sup>4-</sup>.

### 3.3. Description cristallographique :

### 3.3.1. Description générale des structures cristallines :

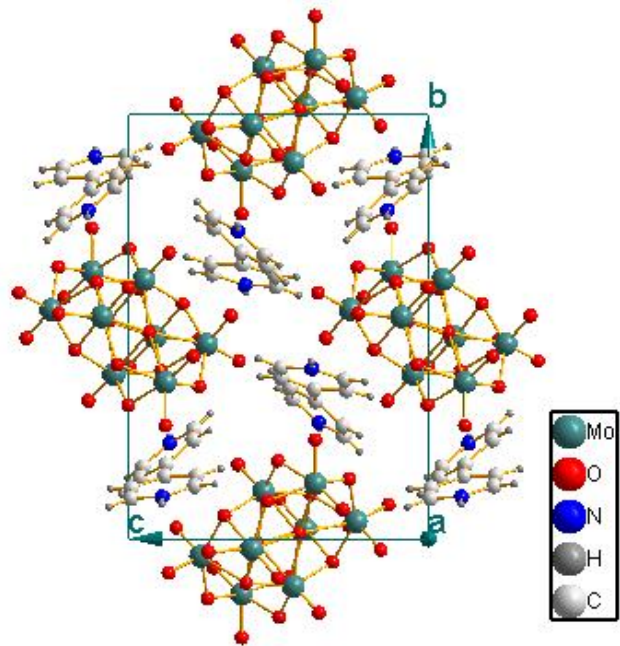
Ces quatre composés  $\{[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}] (1) (C_{10}H_{10}N_2)_2[\beta-Mo_8O_{26}] (a)^{[38]}$ ,  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}] (b)^{[39]}$  et  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}] (c)^{[40]}\}$  de même stoechiométrie de l'anion différent seulement par la nature du cation. La charge des ions est identique dans les quatre composés qui cristallisent dans le même système avec deux motifs élémentaires dans le composé (1), (a) et (b), quatre motifs dans le (c). Leurs structures cristallines sont représentées sur les figures 2.3 (chapitre2), 3.1, 3.2 et 3.3 respectivement. Elles se caractérisent en effet par la présence de chaînes organiques isolées dans le réseau des anions minéraux leur conférant un caractère quasi-monodimensionnel. Ceci a pour conséquence une faible interaction entre les deux entités organique-inorganique. L'unité asymétrique contient deux anions et huit fragments organiques pour le composé (1) un anion et deux fragments organiques pour (a) et quatre observés dans les deux autre (b), (c).

Les géométries cristallines sont comparées au Tableau 3.1. La numérotation des atomes et les longueurs de liaisons sont regroupés en annexe1, comme pour chaque structure de ce mémoire (1 ; a ; b ; c).

**Tableau3.1:** Données cristallographiques.

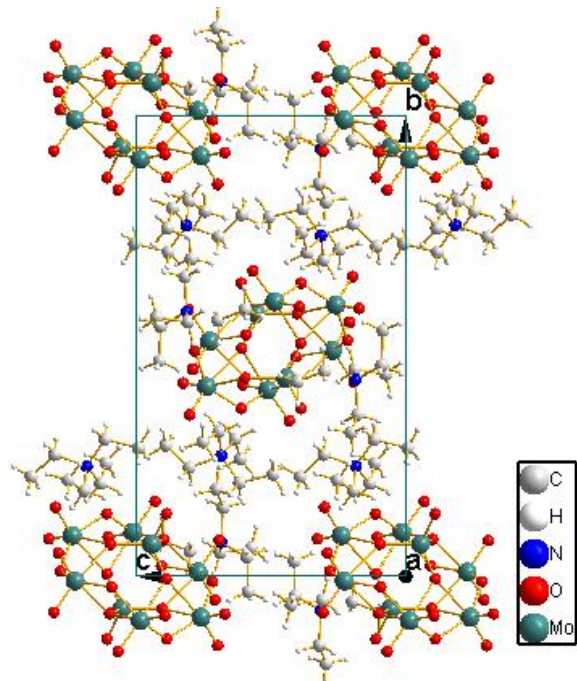
	(1)	(a)	(b)	(c)
Formule	$C_{48}H_{128}Mo_{16}N_8O_{52}$	$C_{20}H_{20}Mo_8N_4O_{26}$	$C_{32}H_{80}Mo_8N_4O_{26}$	$C_{24}H_{64}N_4Mo_8O_{26}$
M	3184.62	1499.92	1704.52	1584
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a Å	10.7150	10.7493(2)	11.836(6)	12,252
b Å	22.8880	15.2255(1)	20.032(7)	13,766
c Å	19.9340	10.7828(2)	12.089(12)	12,405
$\beta$ °	96.91	93.840(0)	105.04(7)	100,371
Z	2	2	2	4
Volume Å <sup>3</sup>	4853.20	1760.79(13)	2768.10(5217)	2058.06

Dans le composé (a) les molécules organiques sont réparties à l'intérieur de la maille et les entités inorganiques se trouvent sur le centre de deux faces et quatre arêtes comme représentées sur la figure 3.1 qui indique une vue en perspective de la structure cristalline, selon la direction **a** du système monoclinique.



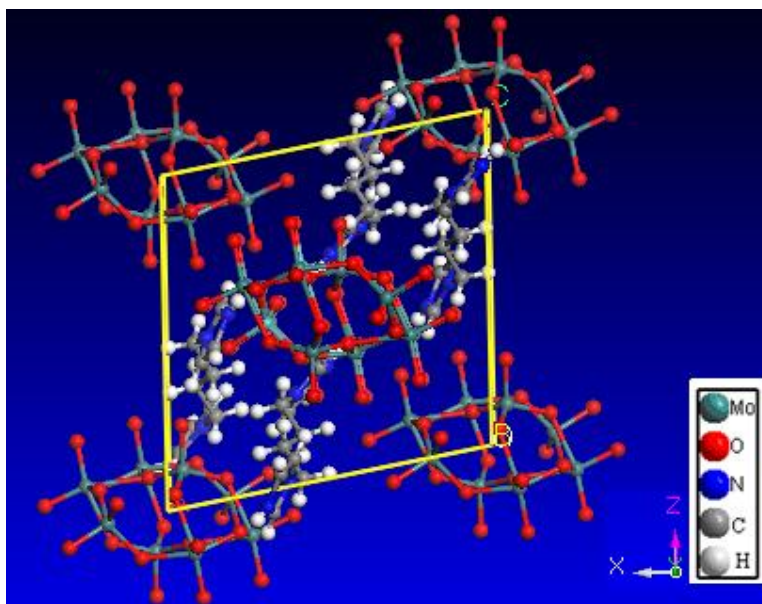
**Figure 3.1:** vue en perspective de la structure de  $(C_{10}H_{10}N_2)_2 [\beta-Mo_8O_{26}]$ .

Dans le composé (b) les molécules organiques n'occupent pas les mêmes sites que le composé précédent. Les anions  $\alpha-[Mo_8O_{26}]^{4-}$  sont au milieu de la maille et sur les sommets. Le contenu de la maille est représenté sur la figure 3.2.



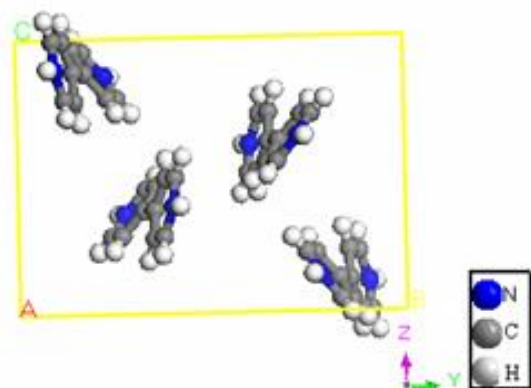
**Figure 3.2:** vue en perspective de la structure de  $[(C_2H_4)_4N]_4 [\alpha-Mo_8O_{26}]$

Alors que dans le troisième composé (c) Les entités organiques et inorganiques sont réparties comme représentées sur la figure3.3.

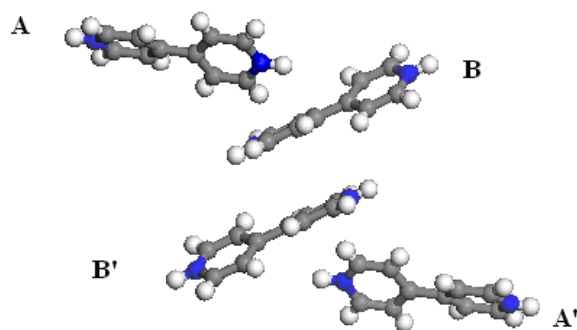


**Figure3.3:** vue en perspective de la structure de  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$

Pour mettre en évidence la répartition des fragments organiques dans la maille avec plus de clarté, nous avons omis les molécules inorganiques comme représentées sur les figures 3.1.a, 3.2.a et 3.3.a respectivement.



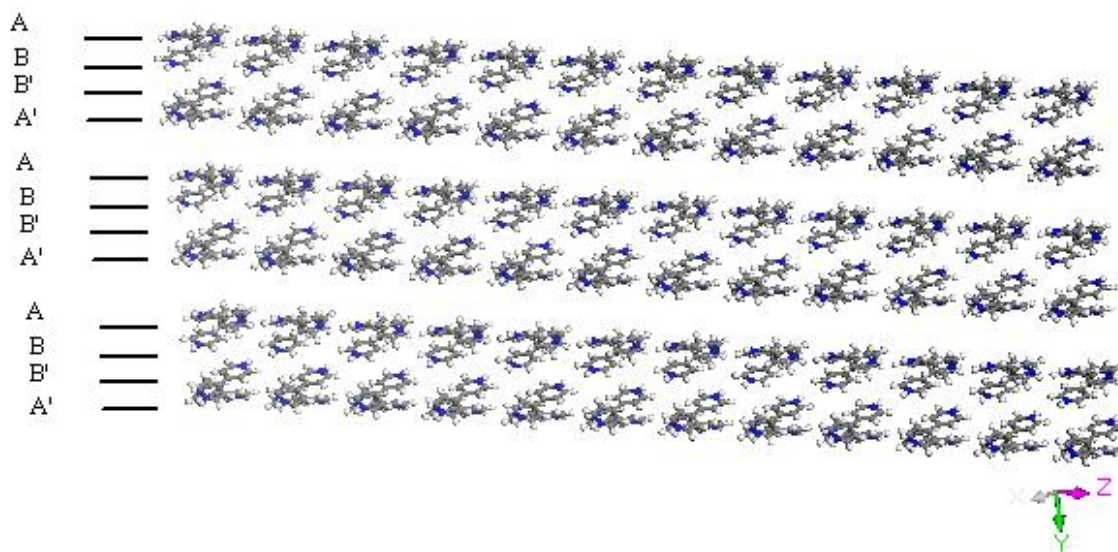
**Figure3.1.a :** le fragment organique  $(C_{10}H_{10}N_2)_2$



**Figure3.1.b:** la représentation des entités organiques A B A' et B'



Les molécules  $(C_{10}H_{10}N_2)_2$  dans le composé **(a)** sont notés A A' B B' figure 3.1.b  
 L'arrangement de la partie organique peut être décrit comme étant constitué de chaînes parallèles à la direction **[111]** quasi-monodimensionnelle comme représentées sur la figure 3.1.c. Les deux molécules A et B génèrent la première chaîne, leurs équivalentes A' et B' une deuxième chaîne parallèle etc...

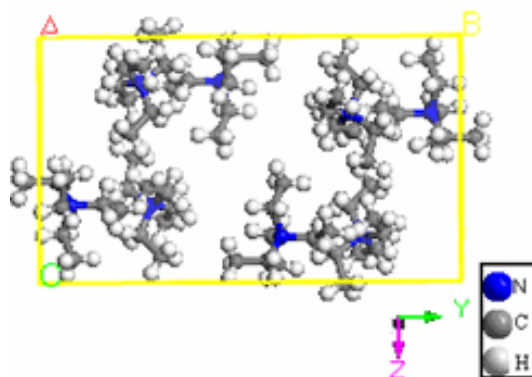


**Figure 3.1.c:** Représentation bidimensionnelles du réseau organique

On remarque suivant la direction **Y** que les molécules de  $(C_{10}H_{10}N_2)_4$  se regroupent en diades (A-B-B'-A') ...

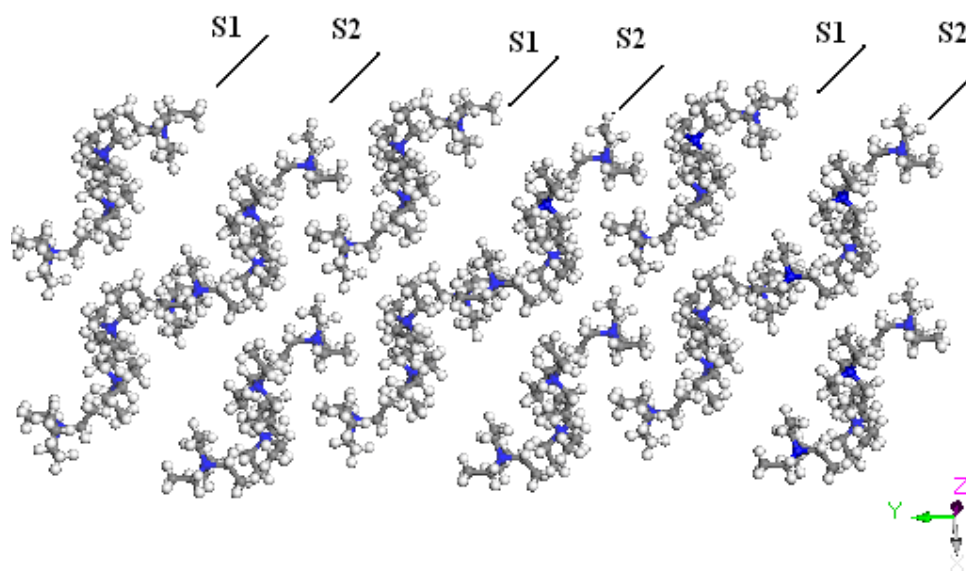
Le plus court contact observé est de 2.760 Å entre les hydrogènes de A et B. Elle est de 2.998 Å entre B et B' et de 2.760 Å entre B' et A'.

Les molécules organiques du composé **(b)** se regroupent en zig zag comme représentées sur la figure 3.2.a ; la forme de ce recouvrement est proche de la lettre **S**, ces dernières forment avec leurs équivalentes un feuillet organique qui se développe parallèlement au plan **(111)** avec une séquence interne d'empilement du type S1 et S2 comme schématisées sur la figure 3.2.b.



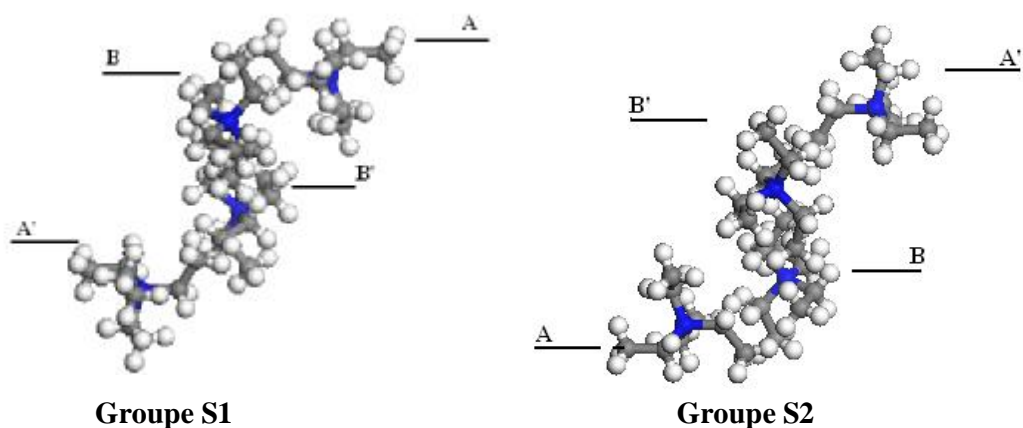
**Figure 3.2.a:** le fragment organique  $[(C_2H_4)_4N]_4$





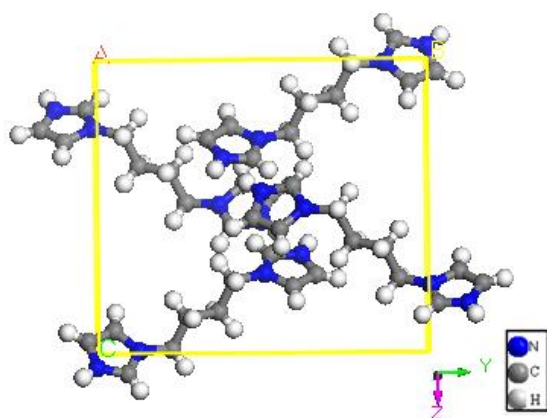
**Figure 3.2.b:** empilement des molécules  $[(C_2H_4)_4N]_4$  dans le  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ .

Les deux sous groupes S1 et S2 sont constitués de fragment organique  $[(C_2H_4)_4N]^+$  avec une séquence d'empilement du type A B B' A' pour S1 et A' B' B A pour S2 figure 3.2.c, La distance entre A et B est de 2.697 Å, alors qu'elle est de 2.713 Å entre B et B' et de 2.739 Å entre B' et A'.

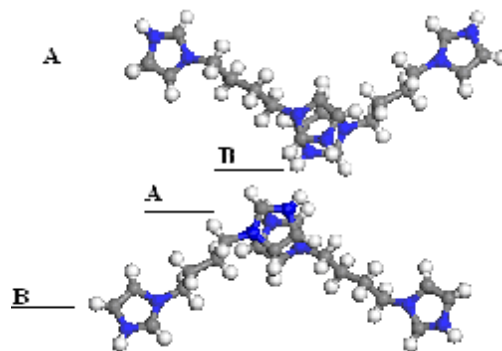


**Figure 3.2.c:** la représentation des groupes organiques S1 et S2

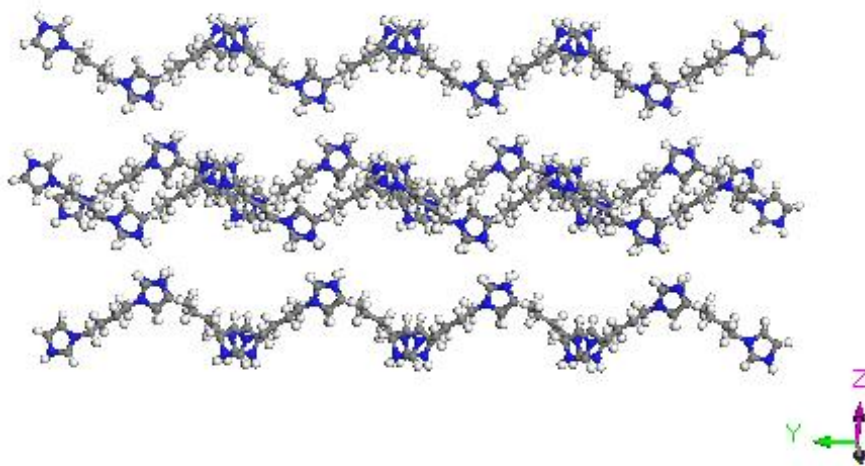
Dans le composé (c) Les molécules organiques se regroupent en zig zag comme schématisé sur la figure3.3.a, ces dernières forment avec leurs équivalentes un feuillet organique qui se développe parallèlement au plan (111) comme pour le composé précédent. Les molécules  $(C_6H_{16}N)_4$  sont notés A et B (voir figure 3.3.b) Les deux molécules A et B génèrent la chaîne figure3.3.c, la distance entre les deux molécules organiques A et B est de 2.515 Å, est de 3.489 Å entre deux chaînes (B A).



**Figure3.3.a:** le fragment organique  $(C_6H_{16}N)_4$



**Figure3.3.b:** la représentation des entités organiques A B



**Figure3.3.c:** empilement des molécules  $(C_6H_{16}N)_4$  dans le  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$

\*\*\*\*\*

Dans chacun des composés **a**, **b** et **c**, les cations forment une chaîne régulière, qui se développe parallèlement au plan (111) (Figure 3.1.c, 3.2.c et 3.3.c). Les molécules sont séparées le long de la chaîne par 2.40 Å, 2.760 Å, 2.697 Å et 2.515 Å respectivement pour **1**, **a**, **b** et **c**, ces distances indiquent qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules du sous réseau organique.

\*\*\*\*\*

### **3.4. Détails des calculs:**

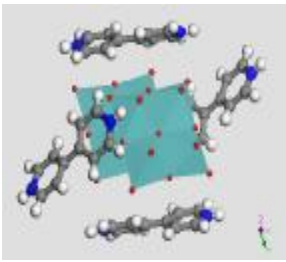
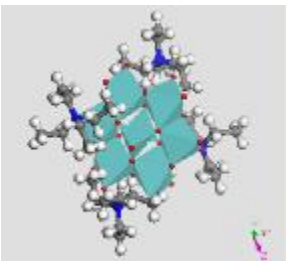
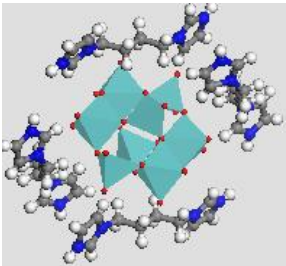
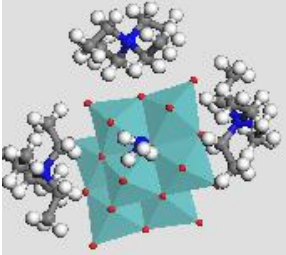
Pour étudier la propriété de conduction de ces composés, nous avons effectué un calcul de densité d'états DOS à partir des coordonnées atomiques obtenues lors de la résolution structurale de  $\{[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]\}$  (1),  $(C_{10}H_{10}N_2)_2[\beta-Mo_8O_{26}]$  (a) <sup>[38]</sup>,  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$  (b) <sup>[49]</sup> et  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$  (c) <sup>[40]</sup> Nous avons utilisé, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), différentes approches : l'approximation des gradients généralisés (GGA) <sup>[50]</sup> avec la fonctionnelle (PW91), et l'approximation de la densité Locale (LDA) <sup>[51]</sup> avec la fonctionnelle (PWC), en base double numérique (DN) avec un "cutoff orbital" de moyenne qualité sur ce type de composés.

### **3.5. Résultats et discussion:**

Pour éviter la surcharge nous n'avons présenté que les schémas obtenus dans l'approximation LDA. Les valeurs obtenues dans le cadre GGA sont reportées numériquement sur le tableau 3.2.

#### **3.5.1. Résultats :**

Pour chacun des composés, nous avons étudié la propriété de conduction (Valeurs de la Zone interdite) dans le cadre de l'approximation locale (LDA) et dans celui du gradient généralisé (GGA) (voir **Annexe3**), les valeurs sont représentées sur le tableau 3.2.

Structures	Paramètre (Å)	Courtes interactions org-inorg(Å)	Gap <sub>exp</sub> (eV)	LDA Gap (eV)	GGA Gap (eV)
$(C_{10}H_{10}N_2)_2[\beta-Mo_8O_{26}]$ 	a =10.7493 b =15.2255 c =10.7828  $\beta^\circ =93.840$	Ot---H=1.917 Ot---H=2.231		2.5	3.0
 $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$	a =11.836 b =20.032 c =12.089  $\beta^\circ =105.04$	Ot---H=2.329 Ot---H=2.346		3.4	4.1
$(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$ 	a =12,252 b =13,766 c =12,405  $\beta^\circ=100,371$	Ot---H=1.976 Ot---H=2.276		3.0	3.3
 $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$	a =10.715 b =22.888 c =19.934  $\beta^\circ=96.91$	Ot---H=2.000 Ot---H=2.089	2.40	2.36	2.58

\*\*\*\*\*

Les résultats obtenus pour ces quatre composés, montrent que les valeurs du gap calculé dans le cadre de la GGA sont surestimées par rapport à l'approximation LDA.

Nous remarquons par ailleurs que plus la valeur moyenne de la distance Ot---H est grande plus le gap augmente ; par conséquent la règle de Nomiya et Mirwa, ne tient pas compte (même implicitement) des contacts Ot---H elle n'est donc pas tout à fait adaptée à ce type de composés à moins d'introduire de nouveaux termes qui prennent en compte les divers contacts.

\*\*\*\*\*

### **3.5.2. Propriétés électroniques :**

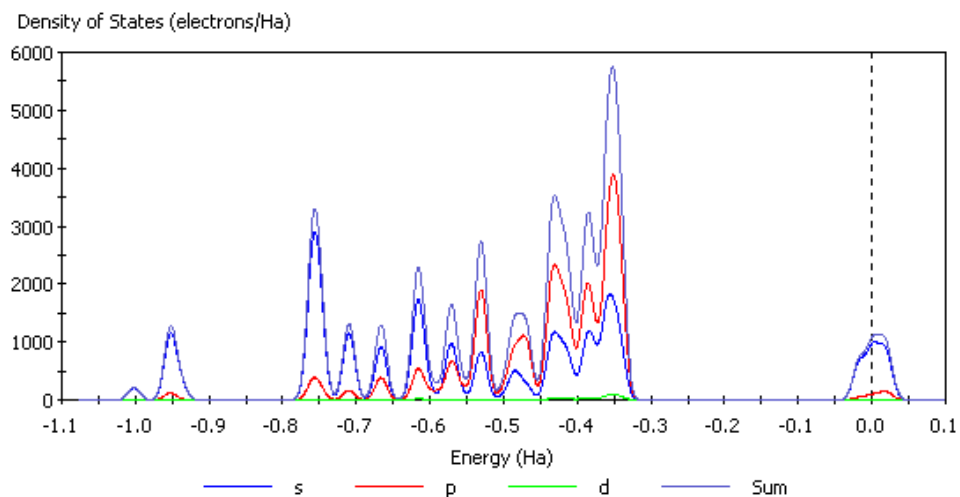
Pour déterminer la nature des états responsables dans le caractère conducteur de ces composés nous nous sommes intéressés à l'étude des structures de densités d'états.

#### **3.5.2.1. Structure de densité d'états du sous réseau organique :**

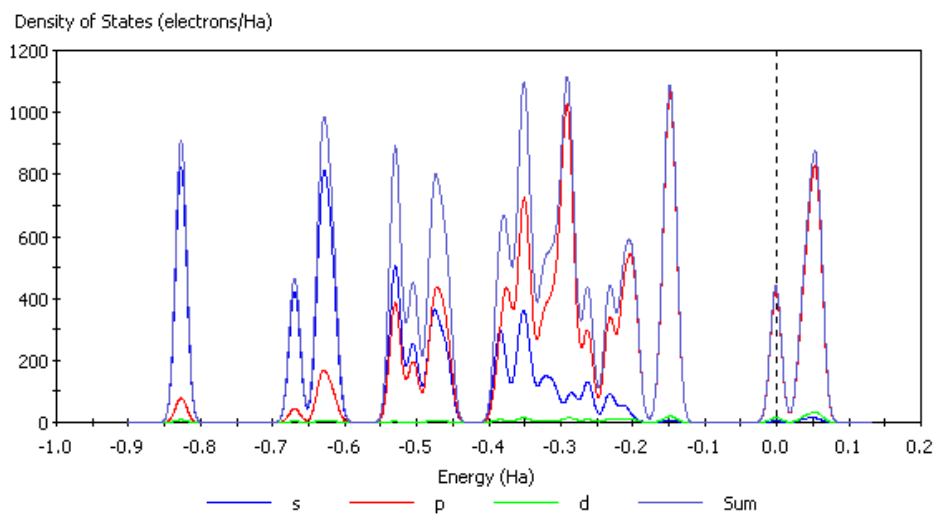
Pour décrire la nature des entités responsables ou à l'origine, de la propriété de conductivité de ces composés une étude du sous réseau organique a été entreprise. La représentation de la partie organique est reportée sur les figures 3.1.a, 3.2.a et 3.3.a.

On rappelle que le diagramme de densité d'états représente le nombre de niveaux orbitaux par maille élémentaire en fonction de l'énergie E.

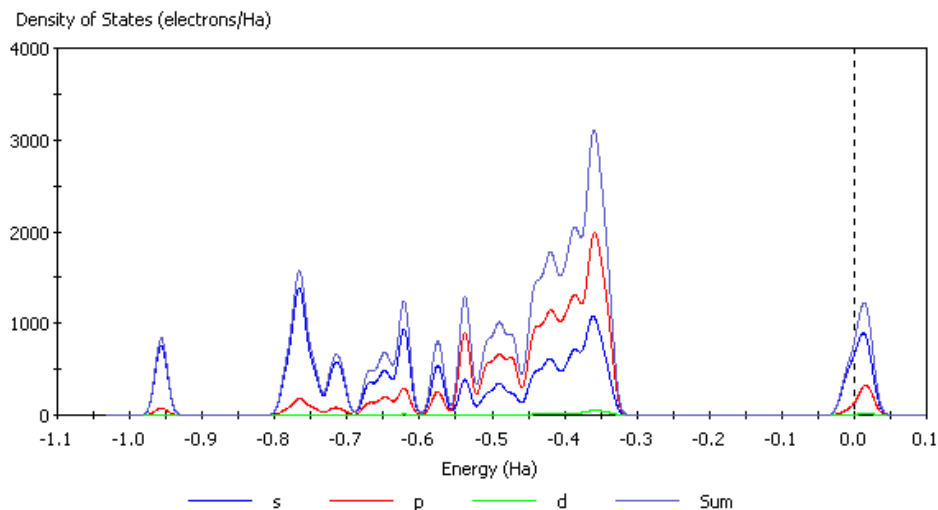
L'allure obtenue est représentée sur les figures 3.5.1, 3.5.a, 3.5.b et 3.5.c pour les densités d'états respectivement pour (1), (a), (b) et (c).



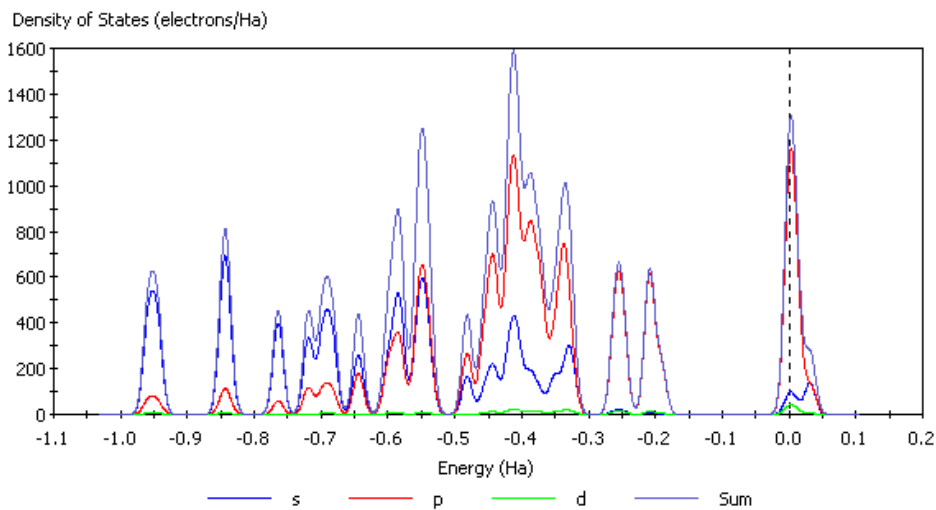
**Figure3.5.1:** projection de la densité d'états de  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)$



**Figure3.5.a:** projection de la densité d'états de  $(C_{10}H_{10}N_2)_2$



**Figure 3.5.b:** projection de la densité d'états de  $[(C_2H_4)_4N]_4$



**Figure 3.5.c:** projection de la densité d'états de  $(C_6H_{16}N)_4$

Dans le sous réseau organique (a) La densité d'état totale figure 3.5.a est constituée d'un massif qui s'étale de -0.4 Ha à -0.1 Ha (-10.90eV à -2.72eV) et est constituée d'un mélange d'états s et p. Les orbitales p sont majoritaires. Une deuxième bande composée de deux pics

apparaît entre -0.09 Ha à +0.1 Ha (-2.45eV à 2.72eV); son caractère est presque p pur, la participation de s est totalement diminuée.

La densité (DOS) totale des composés (1) et (b) sont représentés sur les figures 3.5.1 et 3.5.b. Elle est constitué d'un mélange d'orbitales s et p e s'étend de -0.8 Ha et -0.3 Ha (-21.80eV et -8.17eV). Un deuxième pic apparaît entre -0.07 Ha à +0.1 Ha (-1.91eV à 2.72eV). Nous remarquons que le caractère p prédominant dans le premier pic se transforme en un caractère prédominant s au niveau de Fermi.

Dans le sous réseau organique du composé (c) La densité totale (figure3.5.c) est constituée de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre -0.5Ha et -0.3Ha (-13.63eV à -8.17 eV). Elle est constituée d'un mélange d'orbitale s et p. Un deuxième pic constitué d'orbitale p apparaît entre -0.28Ha à -0.18Ha (-7.63eV à -4.91eV). Un troisième pic toujours à caractère p , moitié plein entre -0.07Ha à +0.15Ha (-1.91eV à 2.72eV).

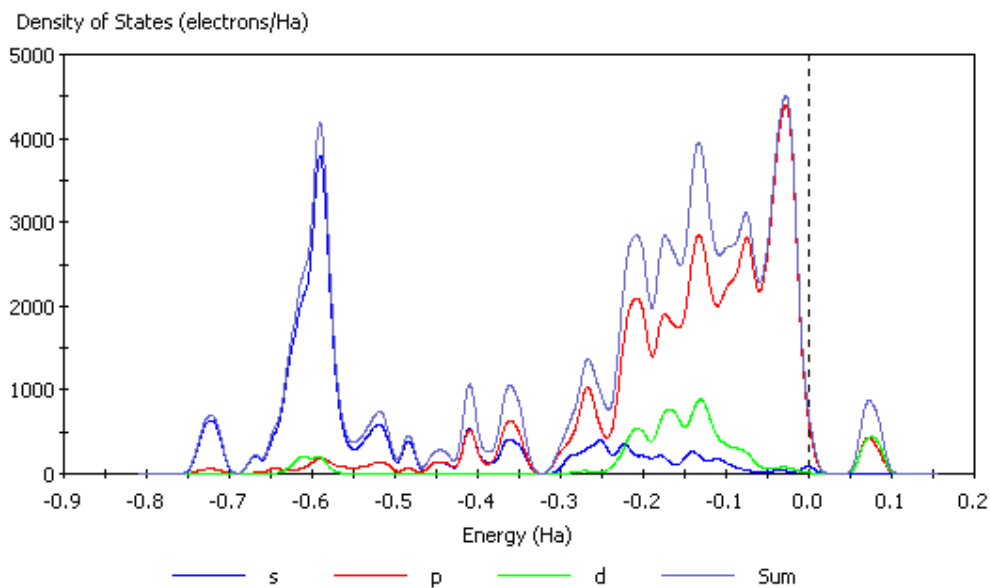
Remarquons que dans les sous réseau organique (a) et (c) Le niveau de fermi est peuplé essentiellement d'états p. Le caractère s est prédominant dans le cas du composé (1) et (b).

### **3.5.2.2. Structure de densité d'états après interactions avec la partie inorganique:**

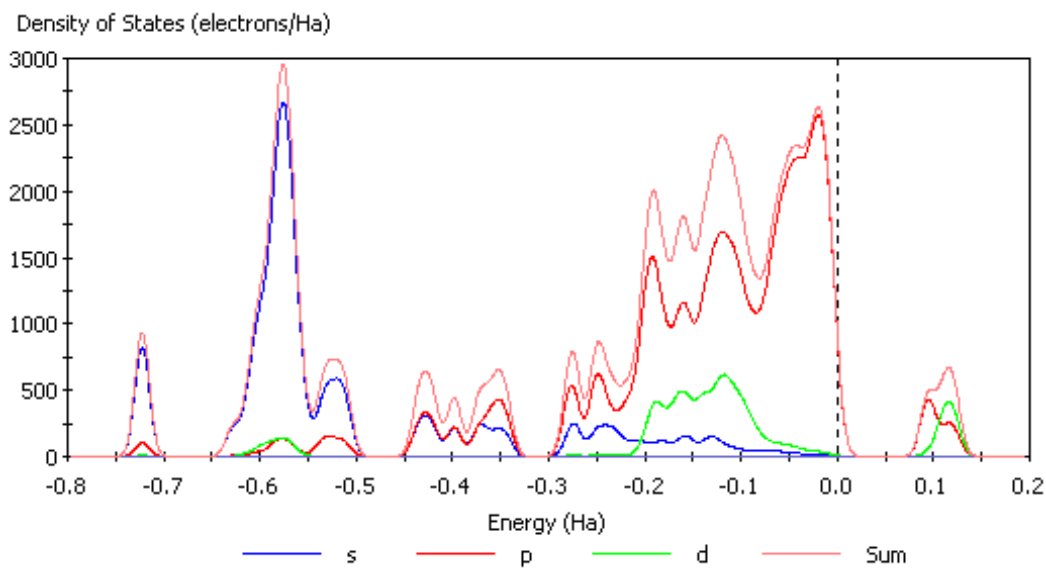
Pour déterminer la nature des états responsables dans le caractère conducteur après interactions avec la partie inorganique nous nous sommes intéressés à l'étude des densités d'états.

Le premier massif se déplace vers le niveau de Fermi, alors que le deuxième pic se dépeuple traduisant un gap de 2.36 eV pour le composé (1), 2.5 eV pour (a), 3.4 eV pour (b) et 3.0 eV pour (c) qui confère une plus grande stabilité au composé étudié. Ainsi le niveau de Fermi coupe la première bande et indique un composé semi conducteur. Voir les figure3.6.1, 3.6.a, 3.6.b et 3.6.c pour (1), (a), (b) et (c) respectivement.

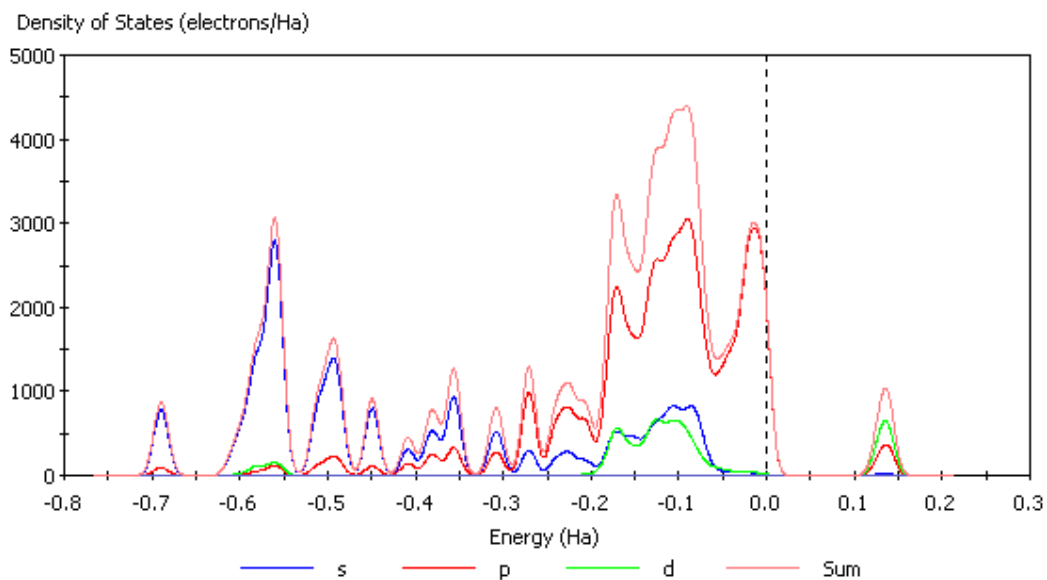




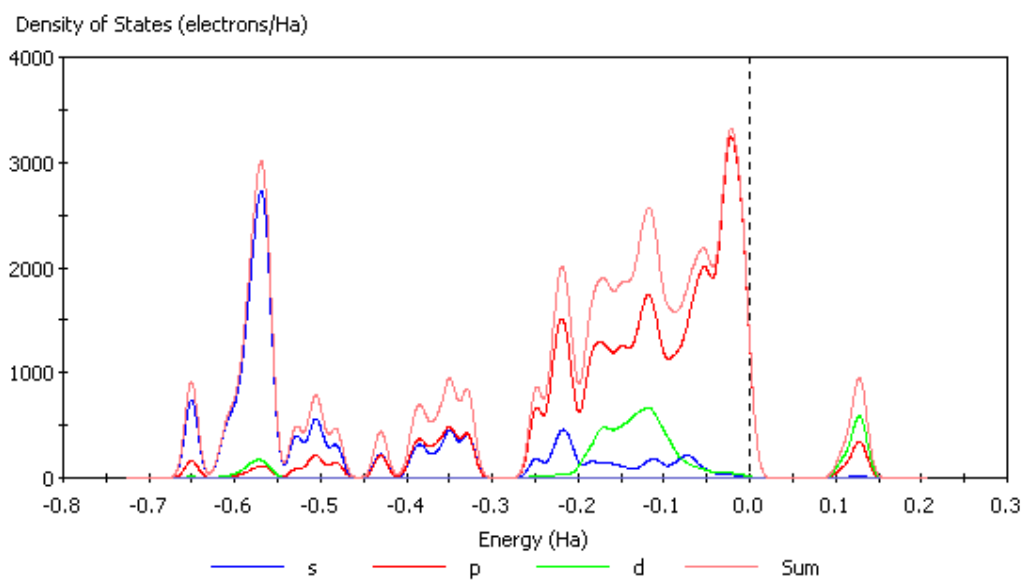
**Figure 3.6.1:** projection de la densité d'états des atomes pour le  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$



**Figure 3.6.a:** projection de la densité d'états des atomes pour le  $(C_{10}H_{10}N_2)_4[\beta-Mo_8O_{26}]$



**Figure 3.6.b:** projection de la densité d'états des atomes pour le  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$



**Figure 3.6.c:** projection de la densité d'états des atomes pour le  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$

Dans les quatre composés nous remarquons la présence de plusieurs pics relatifs à la bande énergétique comprise entre -0.3Ha et 0.0Ha (-8.17ev et 0.036ev), qui proviennent des niveaux orbitaux des atomes de molybdènes, oxygènes, azotes et de carbones (figure 3.6.1, 3.6.a, 3.6.b et 3.6.c).

A partir de la courbe de la densité d'états partiels, nous constatons au voisinage du niveau de Fermi, un mélange des orbitales s, p et d. Nous observons que la densité des états a un caractère p prédominant.

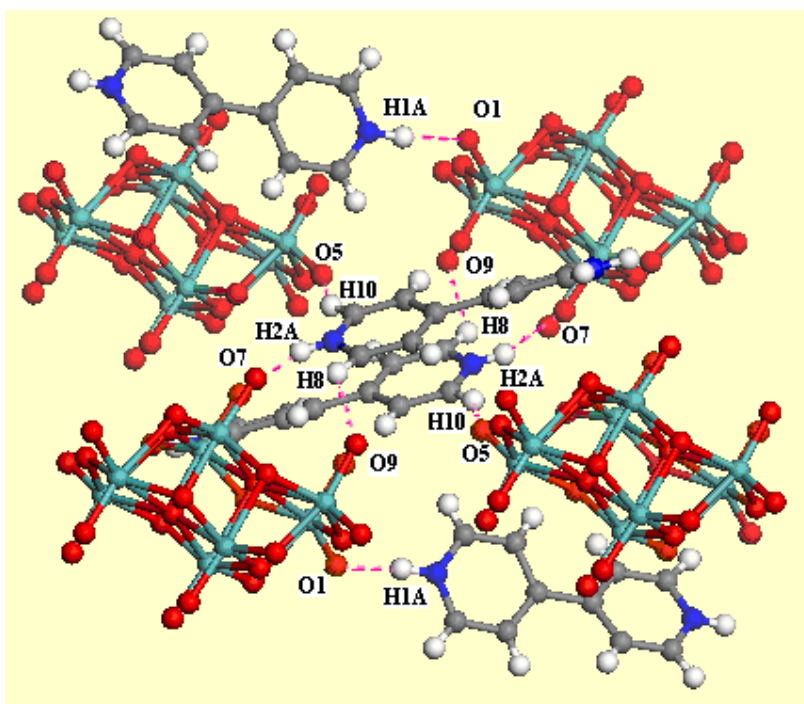
### 3.5.2.3. Contacts inter chaînes :

Les interactions entre l'entité organique et inorganique sont relativement fortes si on tient compte des différentes valeurs des distances O---H illustrées sur les figures 3.7.a, 3.7.b et 3.7.c, et figure 2.6 (chapitre 2) pour le composé 1, et regroupées dans le tableau 3.3.

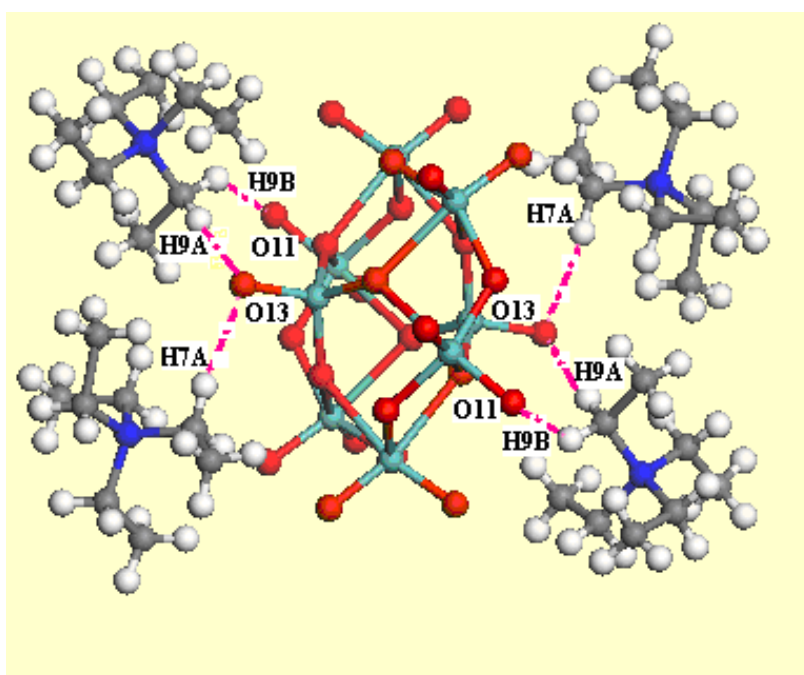
Ces interactions entre les molécules organiques et inorganiques comportent des distances O---H inférieures au rayon de Van der Waals qui est de 2.60 Å. La plus courte distance O---H pour le composé (a) est de 1.917 Å, elle est de 2.329 Å pour (b) et de 1.976 Å pour le composé (c), et de 2.000 Å pour le composé (1).

**Tableau 3.3 :** distances O---H des différentes interactions organiques- inorganiques.

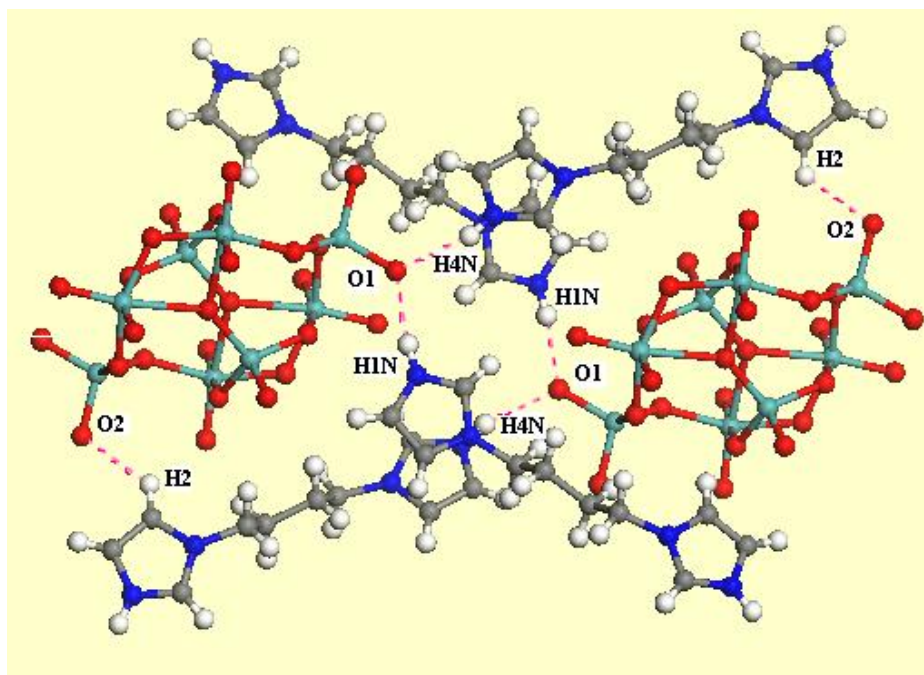
Structures	$(C_{10}H_{10}N_2)_2$ [ $\beta$ - $Mo_8O_{26}$ ] (a)		$[(C_2H_4)_4N]_4$ [ $\alpha$ - $Mo_8O_{26}$ ] (b)		$(C_6H_{16}N)_4$ [ $\delta$ - $Mo_8O_{26}$ ] (c)		$[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)$ $\beta$ -[ $Mo_8O_{26}$ ] (1)	
	<b>Courtes interactions org-inorg (Å)</b>	Ot5-H10	2.231	Ot13-H7A	2.346	Ot2-H2	2.417	Ot81-H4N
	Ot9-H8	2.373	Ot13-H9A	2.398	Ot1-H1N	1.976	Ot52-H31C	2.356
	Ot1-H1A	2.722	Ot11-H9B	2.329	Ot1-H4N	2.276	Ot51-H8N	2.122
	Ot7-H2A	1.917					Ot81-H7N	2.089
							Ot62-H6N	2.214
							Ot51-H2N	2.217



**Figure 3.7.a:** différentes interactions entre les entités organique et inorganique pour  $(C_{10}H_{10}N_2)_2[\beta-Mo_8O_{26}]$



**Figure 3.7.b:** différentes interactions entre les entités organique et inorganique pour le  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$



**Figure 3.7.c:** différentes interactions entre les entités organique et inorganique pour le  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$

### **3.6. Conclusion:**

Nous constatons que lors de l'étude du sous-réseau organique, le niveau de fermi se déplace vers une bande d'états à caractère non liant ou instable; ces états sont principalement constitués d'orbitales p et s; le déplacement est plus prononcé pour le composé **a** ayant comme contre ion  $(C_{10}H_{10}N_2)_2$  et c avec  $(C_6H_{16}N)_4$  que pour le composé **b** ayant  $[(C_2H_4)_4N]_4$ .

Après réaction avec la partie inorganique, le bloc à caractère liant se déplace vers l'échelle des petites énergies. Il confère à la structure une plus grande stabilité et annule le mélange orbitalaire constaté au niveau de fermi qui n'est plus constitué que d'état p pur.

Les contacts Ot ---- H générés après réaction avec l'isopolyanion sont impliqués dans la modulation de la valeur du gap des différents composés étudiés. En effet plus ces contacts sont courts et nombreux plus la largeur de la bande interdite est petite.

---

## *Conclusion générale*

---

Au cours des travaux que nous avons réalisés dans le cadre du magistère concernant les Polyoxométallates (POMs), nous avons confectionné une cellule en téflon étanche, exposée en annexe 2, pour la synthèse de nos composés.

Nous avons obtenu le composé  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$  qui à notre connaissance est originale et présente une propriété de semi-conduction avec un gap expérimental de 2.40eV. Nous avons mesuré sa conductivité qui est de l'ordre de  $\sigma_{303K} = 5,53310^{-11}\Omega cm^{-1}$ .

Nous avons caractérisé les différents pics du spectre IR en faisant correspondre les pics à 997 et 372  $cm^{-1}$  aux liaisons terminales molybdène-oxygène (Mo=O) et aux liaisons pontantes Mo—O—Mo.

Le pic du spectre UV à 300 nm correspond notamment à un transfert de charge entre l'oxygène et le molybdène (L→M).

Nous avons aussi réalisé une étude en voltamétrie cyclique qui nous a permis de déterminer les potentiels rédox des systèmes  $Mo^{VI}/Mo^V$  et  $Mo^V/Mo^{IV}$ .

Nous avons utilisé le logiciel Dmol<sup>3</sup> pour l'étude de la structure électronique :

à partir de l'allure des courbes des densités d'états nous avons montré que les composés  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ ,  $(C_{10}H_{10}N_2)_2[\beta-Mo_8O_{26}]$ ,  $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$  et  $(C_6H_{16}N)_4[\delta-Mo_8O_{26}]$  sont d'autant stables que les contacts entre les oxygènes terminaux et les Hydrogènes sont éloignés.

Nous avons confirmé, par nos calculs obtenus dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) , la valeur du gap expérimentale de 2.40eV .

A partir de ces résultats, nous nous proposons d'élaborer de nouveaux composés avec des molécules organiques à faible potentiel d'ionisation et des différentes isoméries de l'anion pour comprendre et atteindre de nouvelles propriétés.(voir annexe 2).



---

## *Perspectives*

---

La suite de notre travail, ou perspectives, est l'élaboration de composés hybrides électroactifs : c'est-à-dire la recherche de nouvelles architectures des différents isomères polyoxometallates avec des molécules organiques et l'étude de la variation de leurs propriétés électroniques avec le type d'isomère utilisé.

Comme précurseur nous annonçons une première architecture obtenue par voie électrochimique utilisant une cellule à deux électrodes. Les caractérisations préliminaires aux rayons X et au microscope électronique à balayage (MEB) pour le composé (2) photographié ci-dessous sont assez prometteuses car elles nous indiqueraient un comportement électronique particulier.



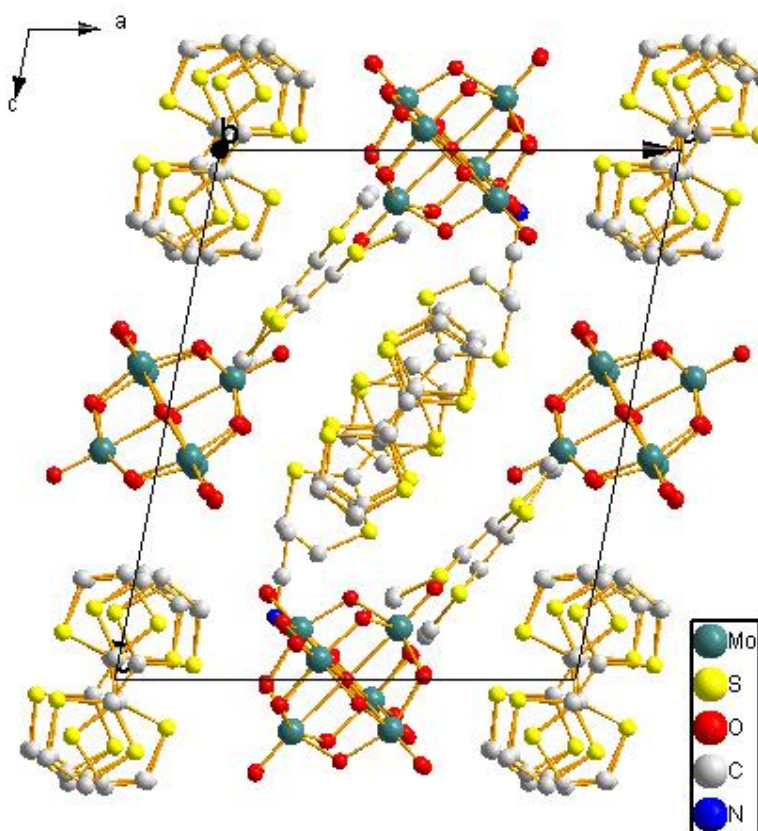
**Figure A:** Cristaux de  $(\text{TTF})_x (\text{CH}_3\text{CN})_y [\text{Mo}_n\text{O}_m]$

**Tableau A:** Données cristallographiques du composé (2)

---

Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	14.3179(8)
<i>b</i> (Å)	20.2299(10)
<i>c</i> (Å)	16.7625(10)
$\beta$ (°)	101.2655(28)
Z	2
Volume (Å <sup>3</sup> )	4761.712(65)
Couleur	Noire

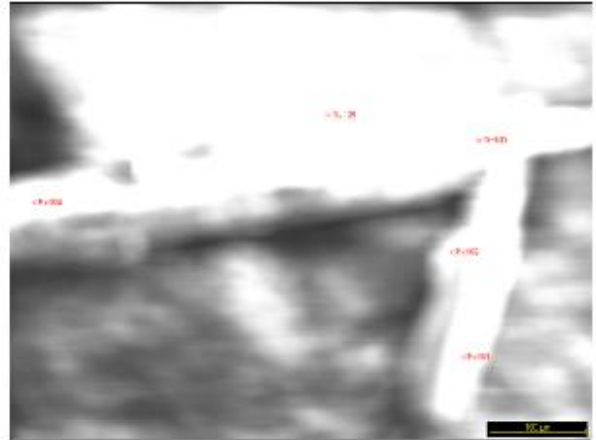
---



**Figure B:** Vue en perspective du contenu de la maille



**Figure C:** Clichés MEB (1)



**Figure D:** Clichés MEB (2)

---

## *Bibliographie*

---

- [1] M. Bencharif , L. Ouahab and D. Gandjean , C.R. Acad. Sci. Paris Série II, 307, 749-752 ,**1988**
- [2] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer : New York, **1983**
- [3] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 34
- [4] *A. Troupis et al., C. R. Chimie 9 .,2006*
- [5] J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1826**, 6, 369
- [6] L. Svanberg, H. Struve, *J. Prakt. Chem.* **1848**, 44, 257
- [7] C. Margnac, *C. R. Acad. Sci.* **1862**, 55, 888
- [8] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science*, **1985**, 228, 533
- [9] Q. Chen, J. Zubieta, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 114, 207
- [10] K. Isobe, M.T. **Pope**, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, 26, 524
- [11] Y. Jeannin, M. Fournier, *Pure Appl. Chem.*, **1987**, 59, 1529
- [12] E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, 18, 1
- [13] T. Yamase, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* (en Japonais), **1985**, 43, 249
- [14] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, D. Judd, in M. T. Pope and A. Müller (eds.), *Polyoxometalates : From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Kluwer, Dordrecht, **1993**, 359
- [15] A. Müller, E. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2328
- [16] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**, 1184
- [17] J. W. Illingworth, J. F. Keggin, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 575
- [18] J. F. Keggin, *Nature*, **1933**, 131, 908
- [19] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3794
- [20] B. Dawson, *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6, 113
- [21] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press : Oxford, **1945**, 344

- [22]Thèse de doctorat es-sciences, Mme Eva Garcia Fidalgo, **2001**, l'Université de Neuchâtel.
- [23]Thèse de doctorat es-sciences,m.Bencharif.**1991**,Université.Mentouri.Constantine.
- [24] P. Kögerler, A. Müller, Chemistry with nanoparticles, Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design., **2002**, 5
- [25] A. R. Seidle, R. A. Newmark, R. P. Brown-Wensley, R. P. Skarjune, L. C. Haddad, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Organometallics*, **1988**, 7, 2078
- [26] A. R. Seidle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, R. P. Skarjune, K. O. Hodgson, A. L. Roe, V. B. Day, *Solid State Ionics*, **1988**, 26, 109
- [27] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 151, 15
- [28] D. Attanasio, L. Suber, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3779
- [29] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 938
- [30] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407
- [31] B. S. Jaynes, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12212
- [32] R. F. Renneke, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5461
- [33] R. F. Renneke, M. Kadkhodayan, M. Pasquali, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8357
- [34] R. F. Renneke, M. Pasquali, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem.* **1990**, 112, 6585
- [35] D. Sattari, C. L. Hill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 634
- [36] Adam J. Bridgeman, and Germàn Cavigliasso, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3005-3007
- [37] V. Coué, R. Dessapt, M. Bujoli-Doeuff, M. Evain, S. Jobic, *J. Solid State Chemistry* 179, **2006**, 3615–3627
- [38] C.-D. Wu , C.-Z. Lu, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang.*Acta Cryst.* (**2001**). E57, 349
- [39] G. Kalpana , K. Vidyasagar, *Acta Cryst.* (**2005**). E61, 1885
- [40] H.-G. Hou and J.-L. Yang *Acta Cryst.* (**2007**). E63, m2194
- [41] V. W. Day, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 6146
- [42] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 3055
- [43] I. P. Böschén, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 780
- [44] (a) J. Fuchs, K. F. Jahr, *Z. Naturforsch.*, **1968**, 23b, 1380
- [45] M.H. Alizadeh, A.R. Salimi., *Spectrochimica ActaPart A*65, **2006** 1104–1111
- [46] Qiang Li , Pingfan Wu , Yun Xia , Yongge Wei , Hongyou Guo *Journal of Organometallic Chemistry* 691., **2006**, 1223–1228
- [47] Z. Xiao, Y. Zhu, Y. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (**2006**) 400

- [48] Nomiya, K.; Miwa, M. *Polyhedron* **1984**, *3*, 341
- [49] Adam J. Bridgeman and Germán Cavigliasso *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3500-3507
- [50] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
- [51] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992)

## **Annexes**

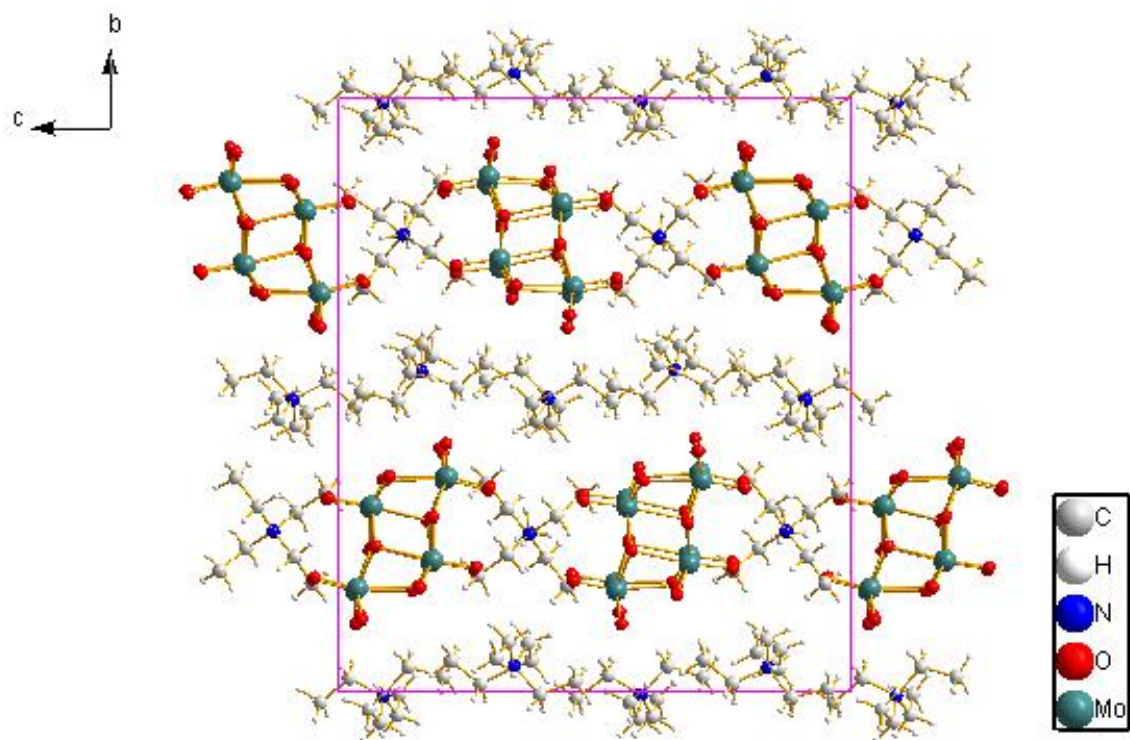
---

## *Annexes 1. Numérotation des atomes et tableaux des longueurs de liaisons*

---

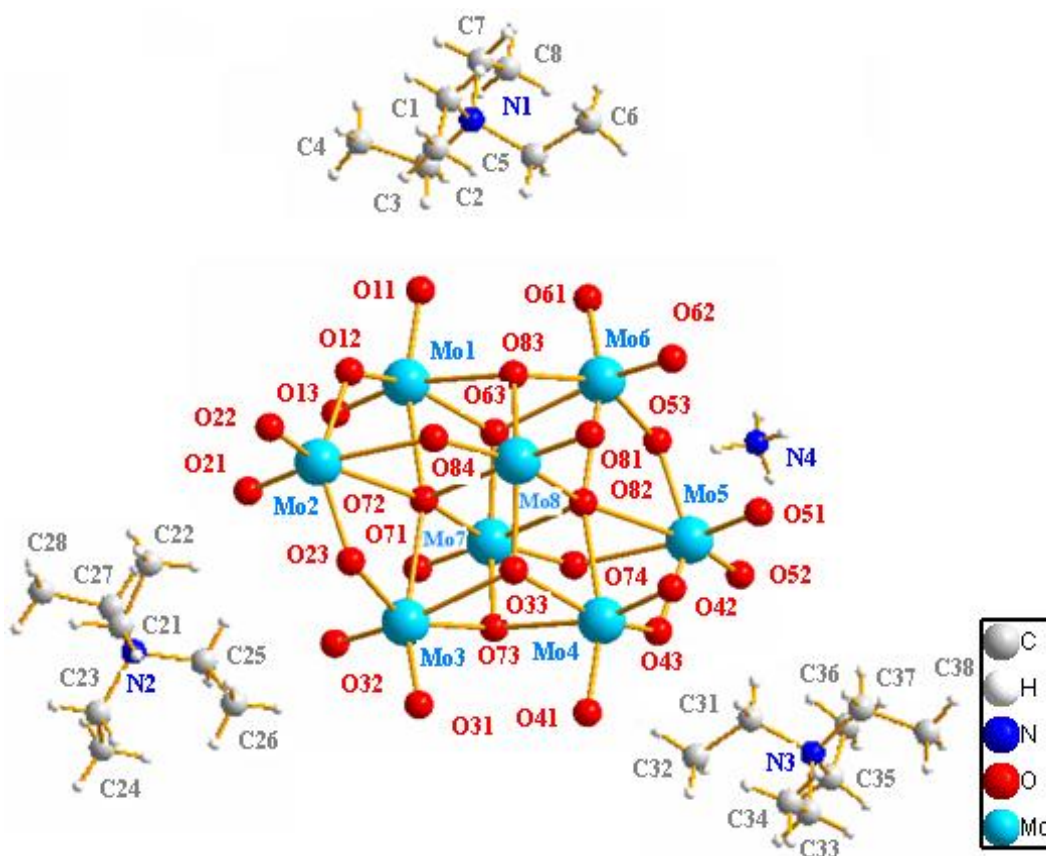
### **I- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le**

***[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)[Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>]*** :



**Fig.2.3** : Vue en perspective du contenu de la maille.





**Figure I:** Numérotation des atomes dans le  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)[Mo_8O_{26}]$

Les valeurs des principales distances interatomiques sont rapportées respectivement dans le tableau 1. Numérotation des atomes (Figure I).

**Tableau 1 :** Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)[Mo_8O_{26}]$

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
C11B—C12B	1.501 (16)	C15A—H15C	0.9700
C11B—N1B	1.515 (12)	C15A—H15D	0.9700
C11B—H11F	0.9700	C16A—H16C	0.9600
C11B—H11G	0.9700	C16A—H16E	0.9600
C12B—H12F	0.9600	C16A—H16D	0.9600
C12B—H12H	0.9600	C11A—C12A	1.450 (17)
C12B—H12G	0.9600	C11A—N1A	1.534 (14)
C17B—N1B	1.473 (12)	C11A—H11C	0.9700
C17B—C18B	1.517 (16)	C11A—H11D	0.9700
C17B—H17G	0.9700	C12A—H12C	0.9600
C17B—H17F	0.9700	C12A—H12E	0.9600
C18B—H18H	0.9600	C12A—H12D	0.9600
C18B—H18F	0.9600	C13A—N1A	1.503 (13)
C18B—H18G	0.9600	C13A—C14A	1.544 (15)

C13B—N1B	1.509 (11)	C13A—H13D	0.9700
C13B—C14B	1.523 (13)	C13A—H13C	0.9700
C13B—H13G	0.9700	C14A—H14E	0.9600
C13B—H13F	0.9700	C14A—H14C	0.9600
C14B—H14H	0.9600	C14A—H14D	0.9600
C14B—H14F	0.9600	C17A—N1A	1.471 (14)
C14B—H14G	0.9600	C17A—C18A	1.518 (19)
C15B—C16B	1.500 (13)	C17A—H17D	0.9700
C15B—N1B	1.525 (11)	C17A—H17C	0.9700
C15B—H15F	0.9700	C18A—H18E	0.9600
C15B—H15G	0.9700	C18A—H18C	0.9600
C16B—H16F	0.9600	C18A—H18D	0.9600
C16B—H16H	0.9600	C24B—H24F	0.9600
C16B—H16G	0.9600	C24B—H24H	0.9600
C37A—C38A	1.501 (13)	C24B—H24G	0.9600
C37A—N3A	1.515 (10)	C24A—H24C	0.9600
C37A—H38H	0.9700	C24A—H24D	0.9600
C37A—H37D	0.9700	C24A—H24E	0.9600
C38A—H38C	0.9600	N4A—H4NA	0.8900
C38A—H38D	0.9600	N4A—H3NA	0.8900
C38A—H38E	0.9600	N4A—H2NA	0.8900
C33A—C34A	1.463 (15)	N4A—H1NA	0.8900
C33A—N3A	1.536 (12)	N4B—H2NB	0.8900
C33A—H36F	0.9700	N4B—H4NB	0.8900
C33A—H33D	0.9700	N4B—H1NB	0.8900
C34A—H34E	0.9600	N4B—H3NB	0.8900
C34A—H34D	0.9600	O63A—Mo7A	1.941 (5)
C34A—H34C	0.9600	O63A—Mo1A	2.013 (5)
C31A—N3A	1.508 (11)	O63A—Mo6A	2.311 (4)
C31A—C32A	1.514 (13)	O63B—Mo7B	1.938 (5)
C31A—H31D	0.9700	O63B—Mo1B	2.008 (5)
C31A—H31C	0.9700	O63B—Mo6B	2.320 (5)
C32A—H32H	0.9600	O33A—Mo8A	1.950 (5)
C32A—H32D	0.9600	O33A—Mo4A	2.008 (5)
C32A—H32E	0.9600	O33A—Mo3A	2.333 (5)
C35A—N3A	1.519 (12)	O84B—Mo8B	1.750 (5)
C35A—C36A	1.539 (14)	O84B—Mo2B	2.246 (4)
C35A—H35C	0.9700	O33B—Mo8B	1.957 (5)
C35A—H35D	0.9700	O33B—Mo4B	2.000 (5)
C36A—H36D	0.9600	O33B—Mo3B	2.331 (5)
C36A—H36E	0.9600	O82A—Mo8A	2.130 (5)
C36A—H34F	0.9600	O82A—Mo4A	2.327 (5)
C31B—C32B	1.491 (14)	O82A—Mo6A	2.347 (5)
C31B—N3B	1.520 (13)	O82A—Mo7A	2.355 (5)
C31B—H31F	0.9700	O82A—Mo5A	2.477 (5)
C31B—H31G	0.9700	O83A—Mo8A	1.949 (5)
C32B—H32F	0.9600	O83A—Mo6A	2.008 (5)
C32B—H32G	0.9600	O83A—Mo1A	2.309 (4)
C32B—H32H	0.9600	O83B—Mo8B	1.959 (5)
C36B—C35B	1.458 (15)	O83B—Mo6B	1.992 (5)
C36B—H36G	0.9600	O83B—Mo1B	2.337 (4)
C36B—H36H	0.9600	O72A—Mo7A	2.143 (5)
C36B—H36F	0.9600	O72A—Mo1A	2.311 (5)
C35B—N3B	1.510 (14)	O72A—Mo3A	2.350 (5)
C35B—H35F	0.9700	O72A—Mo8A	2.363 (4)
C35B—H35G	0.9700	O72A—Mo2A	2.477 (5)
C33B—C34B	1.470 (16)	O82B—Mo8B	2.108 (5)
C33B—N3B	1.519 (14)	O82B—Mo4B	2.340 (5)
C33B—H33F	0.9700	O82B—Mo7B	2.349 (5)
C33B—H33G	0.9700	O82B—Mo6B	2.382 (5)

C34B—H34H	0.9600	O82B—Mo5B	2.454 (5)
C34B—H34G	0.9600	O21A—Mo2A	1.719 (5)
C34B—H34F	0.9600	O74B—Mo7B	1.756 (5)
C38B—C37B	1.489 (15)	O74B—Mo5B	2.239 (4)
C38B—H38F	0.9600	O22A—Mo2A	1.688 (5)
C38B—H38G	0.9600	O42B—Mo4B	1.710 (5)
C38B—H38H	0.9600	O73A—Mo7A	1.945 (5)
C37B—N3B	1.513 (11)	O73A—Mo3A	2.007 (5)
C37B—H37F	0.9700	O73A—Mo4A	2.317 (4)
C37B—H37G	0.9700	O72B—Mo7B	2.122 (5)
C26B—C25B	1.495 (12)	O72B—Mo1B	2.337 (5)
C26B—H26H	0.9600	O72B—Mo8B	2.360 (4)
C26B—H26F	0.9600	O72B—Mo3B	2.386 (5)
C26B—H26G	0.9600	O72B—Mo2B	2.429 (5)
C25B—N2B	1.533 (10)	O51A—Mo5A	1.699 (5)
C25B—H25G	0.9700	O73B—Mo7B	1.953 (5)
C25B—H25F	0.9700	O73B—Mo3B	2.004 (5)
C27B—N2B	1.506 (10)	O73B—Mo4B	2.328 (4)
C27B—C28B	1.529 (13)	O32B—Mo3B	1.695 (5)
C27B—H27F	0.9700	O41A—Mo4A	1.693 (5)
C27B—H27G	0.9700	O31B—Mo3B	1.684 (5)
C28B—H28G	0.9600	O52A—Mo5A	1.703 (5)
C28B—H28F	0.9600	O84A—Mo8A	1.746 (5)
C28B—H28H	0.9600	O84A—Mo2A	2.240 (4)
C21B—C22B	1.504 (13)	O13A—Mo1A	1.895 (5)
C21B—N2B	1.500 (10)	O13A—Mo2A	1.919 (5)
C21B—H21G	0.9700	O22B—Mo2B	1.696 (5)
C21B—H21F	0.9700	O43A—Mo4A	1.886 (5)
C22B—H22G	0.9600	O43A—Mo5A	1.927 (5)
C22B—H22H	0.9600	O23A—Mo3A	1.898 (5)
C22B—H22F	0.9600	O23A—Mo2A	1.915 (5)
C23B—C24B	1.511 (13)	O62B—Mo6B	1.714 (5)
C23B—N2B	1.516 (11)	O42A—Mo4A	1.711 (5)
C23B—H23F	0.9700	O81B—Mo8B	1.700 (5)
C23B—H23G	0.9700	O11A—Mo1A	1.695 (5)
C25A—N2A	1.519 (10)	O61A—Mo6A	1.697 (5)
C25A—C26A	1.528 (13)	O62A—Mo6A	1.714 (5)
C25A—H25D	0.9700	O12B—Mo1B	1.712 (5)
C25A—H25C	0.9700	O52B—Mo5B	1.695 (5)
C26A—H26E	0.9600	O41B—Mo4B	1.689 (5)
C26A—H26D	0.9600	O71A—Mo7A	1.698 (5)
C26A—H26C	0.9600	O71B—Mo7B	1.693 (5)
C27A—N2A	1.489 (11)	O32A—Mo3A	1.700 (5)
C27A—C28A	1.523 (12)	O51B—Mo5B	1.699 (5)
C27A—H27D	0.9700	O53A—Mo6A	1.887 (5)
C27A—H27C	0.9700	O53A—Mo5A	1.919 (5)
C28A—H28D	0.9600	O74A—Mo7A	1.741 (5)
C28A—H28E	0.9600	O74A—Mo5A	2.271 (4)
C28A—H28C	0.9600	O23B—Mo3B	1.893 (5)
C21A—C22A	1.488 (13)	O23B—Mo2B	1.910 (5)
C21A—N2A	1.515 (11)	O12A—Mo1A	1.704 (5)
C21A—H21C	0.9700	O53B—Mo6B	1.892 (5)
C21A—H21D	0.9700	O53B—Mo5B	1.922 (5)
C22A—H22D	0.9600	O61B—Mo6B	1.692 (5)
C22A—H22C	0.9600	O81A—Mo8A	1.699 (5)
C22A—H22E	0.9600	O31A—Mo3A	1.693 (5)
C23A—N2A	1.516 (11)	O11B—Mo1B	1.703 (5)
C23A—C24A	1.541 (13)	O21B—Mo2B	1.721 (5)
C23A—H23C	0.9700	O13B—Mo1B	1.879 (5)
C23A—H23D	0.9700	O13B—Mo2B	1.939 (5)

C15A—C16A	1.482 (15)	O43B—Mo4B	1.880 (5)
C15A—N1A	1.527 (13)	O43B—Mo5B	1.938 (5)

**Tableau 2 :**

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents de composé (1).

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C11B	0.5900 (10)	-0.0407 (4)	-1.1157 (6)	0.068 (3)
H11F	0.6000	-0.0550	-1.1605	0.082*
H11G	0.5813	-0.0744	-1.0872	0.082*
C12B	0.4703 (12)	-0.0061 (7)	-1.1200 (6)	0.095 (4)
H12F	0.4008	-0.0306	-1.1369	0.143*
H12H	0.4753	0.0264	-1.1501	0.143*
H12G	0.4582	0.0081	-1.0759	0.143*
C17B	0.8098 (10)	-0.0526 (4)	-1.0823 (6)	0.060 (3)
H17G	0.8099	-0.0714	-1.1259	0.072*
H17F	0.7891	-0.0822	-1.0506	0.072*
C18B	0.9421 (11)	-0.0312 (6)	-1.0595 (7)	0.088 (4)
H18H	0.9997	-0.0634	-1.0583	0.132*
H18F	0.9453	-0.0143	-1.0152	0.132*
H18G	0.9651	-0.0022	-1.0906	0.132*
C13B	0.6967 (9)	0.0211 (4)	-1.0219 (4)	0.050 (2)
H13G	0.6317	0.0507	-1.0293	0.060*
H13F	0.7751	0.0409	-1.0069	0.060*
C14B	0.6651 (11)	-0.0194 (5)	-0.9657 (6)	0.070 (3)
H14H	0.6588	0.0030	-0.9255	0.105*
H14F	0.7301	-0.0482	-0.9568	0.105*
H14G	0.5864	-0.0385	-0.9794	0.105*
C15B	0.7344 (11)	0.0406 (4)	-1.1367 (5)	0.059 (3)
H15F	0.6610	0.0658	-1.1424	0.070*
H15G	0.8038	0.0637	-1.1151	0.070*
C16B	0.7647 (13)	0.0236 (6)	-1.2056 (5)	0.085 (4)
H16F	0.7765	0.0582	-1.2314	0.127*
H16H	0.6967	0.0010	-1.2282	0.127*
H16G	0.8404	0.0007	-1.2013	0.127*
C37A	0.8071 (8)	0.5112 (4)	-0.7214 (4)	0.043 (2)
H38H	0.8793	0.4856	-0.7119	0.052*
H37D	0.7350	0.4866	-0.7358	0.052*
C38A	0.8294 (11)	0.5501 (5)	-0.7794 (5)	0.070 (3)
H38C	0.8425	0.5266	-0.8178	0.104*
H38D	0.9024	0.5738	-0.7668	0.104*
H38E	0.7576	0.5748	-0.7907	0.104*
C33A	0.6705 (10)	0.5823 (5)	-0.6682 (6)	0.066 (3)
H36F	0.6619	0.6024	-0.6262	0.079*
H33D	0.6880	0.6116	-0.7009	0.079*
C34A	0.5499 (10)	0.5549 (5)	-0.6921 (7)	0.082 (4)
H34E	0.4863	0.5845	-0.6999	0.123*
H34D	0.5276	0.5280	-0.6586	0.123*
H34C	0.5568	0.5344	-0.7335	0.123*
C31A	0.7641 (10)	0.4938 (4)	-0.6063 (4)	0.052 (2)
H31D	0.8377	0.4687	-0.6009	0.063*
H31C	0.6931	0.4701	-0.6249	0.063*

C32A	0.7398 (13)	0.5157 (6)	-0.5374 (5)	0.090 (4)
H32H	0.7266	0.4831	-0.5089	0.135*
H32D	0.6665	0.5402	-0.5421	0.135*
H32E	0.8110	0.5378	-0.5176	0.135*
C35A	0.8935 (10)	0.5805 (4)	-0.6294 (5)	0.068 (3)
H35C	0.8787	0.5950	-0.5854	0.081*
H35D	0.8951	0.6139	-0.6592	0.081*
C36A	1.0232 (10)	0.5508 (5)	-0.6229 (6)	0.090 (4)
H36D	1.0865	0.5781	-0.6050	0.134*
H36E	1.0407	0.5377	-0.6666	0.134*
H34F	1.0232	0.5178	-0.5931	0.134*
C31B	0.7795 (12)	0.4883 (4)	-1.1163 (5)	0.070 (3)
H31F	0.7049	0.4677	-1.1362	0.084*
H31G	0.8497	0.4614	-1.1153	0.084*
C32B	0.7625 (13)	0.5041 (7)	-1.0454 (6)	0.105 (5)
H32F	0.7473	0.4693	-1.0207	0.157*
H32G	0.6922	0.5301	-1.0455	0.157*
H32H	0.8372	0.5230	-1.0244	0.157*
C36B	1.0423 (11)	0.5378 (6)	-1.1401 (6)	0.085 (4)
H36G	1.1120	0.5623	-1.1236	0.127*
H36H	1.0502	0.5262	-1.1857	0.127*
H36F	1.0419	0.5037	-1.1120	0.127*
C35B	0.9252 (10)	0.5700 (6)	-1.1385 (7)	0.094 (4)
H35F	0.9294	0.6048	-1.1659	0.113*
H35G	0.9218	0.5828	-1.0924	0.113*
C33B	0.7011 (12)	0.5855 (5)	-1.1645 (7)	0.086 (4)
H33F	0.7060	0.6038	-1.1203	0.103*
H33G	0.7193	0.6154	-1.1964	0.103*
C34B	0.5711 (11)	0.5656 (6)	-1.1832 (8)	0.099 (5)
H34H	0.5153	0.5985	-1.1848	0.148*
H34G	0.5491	0.5381	-1.1503	0.148*
H34F	0.5642	0.5473	-1.2268	0.148*
C38B	0.8296 (13)	0.5525 (6)	-1.2870 (6)	0.099 (5)
H38F	0.8290	0.5307	-1.3282	0.149*
H38G	0.9102	0.5707	-1.2760	0.149*
H38H	0.7656	0.5821	-1.2928	0.149*
C37B	0.8047 (10)	0.5125 (4)	-1.2313 (5)	0.059 (3)
H37F	0.8682	0.4820	-1.2278	0.071*
H37G	0.7241	0.4938	-1.2440	0.071*
C26B	0.6955 (10)	0.3358 (6)	-0.9767 (6)	0.096 (5)
H26H	0.6252	0.3552	-1.0016	0.144*
H26F	0.7327	0.3094	-1.0061	0.144*
H26G	0.7567	0.3642	-0.9591	0.144*
C25B	0.6517 (6)	0.3022 (4)	-0.9196 (3)	0.0495 (17)
H25G	0.5891	0.2742	-0.9384	0.059*
H25F	0.6104	0.3292	-0.8919	0.059*
C27B	0.6865 (7)	0.2403 (4)	-0.8201 (4)	0.062 (2)
H27F	0.6201	0.2157	-0.8421	0.074*
H27G	0.6472	0.2704	-0.7954	0.074*
C28B	0.7712 (11)	0.2033 (7)	-0.7696 (6)	0.112 (6)
H28G	0.7221	0.1866	-0.7372	0.167*
H28F	0.8362	0.2274	-0.7467	0.167*
H28H	0.8084	0.1725	-0.7932	0.167*
C21B	0.8174 (7)	0.2263 (4)	-0.9148 (4)	0.055 (2)
H21G	0.8570	0.2474	-0.9487	0.066*
H21F	0.8832	0.2066	-0.8855	0.066*
C22B	0.7305 (10)	0.1810 (7)	-0.9494 (7)	0.110 (5)
H22G	0.7771	0.1555	-0.9755	0.165*
H22H	0.6652	0.2000	-0.9787	0.165*
H22F	0.6938	0.1586	-0.9161	0.165*

C23B	0.8547 (6)	0.3109 (4)	-0.8438 (4)	0.0544 (19)
H23F	0.9190	0.2885	-0.8166	0.065*
H23G	0.8934	0.3284	-0.8805	0.065*
C25A	-0.1877 (7)	0.2955 (4)	-0.4258 (4)	0.065 (2)
H25D	-0.1440	0.2671	-0.4505	0.078*
H25C	-0.1253	0.3220	-0.403	3 0.078*
C26A	-0.2784 (12)	0.3302 (7)	-0.4758 (7)	0.124 (6)
H26E	-0.2324	0.3489	-0.5083	0.186*
H26D	-0.3201	0.3593	-0.4519	0.186*
H26C	-0.3397	0.3042	-0.4987	0.186*
C27A	-0.1543 (6)	0.2301 (4)	-0.3304 (3)	0.0512 (18)
H27D	-0.0903	0.2571	-0.3107	0.061*
H27C	-0.1148	0.2037	-0.3595	0.061*
C28A	-0.2014 (11)	0.1948 (6)	-0.2739 (6)	0.092 (4)
H28D	-0.1319	0.1750	-0.2486	0.139*
H28E	-0.2618	0.1665	-0.2929	0.139*
H28C	-0.2401	0.2204	-0.2444	0.139*
C21A	-0.3575 (7)	0.2248 (4)	-0.4048 (4)	0.059 (2)
H21C	-0.4001	0.2079	-0.3691	0.071*
H21D	-0.4181	0.2487	-0.4325	0.071*
C22A	-0.3168 (10)	0.1765 (6)	-0.4472 (7)	0.114 (5)
H22D	-0.3889	0.1542	-0.4655	0.172*
H22C	-0.2590	0.1516	-0.4200	0.172*
H22E	-0.2764	0.1926	-0.4835	0.172*
C23A	-0.3161 (7)	0.3074 (4)	-0.3302 (4)	0.058 (2)
H23C	-0.3601	0.2858	-0.2984	0.069*
H23D	-0.3785	0.3290	-0.3597	0.069*
C15A	0.7162 (13)	0.0419 (5)	-0.6426 (5)	0.073 (3)
H15C	0.6404	0.0654	-0.6460	0.087*
H15D	0.7855	0.0670	-0.6252	0.087*
C16A	0.7366 (17)	0.0235 (7)	-0.7117 (6)	0.117 (6)
H16C	0.7399	0.0574	-0.7398	0.176*
H16E	0.6687	-0.0013	-0.7301	0.176*
H16D	0.8145	0.0025	-0.7100	0.176*
C11A	0.5873 (13)	-0.0434 (5)	-0.6124 (7)	0.092 (4)
H11C	0.5995	-0.0623	-0.6546	0.111*
H11D	0.5835	-0.0739	-0.5790	0.111*
C12A	0.4663 (14)	-0.0143 (7)	-0.6215 (7)	0.108 (5)
H12C	0.4014	-0.0425	-0.6342	0.162*
H12E	0.4660	0.0146	-0.6564	0.162*
H12D	0.4514	0.0043	-0.5800	0.162*
C13A	0.6902 (11)	0.0267 (5)	-0.5264 (5)	0.062 (3)
H13D	0.6197	0.0534	-0.5349	0.075*
H13C	0.7652	0.0501	-0.5146	0.075*
C14A	0.6697 (13)	-0.0120 (6)	-0.4652 (7)	0.087 (4)
H14E	0.6617	0.0123	-0.4267	0.131*
H14C	0.7401	-0.0378	-0.4552	0.131*
H14D	0.5944	-0.0346	-0.4757	0.131*
C17A	0.8108 (12)	-0.0468 (5)	-0.5856 (8)	0.091 (4)
H17D	0.8088	-0.0675	-0.6282	0.110*
H17C	0.7998	-0.0755	-0.5510	0.110*
C18A	0.9394 (14)	-0.0189 (8)	-0.5692 (8)	0.122 (5)
H18E	1.0033	-0.0483	-0.5698	0.182*
H18C	0.9455	-0.0013	-0.5252	0.182*
H18D	0.9506	0.0105	-0.6023	0.182*
C24B	0.8119 (11)	0.3595 (6)	-0.8005 (7)	0.114 (6)
H24F	0.8826	0.3835	-0.7842	0.171*
H24H	0.7762	0.3430	-0.7628	0.171*
H24G	0.7498	0.3828	-0.8269	0.171*
C24A	-0.2274 (10)	0.3516 (6)	-0.2904 (7)	0.109 (5)

H24C	-0.2754	0.3770	-0.2649	0.163*
H24D	-0.1854	0.3744	-0.3213	0.163*
H24E	-0.1663	0.3310	-0.2601	0.163*
N4A	0.2538 (3)	0.2694 (4)	-0.8727 (2)	0.0358 (10)
H4NA	0.2370	0.2640	9.0872	0.750*
H3NA	0.2804	0.3088	9.1343	0.750*
H2NA	0.3219	0.2515	9.1374	0.750*
H1NA	0.1832	0.2582	9.1514	0.750*
N4B	0.2430 (1)	0.2655 (2)	-1.3738 (8)	0.0383 (11)
H4NB	0.2434	0.2638	-1.4124	0.750*
H2NB	0.3010	0.2476	8.6386	0.750*
H1NB	0.1722	0.2543	8.6502	0.750*
H3NB	0.2695	0.3049	8.6332	0.750*
O63A	0.4350 (4)	0.2365 (2)	-0.5726 (2)	0.0247 (10)
O63B	0.4452 (4)	0.2443 (2)	-1.0730 (2)	0.0254 (10)
O33A	0.0594 (5)	0.3023 (2)	-0.6768 (2)	0.0286 (11)
O84B	0.0627 (5)	0.1690 (2)	-1.1462 (2)	0.0319 (11)
O33B	0.0530 (4)	0.2871 (2)	-1.1748 (2)	0.0277 (11)
O82A	0.2990 (5)	0.2895 (2)	-0.6798 (2)	0.0262 (11)
O83A	0.2918 (4)	0.1780 (2)	-0.6589 (2)	0.0275 (10)
O83B	0.3181 (5)	0.1764 (2)	-1.1555 (2)	0.0272 (10)
O72A	0.1962 (4)	0.2485 (2)	-0.5683 (2)	0.0233 (11)
O82B	0.2926 (5)	0.2872 (2)	-1.1802 (2)	0.0247 (11)
O21A	0.0559 (5)	0.1962 (2)	-0.4558 (3)	0.0394 (13)
O74B	0.4372 (5)	0.3620 (2)	-1.1003 (2)	0.0292 (10)
O22A	-0.0923 (5)	0.1334 (2)	-0.5481 (3)	0.0475 (13)
O42B	0.1126 (5)	0.3392 (2)	-1.2922 (2)	0.0394 (13)
O73A	0.2037 (5)	0.3603 (2)	-0.5896 (2)	0.0257 (10)
O72B	0.2061 (4)	0.2431 (2)	-1.0658 (2)	0.0222 (10)
O51A	0.4377 (5)	0.3423 (3)	-0.7928 (3)	0.0420 (13)
O73B	0.1824 (4)	0.3544 (2)	-1.0914 (2)	0.0249 (9)
O32B	0.0709 (5)	0.3228 (3)	-0.9783 (3)	0.0389 (13)
O41A	0.0695 (5)	0.4259 (2)	-0.6961 (3)	0.0440 (13)
O31B	-0.0832 (5)	0.3558 (2)	-1.0875 (2)	0.0447 (13)
O52A	0.5873 (5)	0.4050 (2)	-0.7030 (3)	0.0486 (14)
O84A	0.0366 (4)	0.1842 (2)	-0.6526 (2)	0.0312 (11)
O13A	0.1705 (4)	0.1343 (2)	-0.5489 (2)	0.0326 (11)
O22B	-0.0435 (5)	0.1138 (2)	-1.0350 (3)	0.0476 (14)
O43A	0.3236 (5)	0.4043 (2)	-0.6998 (2)	0.0328 (11)
O23A	-0.0544 (5)	0.2549 (2)	-0.5672 (3)	0.0319 (11)
O62B	0.4270 (5)	0.2092 (3)	-1.2698 (3)	0.0404 (14)
O42A	0.1398 (5)	0.3519 (3)	-0.7904 (2)	0.0397 (13)
O81B	0.1373 (5)	0.2052 (2)	-1.2656 (2)	0.0328 (12)
O11A	0.4259 (5)	0.1129 (2)	-0.5526 (3)	0.0424 (13)
O61A	0.5559 (5)	0.1623 (2)	-0.6610 (3)	0.0444 (13)
O62A	0.4124 (5)	0.2063 (3)	-0.7703 (3)	0.0384 (13)
O12B	0.3871 (5)	0.1918 (3)	-0.9542 (3)	0.0399 (13)
O52B	0.5441 (5)	0.4172 (2)	-1.2102 (3)	0.0461 (13)
O41B	0.0278 (5)	0.4094 (2)	-1.1992 (3)	0.0432 (13)
O71A	0.3720 (5)	0.3210 (3)	-0.4790 (2)	0.0361 (12)
O71B	0.3624 (5)	0.3263 (2)	-0.9817 (2)	0.0326 (12)
O32A	0.0820 (5)	0.3317 (3)	-0.4783 (3)	0.0402 (14)
O51B	0.4087 (5)	0.3441 (3)	-1.2958 (3)	0.0444 (14)
O53A	0.5490 (5)	0.2832 (2)	-0.6820 (3)	0.0307 (11)
O74A	0.4588 (5)	0.3547 (2)	-0.5953 (2)	0.0305 (10)
O23B	-0.0423 (5)	0.2363 (2)	-1.0614 (3)	0.0318 (11)
O12A	0.3554 (5)	0.1853 (3)	-0.4585 (3)	0.0394 (13)
O53B	0.5427 (5)	0.2943 (2)	-1.1852 (3)	0.0313 (11)
O61B	0.5829 (5)	0.1746 (3)	-1.1602 (3)	0.0453 (13)
O81A	0.1234 (5)	0.2176 (3)	-0.7697 (2)	0.0364 (12)

O31A	-0.0590 (5)	0.3766 (2)	-0.5861 (3)	0.0471 (14)
O11B	0.4725 (5)	0.1207 (2)	-1.0462 (3)	0.0456 (14)
O21B	0.0912 (5)	0.1885 (2)	-0.9497 (2)	0.0367 (12)
O13B	0.2153 (5)	0.1289 (2)	-1.0418 (2)	0.0343 (12)
O43B	0.2848 (5)	0.4022 (2)	-1.2039 (2)	0.0337 (11)
Mo8B	0.16074 (6)	0.21878 (2)	-1.18120 (3)	0.02337 (12)
Mo6B	0.46242 (6)	0.22070 (3)	-1.18466 (3)	0.02828 (13)
Mo8A	0.14774 (6)	0.22861 (2)	-0.68485 (3)	0.02327 (13)
Mo7A	0.34784 (6)	0.30998 (3)	-0.56381 (3)	0.02451 (12)
Mo7B	0.33887 (6)	0.31190 (2)	-1.06559 (3)	0.02296 (12)
Mo5B	0.44032 (6)	0.36110 (3)	-1.21245 (3)	0.03056 (14)
Mo3A	0.04693 (6)	0.32317 (3)	-0.56325 (3)	0.02817 (14)
Mo3B	0.03667 (6)	0.31023 (3)	-1.06233 (3)	0.02674 (13)
Mo2A	0.02631 (6)	0.18242 (3)	-0.54105 (3)	0.02881 (13)
Mo2B	0.05974 (6)	0.17011 (3)	-1.03372 (3)	0.02939 (13)
Mo6A	0.44881 (6)	0.21524 (2)	-0.68483 (3)	0.02701 (13)
Mo4A	0.16445 (6)	0.36813 (3)	-0.70605 (3)	0.02813 (13)
Mo5A	0.46753 (6)	0.35567 (3)	-0.70858 (3)	0.02923 (13)
Mo4B	0.13665 (6)	0.35756 (3)	-1.20849 (3)	0.02791 (13)
Mo1A	0.33045 (6)	0.17053 (2)	-0.54278 (3)	0.02758 (13)
Mo1B	0.36327 (6)	0.17345 (2)	-1.03795 (3)	0.02740 (13)
N1B	0.7090 (7)	-0.0085 (3)	-1.0884 (4)	0.0450 (17)
N3A	0.7845 (8)	0.5413 (3)	-0.6563 (4)	0.0448 (18)
N3B	0.8031 (8)	0.5392 (3)	-1.1620 (4)	0.057 (2)
N2B	0.7530 (8)	0.2692 (4)	-0.8737 (4)	0.0378 (10)
N2A	-0.2531 (7)	0.2640 (4)	-0.3727 (4)	0.0393 (12)
N1A	0.7040 (9)	-0.0060 (4)	-0.5904 (5)	0.060 (2)

## **II- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le $(C_{10}H_{10}N_2)_4[\beta-Mo_8O_{26}]$**

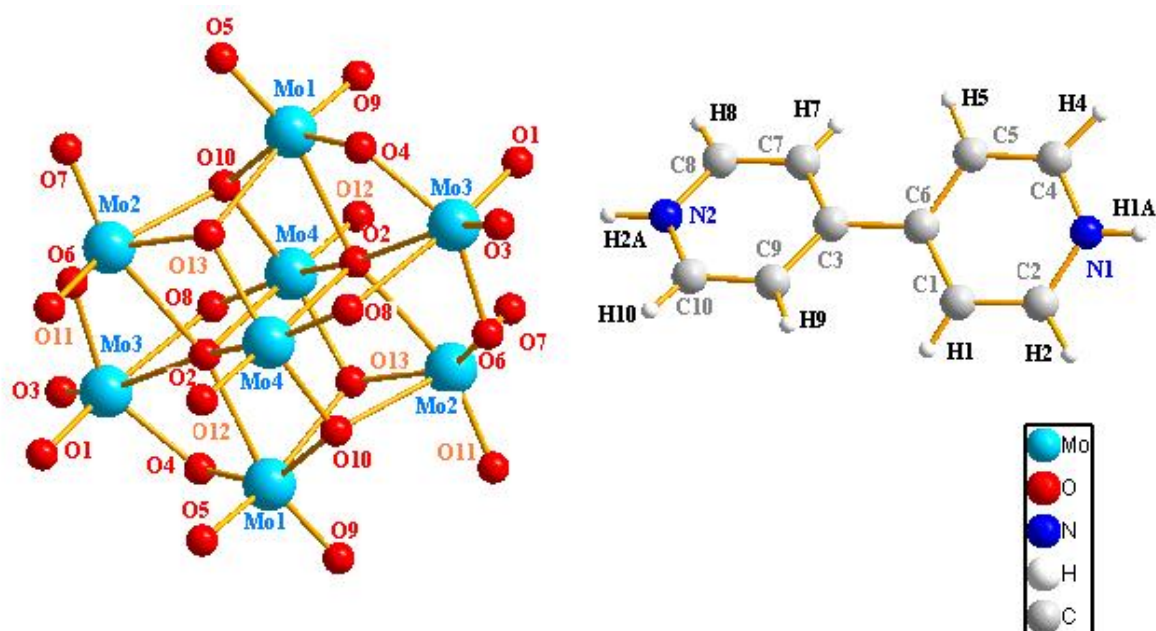
Les valeurs des principales distances interatomiques sont rapportées respectivement dans le tableau 3. Numérotation des atomes sur la figure II.

**Tableau3:** Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour  $(C_{10}H_{10}N_2)_4[\beta-Mo_8O_{26}]$

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Mo1—O9	1.700(3)	N1—C4	2.388(2)
Mo1—O5	2.009(2)	N1—C2	1.330(6)
Mo1—O4 <sup>i</sup>	1.898(2)	N1—H1A	0.93(4)
Mo1—O13	1.705(3)	N2—C8	1.328(6)
Mo1—O8	2.341(2)	N2—C10	1.341(6)
Mo1—O10 <sup>i</sup>	2.388(2)	N2—H2A	0.88(5)
Mo2—O11	1.707(2)	C1—C2	1.377(6)
Mo2—O7	1.720(3)	C1—C6	1.387(6)
Mo2—O6	1.898(2)	C1—H1	0.92(5)
Mo2—O10 <sup>i</sup>	1.987(2)	C2—H2	0.91(5)
Mo2—O13	2.297(2)	C3—C7	1.388(5)



Mo2—O8 <sup>i</sup>	2.338(2)	C3—C9	1.396(5)
Mo3—O3	1.699(3)	C3—C6	1.487(5)
Mo3—O1	1.718(3)	C4—C5	1.366(6)
Mo3—O4	1.912(2)	C4—H4	0.88(4)
Mo3—O6	1.927(2)	C5—C6	1.396(5)
Mo3—O2	2.299(3)	C5—H5	0.86(4)
Mo3—O8 <sup>i</sup>	2.450(2)	C7—C8	1.381(6)
Mo4—O12	1.696(3)	C7—H7	0.96(4)
Mo4—O2	1.750(2)	C8—H8	1.02(6)
Mo4—O13	1.954(2)	C9—C10	1.365(6)
Mo4—O10	1.957(2)	C10—H10	0.89(4)
Mo4—O8	2.155(2)	C9—H9	0.98(5)
Mo4—O8 <sup>i</sup>	2.396(2)		



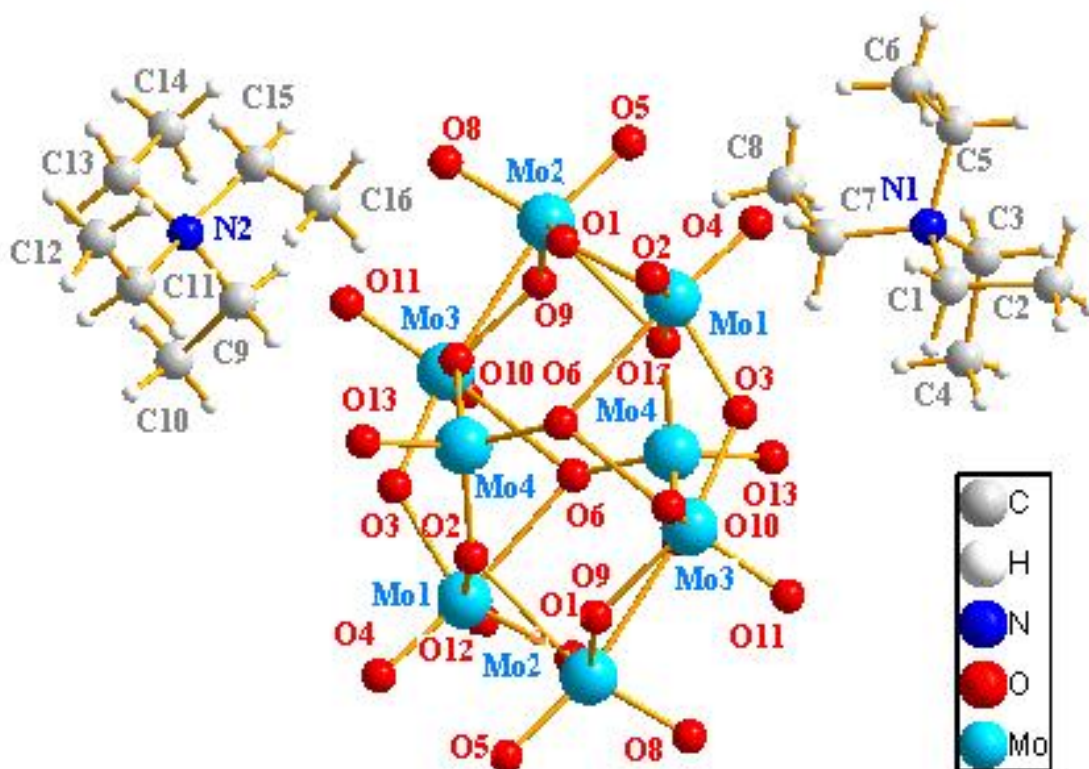
**Figure II:** Numérotation des atomes

### **III- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le $[(C_2H_4)_4N]_4[\alpha-Mo_8O_{26}]$ :**

Les valeurs des principales distances interatomiques sont rapportées respectivement dans le tableau 4. Numérotation des atomes (Figure III).

**Tableau 4** : Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour [(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[α-Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>].

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
C1—N1	1.48(2)	C1—C2	1.55(3)
C1—H1A	0.9700	C1—H1B	0.9700
C2—H2A	0.9600	C2—H2B	0.9600
C2—H2C	0.9600	C3—N1	1.52(2)
C3—C4	1.59(3)	C3—H3A	0.9700
C3—H3B	0.9700	C4—H4A	0.9600
C4—H4B	0.9600	C4—H4C	0.9600
C5—C6	1.49(3)	C5—N1	1.52(2)
C5—H5A	0.9700	C5—H5B	0.9700
C6—H6A	0.9600	C6—H6B	0.9600
C6—H6C	0.9600	C7—C8	1.48(2)
C7—N1	1.51(2)	C7—H7A	0.9700
C7—H7B	0.9700	C8—H8A	0.9600
C8—H8B	0.9600	C8—H8C	0.9600
C9—N2	1.47(2)	C9—C10	1.53(2)
C9—H9A	0.9700	C9—H9B	0.9700
C10—H10A	0.9600	C10—H10B	0.9600
C10—H10C	0.9600	C11—C12	1.45(3)
C11—N2	1.51(2)	C11—H11A	0.9700
C12—H12B	0.9600	C12—H12A	0.9600
C11—H11B	0.9700	C12—H12C	0.9600
C13—C14	1.51(3)	C13—N2	1.508(19)
C13—H13A	0.9700	C13—H13B	0.9700
C14—H14A	0.9600	C14—H14B	0.9600
C14—H14C	0.9600	C15—C16	1.39(2)
C15—N2	1.60(2)	C15—H15A	0.9700
C15—H15B	0.9700	C16—H16B	0.9600
C16—H16C	0.9600	C16—H16A	0.9600
O1—Mo1	0.915(9)	O1—Mo2	0.933(9)
O2—Mo1	1.696(10)	O3—Mo3 <sup>i</sup>	1.895(9)
O3—Mo1	1.924(9)	O4—Mo1	1.688(10)
O5—Mo2	1.70(1)	O6—Mo4	1.783(9)
O6—Mo1	2.413(9)	O6—Mo3 <sup>i</sup>	2.462(8)
O7—Mo4	1.780(8)	O7—Mo2	2.405(8)
O7—Mo3	2.434(8)	O8—Mo2	1.696(10)
O9—Mo2	1.91(1)	O9—Mo3	1.923(10)
O10—Mo3	1.706(9)	O11—Mo3	1.737(10)
O12—Mo4	1.773(9)	O13—Mo4	2.440(9)
O12—Mo1 <sup>i</sup>	1.729(8)	O12—Mo2 <sup>i</sup>	2.441(9)



**Figure III:** Numérotation des atomes

**VI- Numérotation des atomes et tableau de longueurs de liaisons dans le  $(C_6H_{16}N)_4$**

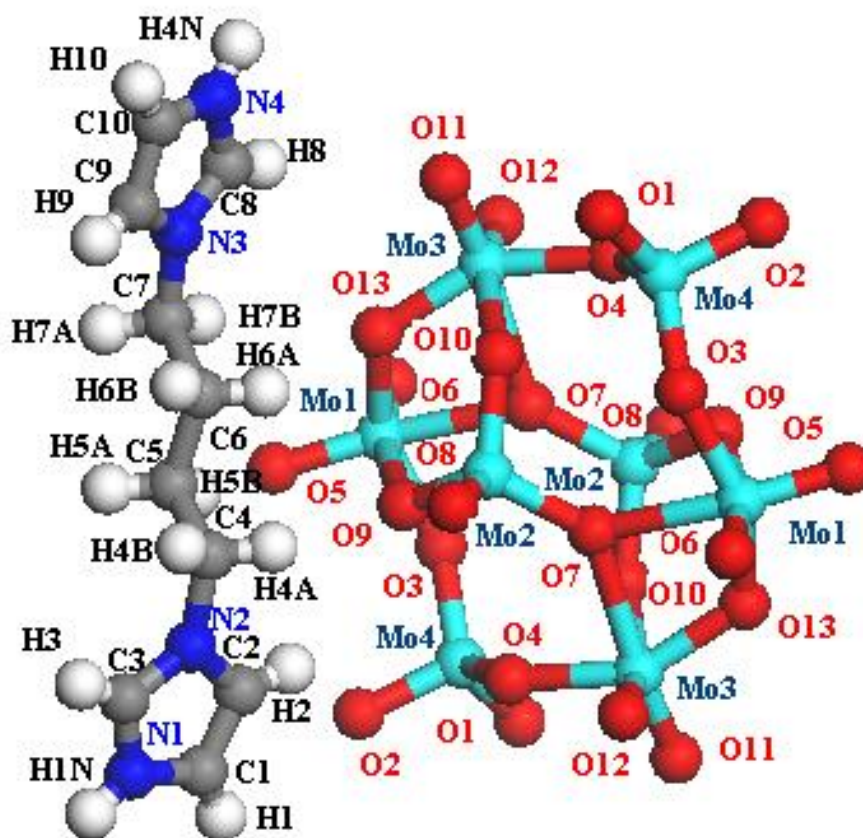
**$[\delta-Mo_8O_{26}]$**

Les valeurs des principales distances interatomiques sont rapportées respectivement dans le tableau 5. Numérotation des atomes (Figure IV).

**Tableau5 :** Sélection de longueurs de liaisons (Å) pour  $(C_6H_{16}N)_4$   $[\delta-Mo_8O_{26}]$

Liaison	Distance (Å)	Liaison	Distance (Å)
Mo1—O3	1.974	Mo2—O7	1.837
Mo1—O5	1.684	Mo2—O8	1.706
Mo1—O6	1.698	Mo2—O9	1.760
Mo1—O9	2.302	Mo2—O10	1.779
Mo3—O7	2.340	Mo4—O1	1.701
Mo3—O11	1.695	Mo4—O2	1.720
Mo3—O12	1.695	Mo4—O3	1.830
Mo3—O13	1.901	Mo4—O4	1.833
C1—N1	1.349	C1—C2	1.339
C2—N2	1.360	C3—N1	1.301
C3—N2	1.314	C4—N2	1.472
C4—C5	1.499	C5—C6	1.518

C6-C7	1.508	C7-N3	1.463
C4-H4B	0.970	C5-H5B	0.968
C4-H4A	0.969	C5-H5A	0.969
C10-H10	0.928	C9-N3	1.373
C8-N3	1.328	C8-N4	1.322
C9-C10	1.326	C10-N4	1.358
C1-H1	0.930	N1-H1N	0.858
C3-H3	0.931	C2-H2	0.929
C7-H7A	0.700	C6-H6A	0.969
C9-H9	0.929	C8-H8	0.930
N4-H4N	0.858		



**Figure VI:** Numérotation des atomes

---

## *Annexes2.Synthèse Hydrothermale*

---

### *A1.1 Introduction :*

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode **hydrothermale** pour préparer les différents composés hybridés organiques-inorganiques. Cette méthode est utilisée depuis trente ans environ pour obtenir des matériaux très divers. Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et un solvant dans une bombe calorimétrique. La bombe est ensuite chauffée pour augmenter la pression dans l'enceinte. La méthode **hydrothermale** présente, potentiellement, plusieurs avantages et inconvénients :

- Faibles gradients de température (2°C à 400 °C),
- Hautes pressions, la pression à un rôle très important dans la stabilisation de phases métastables ou des valences inusuelles.
- Un taux de dépôt relativement élevé,
- De fortes teneurs en éléments toxiques (métaux lourds, méthane, sulfures, etc...),
- L'absence totale de lumière.

Les synthèses sont entreprises classiquement au sein d'un réacteur (autoclave) par chauffage conventionnel. Des études ont été menées conjointement dans des bombes en téflon, au sein d'un four à moufles. Nous avons pu tirer profit des avantages de la programmation pour obtenir des poudres et des cristaux purs.

### Four à moufles



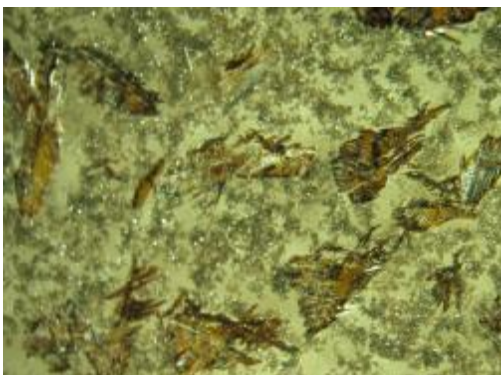
### Autoclave



Sur la base des critères structuraux et fonctionnels des précurseurs utilisés, nous cherchons actuellement à orienter nos recherches vers l'obtention de nouveaux complexes «organométallique/ polyoxométellates» avec assistance ou non de l'eau.

Des résultats concluants ont déjà montré la possibilité d'atteindre des tailles variables et des formes de cristaux contrôlés (cubes, dendrites, fibres...) comme représentés sur les figures ci-dessous.

### Cristaux en forme de dendrites

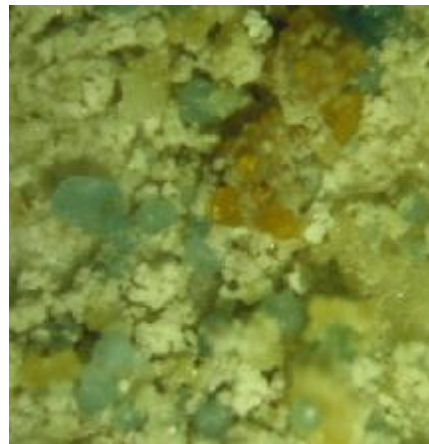
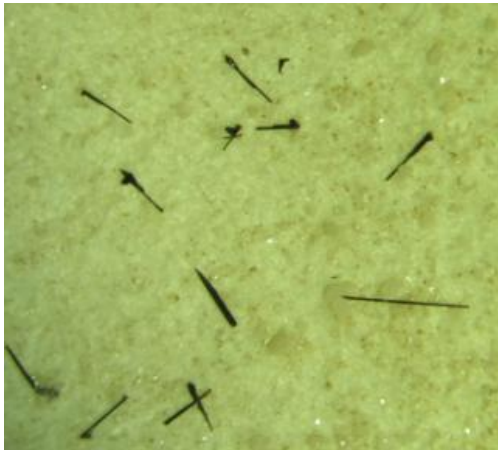


### Cristal Cubique





**Cristaux en forme d'aiguilles**



**Poudres**



---

## ***Annexes 3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité***

---

### **A3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Nous avons utilisé dans ce manuscrit pour les équations de la mécanique quantique les unités atomiques, c'est-à-dire  $\hbar = 1$ ,  $e^2 = 1$  et  $m_e = 1$ , ce qui donne des énergies en Hartree.

### **A3.2. Les équations de Kohn et Sham :**

Kohn et Sham <sup>[1]</sup> ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel obéit à l'équation suivante :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} + \sum_{i=1}^n \int \Phi_i(\vec{r}_i) \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}_i) + \sum_A \int \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \vec{r}_1|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (1)$$

Dans cette expression le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée  $T_s[\rho]$ , le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux,  $V_{en}[\rho]$ , le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne classique inter-électronique  $J[\rho]$ , et le dernier terme est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe principalement toutes les interactions inter-électroniques non classique.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2)$$



L'application du principe variationnel, l'énergie du système étant donné par l'expression (1), conduit aux équations de Kohn-Sham (3), dont la résolution mène à la densité électronique exacte et donc à l'énergie exacte du système dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}[\rho]$  est exact.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \vec{r}_1|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{XC}[\rho] \right] \Phi_i(\vec{r}_1) = \epsilon \Phi_i(\vec{r}_1) \quad (3)$$

La résolution de ces équations s'effectue de manière itérative selon le processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie de Hartree-Fock. En général, les fonctions monoélectroniques (OM $\phi_i$  de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. A convergence, les énergies des orbitales de KS occupées  $\phi_i$  doivent satisfaire le théorème de Janak.

### **A3.3. Fonctionnelles d'échange et corrélation :**

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (4)$$

$T[\rho]$  et  $T_s[\rho]$  sont respectivement l'énergie cinétique du système réel et du système fictif,  $V_{ee}[\rho]$  est l'énergie de répulsion inter-électronique totale, et  $J[\rho]$  contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à l'énergie d'échange et de corrélation des théories de Hartree-Fock et post-Hartree-Fock.

### **A3.4. Approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et corrélation est la *Local Density Approximation*, ou LDA. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 <sup>[2]</sup>. La

LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille <sup>[3, 4]</sup>. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

### **A3.5.Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA (generalized gradient approximation) <sup>[5]</sup> permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA surcorrige parfois la LDA <sup>[6, 7]</sup>. C'est pourquoi dans la partie résultats de cette thèse nous avons systématiquement comparé les stabilités relatives des phases ainsi que les constantes élastiques obtenues en GGA et en LDA.

#### **Références:**

- [1] Kohn W . and Sham L.J., *phys.rev*,A1133,140,(1965).
- [2] D. M. Ceperley and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [3] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [4] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCH Verlagsgesellschaft), Weinheim, (1992).
- [5] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [6] G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* 46, 9829 (1992).
- [7] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 58, 11266 (1998).

---

## *Annexes 4. Abréviations utilisées*

---

***Un Polyoxométallate*** : Un complexe oligomérique d'ions métalliques et d'oxygène.

***POMs*** : Polyoxométallates.

***IPAs*** : Les Isopolyanions.

***HPAs*** : Hétéropolyanions.

***[M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>]<sup>n-</sup>*** : M=V, Mo, W.

***[X<sub>x</sub>M<sub>m</sub>O<sub>y</sub>]<sup>q-</sup>*** : X=hétéroatomes P, As, Si, Ti, ...

***MEB*** : Microscopie électronique à balayage.

***DFT*** : La théorie de la fonctionnelle de la densité.

***LDA*** : L'approximation de la densité locale.

***GGA*** : L'approximation du gradient généralisé.

# Résumé

Ce travail, consacré à l'étude des compositions solides provoquées entre des molécules organiques et inorganiques, permet de conclure au caractère hybride des matériaux obtenus. Celui-ci se manifeste à la fois dans les organisations structurales et dans les propriétés électroniques observées.

Une partie de ce mémoire est orientée vers la préparation par voie hydrothermique de nouveaux polyoxométallates. Nous présentons un nouveau composé de formule  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$ . Ses caractérisations, structurale, spectroscopique et électrochimique, ont mis en évidence son caractère semi-conducteur.

Nous avons aussi tenté d'expliquer les propriétés électroniques des différents isomères  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  de l'anion  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ . Cette étude porte sur la corrélation entre la cristallographie avec les particularités structurales de chacun des isomères et leurs structures électroniques. L'étude, dans le cadre de la fonctionnelle de la densité avec les approximations GGA et LDA, nous a permis de relier les différentes valeurs du gap avec la structure géométrique observée de chacun des isomères.

**Mots clés :** Polyoxométallates ; Organique-inorganique hybrides ; Heteropolyanion ; Isopolyanion ; Cristal structure ; Propriétés physiques

## *Abstract*

This work, consist to the study of the solid composition with dual character organic-inorganic permits us to conclude the hybrid character of the given materials. This one appears in the structural organizations and the electronic properties observed.

A part of this memory is about the preparation of new polyoxométallates by hydrothermal technic. We present  $[(C_2H_5)_4N]_3(NH_4)\beta-[Mo_8O_{26}]$  a new compound, exhibited a character semi-conductor confirmed by structural, spectroscopic and electro-chemical characterizations. To explain the electronic properties of different isomer  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\delta$  of the anion  $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ ; we have showed the correlation between the structural particularities of each one of isomers, and their electronic proprieties.

The relation between the different values of the gap with the geometric structure observed, was calculated by the functional of the density using GGA and LDA approximations.

## ملخص

هذا العمل خص لدراسة مركبات صلبة محرّضة ما بين جزيئات عضوية و لا عضوية، سمح بآثبات خاصة التهجين لدى المواد المتحصل عليها . هذا يظهر في التنضيمات البنوية و في الخواص الإلكترونية المشاهدة . جزء من هذه الأطروحة كان موجه نحو تحضير مركبات جديدة متعددة الأكسجين و المعدن بطريقة المعالجة بالماء الساخن. نقوم في هذا الجزء بعرض مركب جديد  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \beta - (\text{NH}_4)_3 (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]$  نقوم بوصف بنيته، أطيافه، خاصيته الإلكترونية كيميائية مع توضيح لميزته النصف ناقلية . لقد قمنا أيضا بمحاولة تفسير الخواص الإلكترونية لمختلف المتماكبات  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\delta$  للأيون  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ . هذه الدراسة تحمل ربط ما بين الكيمياء البلورية مع الفوارق البنوية و البنية الإلكترونية لكل مماكب . الدراسة في إطار نظرية تابعة الدالة بأخذنا للتقريبات GGA و LDA سمحت لنا بربط مختلف قيم gap مع البنية الهندسية المشاهدة عند كل مماكب.