

Nanomatériaux hybrides valorisant les propriétés des clusters octaédriques de molybdène

Résumé Les clusters octaédriques de molybdène sont des composés moléculaires obtenus par chimie du solide à haute température qui phosphorescent dans le rouge-proche infrarouge. Leur caractère céramique a nécessité le développement de plusieurs stratégies permettant leur intégration dans des matériaux organiques faciles à mettre en forme comme des polymères et des cristaux liquides. Les nanomatériaux hybrides ainsi développés permettent de valoriser les propriétés des clusters dans de nombreux domaines comme la santé, l'éclairage, l'optoélectronique ou la conversion d'énergie.

Mots-clés Clusters métalliques, nanomatériaux hybrides fonctionnels, polymères, cristaux liquides, luminescence, phosphorescence rouge-proche infrarouge.

Abstract Hybrid nanomaterials enhancing the properties of octahedral molybdenum clusters

Octahedral molybdenum clusters are red NIR phosphorescent molecular compounds obtained by high temperature solid state chemistry techniques. Their native ceramic-like behaviour imposed the development of several strategies allowing their integration into easy-to shape organic materials, such as polymers and liquid crystals. Such approaches provide emissive hybrid nanomaterials that can be used in many fields such as health, lighting, optoelectronic or for energy conversion.

Keywords Metal cluster, functional hybrid nanomaterial, polymer, liquid crystal, luminescence, red NIR phosphorescence.

Les nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques multifonctionnels sont une classe de matériaux composites dans lesquels des composants organiques et inorganiques sont intimement mêlés [1]. Ils possèdent des propriétés physiques et chimiques découlant non seulement des propriétés individuelles de chacun de leurs constituants, mais également des possibles synergies issues de leurs interactions. Ces propriétés peuvent évoluer en présence d'un stimulus extérieur comme une exposition à un gaz, un stress mécanique ou électrique, une irradiation lumineuse ou un traitement thermique. La lumière est un stimulus externe facile à utiliser. C'est pourquoi les matériaux contenant des composés luminescents (luminophores), qui réagissent instantanément à une irradiation, présentent un grand intérêt dans le développement de nouveaux matériaux pour l'optoélectronique, le photovoltaïque, l'enregistrement et le stockage de données, l'éclairage, l'affichage, la lutte anti-contrefaçon ou encore l'imagerie cellulaire... Pour être utilisables au quotidien, ces matériaux doivent être stables sous irradiation, faciles à mettre en forme, non toxiques et disponibles, donc peu onéreux. Remplir l'ensemble de ce cahier des charges est un défi auquel de nombreuses équipes de recherche s'attèlent, dont la nôtre qui s'intéresse à des luminophores inorganiques particuliers : les clusters octaédriques de molybdène (figure 1).

Les clusters de métaux de transition sont des composés nanométriques. De structure et composition bien définies, ils contiennent plusieurs atomes métalliques associés par des liaisons métal-métal [2]. Leur particularité réside dans la délocalisation des électrons impliqués dans les liaisons métal-métal sur l'ensemble de l'architecture métallique. Comme ces électrons ne sont pas confinés sur un seul centre métallique, les composés à clusters possèdent des propriétés intermédiaires à celles des atomes et des métaux, qui dépendent principalement des éléments mis en jeu, de la géométrie du cluster et du degré de leur condensation [3]. Les clusters

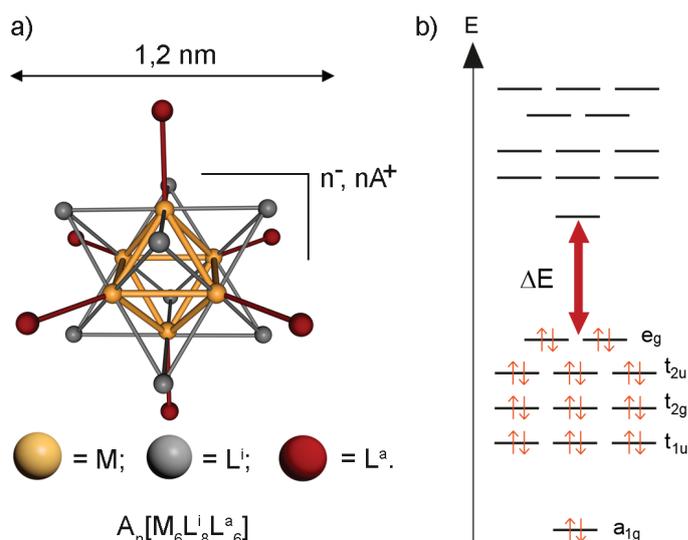


Figure 1 - a) Représentation d'un composé à cluster octaédrique de formule générale $A_n[M_6L_8L^a_6]$ et b) de son diagramme orbitalaire. Les propriétés intrinsèques des clusters découlent de la délocalisation sur l'ensemble de l'octaèdre métallique des 24 électrons localisés sur les OM liantes.

moléculaires dont l'architecture est basée sur un octaèdre d'atomes de molybdène, tungstène ou rhénium (figure 1a) sont phosphorescents dans le rouge-proche infrarouge. En particulier, le molybdène n'étant pas un élément considéré comme matière première critique par l'Union européenne – contrairement aux terres rares, aux éléments appartenant au groupe du platine, au tungstène et au rhénium – [4], les clusters octaédriques de molybdène sont une réelle alternative (tant en termes de propriétés que de coût) aux luminophores à base d'ions métalliques ou métaux émettant dans la même région du spectre électromagnétique (Pt(II), Ir(III), Eu(III), Ru(II), quantum dots et pérovskites hybrides à base de plomb). Cependant, les poudres ou cristaux de composés à clusters, obtenus par des techniques de chimie du solide

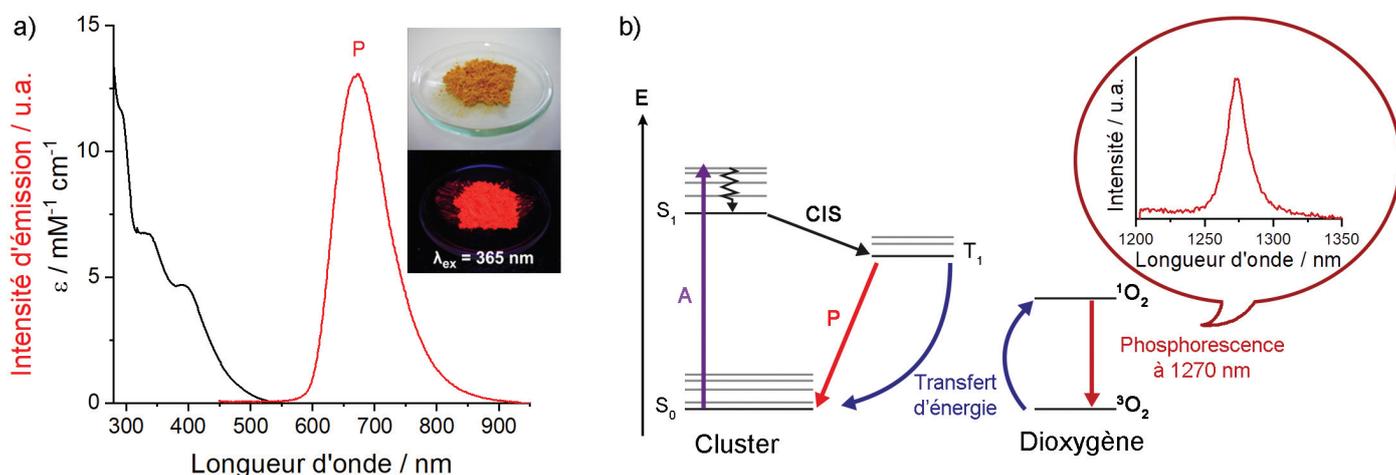


Figure 2 - a) Spectres d'absorption (noir) et d'émission (rouge, P) de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6$ dans l'acétone (insert : photo du même cluster en poudre sous lumière du jour et sous UV). b) Diagramme énergétique simplifié de Jablonsky illustrant le processus de transfert d'énergie entre l'état triplet du cluster et celui du dioxygène générant de l'oxygène singulet phosphorescent à 1270 nm (CIS : conversion inter-système).

à haute température (700-900 °C) se comportent comme des céramiques : ils sont friables et très peu, voire insolubles. Ceci a limité la possibilité de les mettre en forme jusqu'en 1995, année durant laquelle une équipe américaine a ouvert la voie de leur incorporation par des techniques de mise en solution dans un polymère organique [5]. Depuis, les clusters octaédriques de molybdène font pleinement partie du monde des nanosciences et ont été intégrés dans des matériaux hybrides multifonctionnels permettant de valoriser leurs propriétés.

Après synthèse à haute température, les composés à clusters sont obtenus sous la forme de sels alcalins de formule générale $\text{A}_n\{\{\text{Mo}_6\text{L}_8^i\}\text{L}_6^a\}$. Dans les motifs $\{\{\text{Mo}_6\text{L}_8^i\}\text{L}_6^a\}^{n-}$, le cœur métallique octaédrique Mo_6 est lié à 14 atomes ou ligands. Nous distinguons alors les ligands dits « inner » (généralement des halogènes ou des chalcogènes), notés L^i et coiffant les faces de l'octaèdre, des ligands terminaux dits « apicaux » (généralement des halogènes) et notés L^a . Les liaisons $\text{M}-\text{L}^i$ ont un fort caractère covalent et sont plus courtes que les liaisons $\text{M}-\text{L}^a$ qui possèdent un caractère ionique plus prononcé. Ainsi, un cœur rigide $\{\text{Mo}_6\text{L}_8^i\}^{4+}$ est formé et stabilisé par six ligands apicaux. D'un point de vue électronique, le diagramme orbitalaire des clusters à motifs M_6L_{14} est construit en combinant les niveaux d'énergie de six fragments de type ML_5 pyramidaux à base carré. Cette combinaison conduit à 12 orbitales à caractère métal-métal liant et 12 orbitales à caractère métal-métal antiliant (figure 1b). Ce n'est que lorsque le remplissage des orbitales liantes est complet à 24 électrons que ces composés à clusters sont luminescents dans le rouge-proche infrarouge [6]. La figure 2a présente les spectres d'absorption et d'émission du cluster anionique $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_5)_6]^{2-}$ caractéristique de cette famille de composés. L'absorption s'étend de 300 à 550 nm tandis que l'émission se présente sous la forme d'une bande large dont la position du maximum varie entre 680 et 800 nm suivant la nature des ligands inner et apicaux. Cette nature conditionne également la capacité des clusters à émettre – des rendements quantiques variant de quelques à plus de 90 % ont été reportés – et la durée de vie des états excités qui peut varier de quelques dizaines à plusieurs centaines de microsecondes [6]. Ces composés sont donc phosphorescents et possèdent une très forte sensibilité à l'oxygène [7]. En effet, comme l'illustre la figure 2b, les électrons, une fois promus

par absorption de lumière UV sur l'état excité singulet S_1 , transitent vers un état triplet (T_1) en raison d'un fort couplage spin-orbite. Le retour des électrons à l'état fondamental s'accompagne soit d'une émission dans le rouge (P), soit, lorsque les composés sont dans l'air, d'un transfert d'énergie vers l'état triplet du dioxygène ($^3\text{O}_2$, état fondamental). Ce transfert non radiatif – l'émission du cluster dans le rouge est quenchée – génère de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), espèce radicalaire susceptible d'émettre des photons à 1270 nm pour revenir à son état fondamental ou de réagir avec son environnement. Concernant leurs propriétés redox, les clusters octaédriques de molybdène possèdent une vague d'oxydation réversible ou quasi réversible à un électron dont le potentiel varie entre 0,44 et 1,47 V vs SCE suivant la nature des ligands inner et apicaux. Afin d'exploiter au mieux les propriétés de ces composés à clusters (redox, luminescence, sensibilité à O_2), il est indispensable de pouvoir les mettre en forme facilement. Différentes stratégies permettant de contourner le caractère céramique initial des poudres obtenues par synthèse à haute température sont donc actuellement développées.

Fonctionnalisation des clusters : tirer parti des spécificités de la brique élémentaire

La première voie d'intégration, l'introduction directe, *i.e.* par simple mélange d'un sel ternaire $\text{A}_n\text{Mo}_6\text{L}_{14}$ avec un autre matériau, peut être utilisée pour réaliser des hybrides (intégration des clusters dans des polymères, des nanoparticules organiques ou inorganiques) [8]. Si cette voie semble l'une des plus faciles à emprunter, elle ne conduit pas toujours à des matériaux homogènes. En effet, il est essentiel d'optimiser les interactions entre le nanocomposant inorganique et la matrice hôte pour éliminer, si besoin, les problèmes de ségrégation de phases qui, à long terme, peuvent poser des problèmes en termes de diffusion lumineuse. Ainsi, plusieurs autres voies d'intégration ont été développées.

L'approche covalente : stratégie classique de la fonctionnalisation

Cette stratégie fut historiquement la première à être explorée. La substitution des contre-cations alcalins par un cation

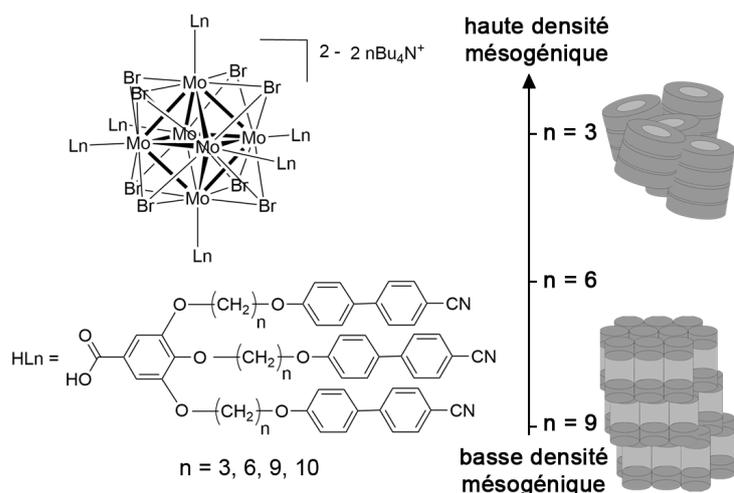


Figure 3 - Formule générale de clustomésogènes thermotropes obtenus par coordination unidentate de carboxylates sur l'octaèdre métallique ; la géométrie des supermolécules hybrides dépend de la densité en groupements cyanobiphényles (CNB) et donc de la longueur des chaînes aliphatiques. Adapté de [13b] avec la permission de la Royal Society of Chemistry.

organique plus lipophile comme le N-tétrabutylammonium donne accès à des composés à clusters solubles dans les solvants organiques [9]. Les ligands L^a sont labiles et peuvent être échangés en solution. La fonctionnalisation simultanée des six positions apicales nécessite l'utilisation d'intermédiaires comme les dérivés hexatriflate $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8(\text{O}_3\text{SCF}_3)_6]^{2-}$ ou hexaméthoxy $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8(\text{OME})_6]^{2-}$ qui permettent le greffage de ligands variés comme des dérivés d'imidazole, de pyridine, d'acétates, des composés thiolés, des oxyde de phosphine ou encore des alcynes vrais [10]. L'utilisation de liaisons de coordination type métal-azote conduit le plus souvent à des complexes très peu stables. En 1995, J.H. Golden *et al.* ont développé le concept de « solvant-monomère » pour simultanément fonctionnaliser un cœur $\{\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8\}^{4+}$ avec six molécules de N-vinyl imidazole et obtenir un copolymère hautement réticulé [5]. Les tests de gonflement réalisés dans du DMSO révélèrent la décoordination des groupements imidazoles greffés au profit de molécules de solvant, illustrant la labilité de la liaison métal-azote. En revanche, la substitution des six ligands apicaux par des carboxylates conduit à des systèmes supermoléculaires extrêmement stables permettant d'intégrer les clusters dans tous types de matrices. Cette fonctionnalisation peut être réalisée en solution à partir d'un précurseur hexafluoré comme $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ et d'un acide carboxylique en quantité stœchiométrique (figure 3). La stabilité de la liaison métal-oxygène permet d'intégrer les composés à clusters dans des matrices organiques supportant des températures relativement élevées (jusqu'à environ 250 °C) et capables de s'auto-organiser comme les clustomésogènes [11] (voir encadré). Générer des composés mésomorphes à partir d'un composé à cluster hexafonctionnalisés s'avère délicat car la géométrie octaédrique ne favorise en théorie aucune anisométrie (figure A de l'encadré). C'est d'après les travaux de I. Saez et J. Goodby [12], portant sur les systèmes dendritiques supermoléculaires mésomorphes, que furent développés les premiers clustomésogènes thermotropes (figure 3) [11, 13]. L'opération consiste à greffer sur un élément central imposant (fullerène, silsesquioxane ou, ici, cluster métallique) et, par l'intermédiaire d'un espaceur

Encadré

Les clustomésogènes

Le terme clustomésogène est construit avec le préfixe clusto- (pour cluster) et le suffixe mésogène (relatif à l'état cristallin liquide) par analogie avec le terme métallomésogène [13a] décrivant des complexes métalliques mésomorphes. L'état cristallin liquide (CL) est un état organisé comme un solide mais fluide comme un liquide. Les molécules présentant un état CL sont, par extension, appelées des cristaux liquides. Évoquons ici quelques principes fondamentaux qui apporteront des éléments de compréhension aux lecteurs non initiés :

- pour observer une phase cristallin liquide, les briques élémentaires constituant le matériau doivent être anisométriques : une géométrie cylindrique favorisera un auto-assemblage en couches (phases smectiques) ou l'apparition d'une phase nématique (la plus fluide de toutes les phases CL), tandis qu'une morphologie discotique conduira généralement à une structuration colonnaire ;
- en dehors des polymères à propriétés CL, les matériaux CL peuvent être classés en deux grandes familles : les CL thermotropes, dont l'auto-organisation dépend de la température, et les CL lyotropes, qui s'auto-organisent en fonction de leur concentration dans un solvant donné.

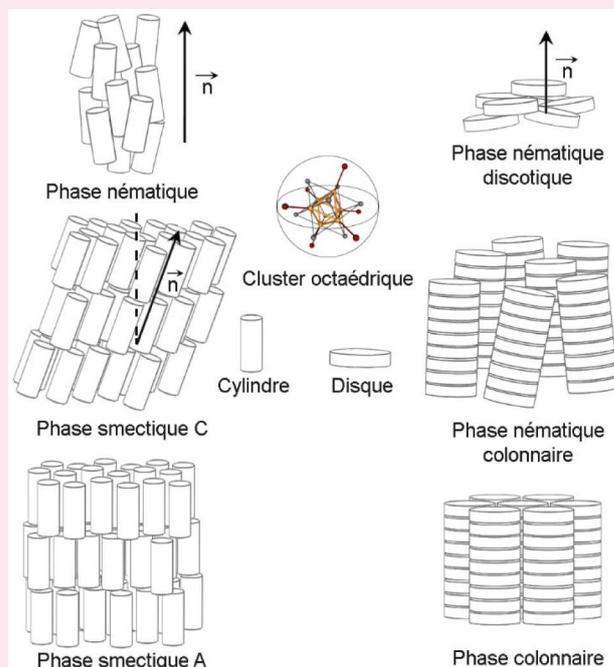


Figure A - Représentations schématiques de quelques phases CL accessibles selon la géométrie des briques élémentaires.

aliphatique, des unités dites pro-mésogéniques, *i.e.* qui vont promouvoir l'apparition d'un comportement cristallin liquide (CL), comme par exemple des groupements cyanobiphényles. Suivant la densité en unités pro-mésogéniques autour du centre polymétallique, la supermolécule adopte une géométrie cylindrique (basse densité) ou discotique (haute densité), générant ainsi des composés aux propriétés CL. Cette densité peut être modulée en jouant sur la longueur de l'espaceur aliphatique et/ou le nombre de groupements. Ces supermolécules conservent les propriétés d'émission du motif à cluster, même à haute température.

La fonctionnalisation des six positions apicales avec des groupements polymérisables comme des méthacrylates génère des clusters hybrides fortement réticulants pouvant être co-polymérisés par réaction radicalaire avec du méthacrylate de méthyle (MMA) pour donner un poly(méthylméthacrylate) (PMMA) dopé, transparent et fortement luminescent

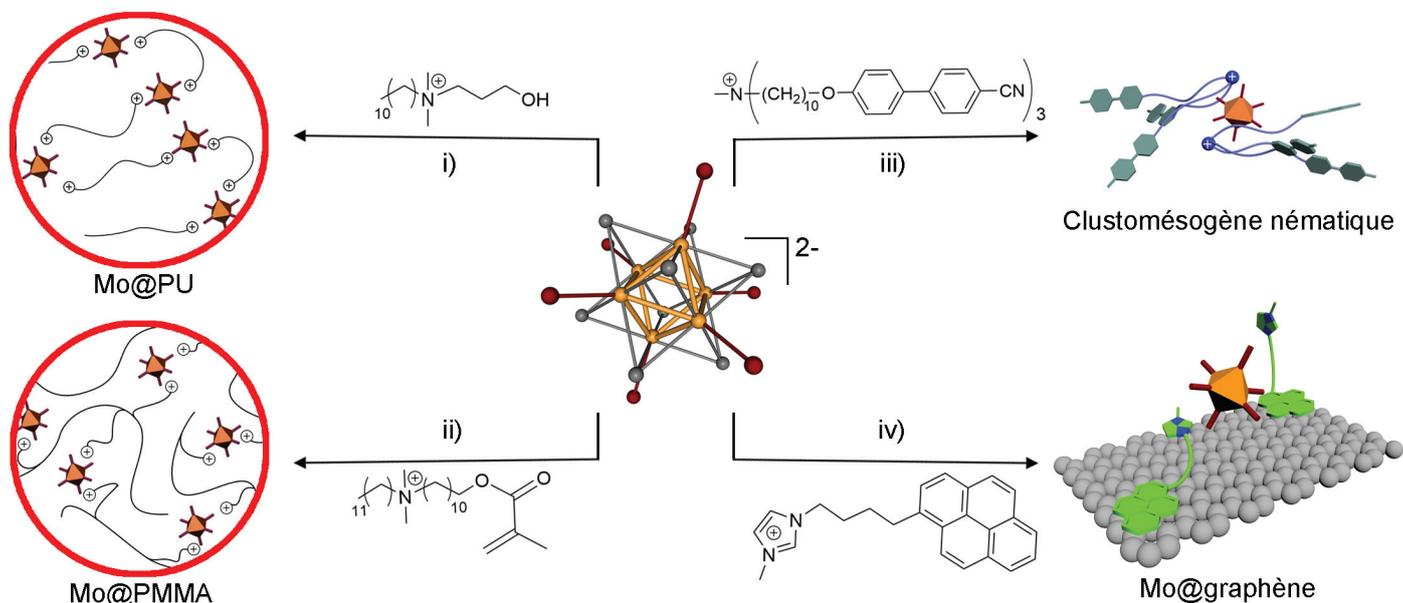


Figure 4 - Présentation de la stratégie électrostatique.

Suivant la fonctionnalité portée par les cations organiques associés au cluster anionique, l'hybride résultant peut : i) être intégré dans des matrices polymères dans la chaîne principale (Mo@PU) ou ii) latérale (Mo@PMMA), iii) présenter des propriétés CL, iv) interagir avec du graphène.

[8]. Cependant, le fort pouvoir réticulant de ces clusters fonctionnels n'autorise pas un fort taux de dopage du polymère, surtout si l'on désire un matériau hybride soluble permettant de réaliser simplement des films au laboratoire. En effet, le polymère hybride perd sa solubilité dès l'intégration de plus de 0,1 %mas de cluster. De nouvelles stratégies d'intégration ont donc dû être imaginées pour pallier ce problème.

L'approche électrostatique

L'approche électrostatique consiste à substituer les contre-cations d'un composé inorganique polyanionique par des cations organiques fonctionnels *via* une réaction dite de métathèse cationique. La fonctionnalité portée par les cations déterminera le type de matériau dans lequel les polyanions seront intégrés. La versatilité de cette approche en fait l'une des stratégies les plus puissantes pour intégrer des composés inorganiques chargés dans des matrices organiques [14]. La *figure 4* présente quelques exemples de matériaux hybrides obtenus par cette démarche. Combiné avec un ammonium portant une fonction alcool primaire, le cluster peut être co-polymérisé avec de l'hexaméthylène diisocyanate pour donner du poly(uréthane) (PU) luminescent [15]. Un cation organique portant une fonction méthacrylate permet d'intégrer le cluster dans du PMMA [16]. La réticulation ionique du copolymère influence peu les propriétés de la matrice hôte et des quantités importantes de clusters hybrides (jusqu'à 50 %mas) peuvent être intégrées. L'utilisation d'ammoniums fonctionnalisés par trois groupements décycloxy-cyanobiphényles permet de générer des clustomésogènes nématiques qui sont miscibles avec des mélanges nématiques commerciaux comme ceux utilisés dans les technologies de l'affichage LCD. Dans ce cas, un dopage jusqu'à 10 %mas n'influence pas de façon significative les propriétés de la matrice commerciale (temps de commutation, contraste, tension seuil). Il est alors possible de contrôler les propriétés d'émission des clusters (intensité et polarisation de l'émission) à l'aide d'un champ électrique suivant la

composition du mélange commercial choisi [11]. Un cation imidazolium fonctionnalisé par un groupement pyrène est un parfait espaceur supramoléculaire pour faire interagir les clusters anioniques avec des systèmes π conjugués étendus comme le graphène : la tête cationique interagit électrostatiquement avec le cluster anionique, tandis que le groupement pyrène s'associe aux nanofeuillets, grâce à des interactions π . Cet assemblage supramoléculaire permet de conserver l'intégrité structurale de chacun des éléments, et en particulier la délocalisation des électrons π du graphène, tout en leur permettant d'interagir [17].

L'approche supramoléculaire

Alors que les deux précédentes approches nécessitent la fonctionnalisation du composé à cluster et son introduction dans une matrice hôte avant synthèse, l'approche supramoléculaire permet une intégration *a posteriori* du luminophore, directement sous sa forme de sel alcalin. Cette approche, beaucoup plus douce que les précédentes, est basée sur les travaux de C.J. Pedersen [18]. Elle tire profit de la nature alcaline des cations contrebalançant la charge anionique des clusters moléculaires. Les interactions supramoléculaires cations alcalins/cavitandes comme les éthers couronnés (EC, *figure 5*) permettent de complexer les contre-cations du cluster anionique qui, lui, leur reste associé électrostatiquement. L'intégration homogène des composés à clusters dans ces matériaux dépend de la nature du cation alcalin présent dans le composé ternaire et de la stœchiométrie du mélange cation/EC. Ainsi, deux EC par cation Cs^+ sont nécessaires pour intégrer $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{L}_{14}$, tandis qu'un seul EC par cation suffit avec les sels de potassium correspondant [19]. Des clustomésogènes nématiques, smectiques ou colonnaires peuvent être obtenus par cette technique en jouant sur la géométrie de l'EC fonctionnel. La nature du composé à cluster (nature du contre-cation alcalin et des ligands inner et apicaux) possède une forte influence sur la stabilité de la phase CL observée. Les cations alcalins peuvent aussi interagir avec des chaînes polyéthylène glycol (PEG) contenues par exemple dans un

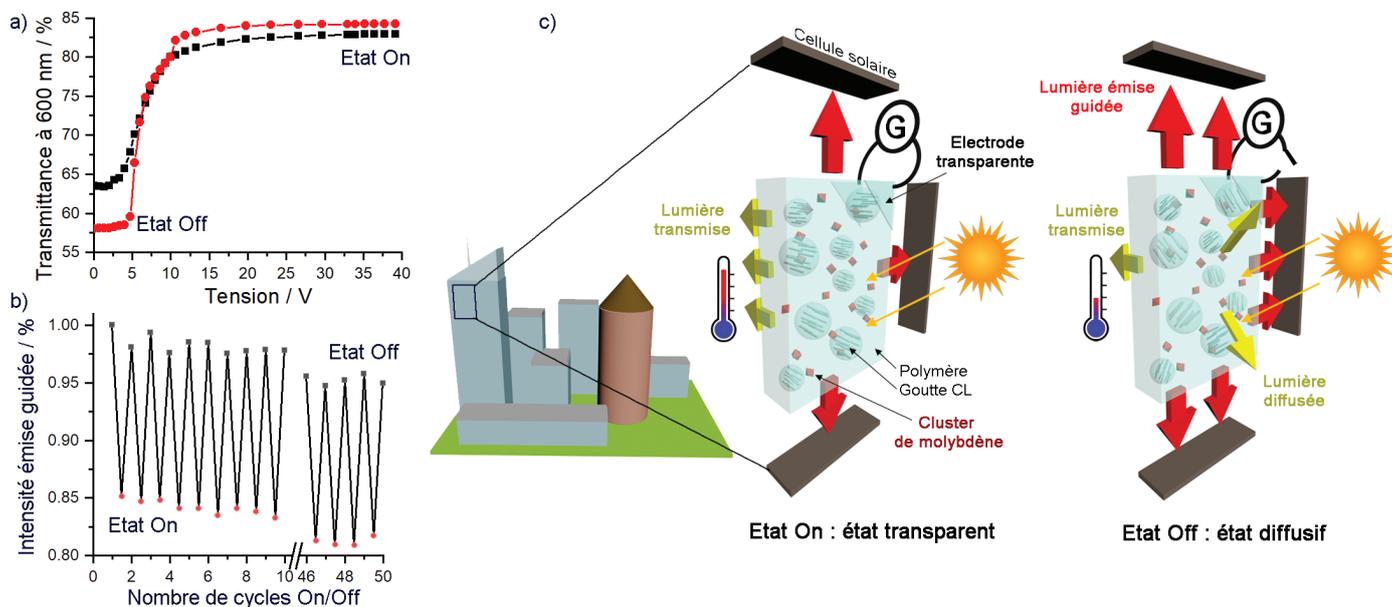


Figure 6 - a) Transmittance en fonction de la tension appliquée pour une cellule PDLC non dopée (en noir) et dopée (en rouge) ; b) cycle de fatigabilité ON/OFF : mesure de l'intensité d'émission des clusters en bordure du dispositif avec ou sans tension appliquée ; c) représentation schématique du dispositif en condition réelle. Les cellules photovoltaïques en premier plan sont omises par souci de clarté.

d'émission et d'absorption. Cette particularité peut alors être exploitée dans les domaines des guides d'ondes et des concentrateurs solaires luminescents (CSL). L'aptitude d'un matériau à guider des photons dépend de son homogénéité, de sa transparence à la longueur d'onde des dits photons, et de son indice de réfraction. En choisissant une matrice hôte à fort indice de réfraction, les photons émis par les clusters sont confinés par réflexions internes totales dans le matériau hybride, jusqu'à ce qu'ils en atteignent les extrémités où ils peuvent être collectés [26]. Récemment, des guides d'ondes bidimensionnels commutables ont été réalisés en utilisant l'approche électrostatique [27]. Ceux-ci sont basés sur la technologie des PDLC – « polymer dispersed liquid crystal », matrice organique biphasique constituée de cristaux liquides dispersés en microgouttelettes dans une matrice polymère, *figure 6* –, utilisée conventionnellement pour des applications dans le domaine des lunettes pour le cinéma 3D, du vitrage et de la privatisation d'espace. L'incorporation sélective de clusters anioniques dans les phases polymère et/ou CL permet de contrôler et moduler le guidage des photons émis en périphérie des dispositifs à l'aide d'un champ électrique. Les photons guidés peuvent alors être collectés par des cellules photovoltaïques pour générer de l'électricité. Cette modulation d'environ 15 % reste stable, même après plus de cinquante cycles. En absence de champ électrique, les molécules contenues dans les gouttelettes CL sont orientées aléatoirement d'une gouttelette à l'autre, créant ainsi localement des différences d'indice de réfraction qui engendrent une grande diffusion lumineuse ; le matériau est opaque. La transmission lumineuse (*figure 6*, état Off) au travers du film est alors beaucoup plus faible que lorsqu'un champ électrique est appliqué (état On). Dans ce dernier cas, les molécules CL des microgouttelettes s'orientent toutes dans la direction du champ électrique et le matériau devient transparent. Ces systèmes, destinés au développement de fenêtres intelligentes, sont multifonctionnels : ils combinent à la technologie des concentrateurs solaires luminescents la capacité de réguler thermiquement des édifices. Leur potentiel est important pour faire face aux défis du réchauffement climatique et de l'autosuffisance énergétique des bâtiments.

Matériaux hybrides à plusieurs émetteurs

L'intégration de plusieurs composés aux émissions complémentaires dans un même matériau est largement utilisée dans les domaines de l'éclairage, de l'affichage ou encore de la lutte anti-contrefaçon. Les couleurs d'émission observées dépendent de la longueur d'onde d'excitation, des concentrations en émetteurs et de leur aptitude à émettre des photons, et des transferts d'énergie entre les émetteurs et/ou les émetteurs et la matrice dans laquelle ils sont dispersés. Les premiers travaux portant sur l'association d'émetteurs complémentaires avec des clusters de molybdène sont relativement récents. Le composé à cluster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]$ dispersé dans du PMMA fut d'abord associé à du poly(paraphénylène-vinylène) (PPV) dans des nanofils pour produire des nanosources hybrides dont la couleur d'émission (rouge, vert ou jaune) est finement contrôlée [28]. Le PPV est un polymère π -conjugué luminescent dans le vert, zone où les clusters absorbent très peu, ce qui limite les interactions entre émetteurs. Combiner des clusters avec des complexes d'erbium(III) dans du PMMA permet de sensibiliser la luminescence de ces derniers par transferts d'énergie. L'émission à 1 530 nm des ions Er(III) se situe dans la bande C télécom, zone de fréquence où les fibres optiques en silice absorbent le moins. Ces matériaux présentent un intérêt pour les technologies liées aux transferts d'informations [8]. Kirakci *et al.* ont fonctionnalisé en 2014 le cœur $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ de manière covalente avec des groupements pyrène ou anthracène qui émettent dans le bleu-vert [29]. Leurs études photophysiques démontrent un transfert d'énergie total des émetteurs organiques vers le cluster, ce qui rend possible l'utilisation de luminophores organiques comme antennes sensibilisant la luminescence des clusters.

L'association par la stratégie supramoléculaire de matrices diurésils, appartenant à la famille des Ormocer® (matrice hybride obtenue par procédé sol-gel et contenant une phase inorganique silice liée de façon covalente à une phase polymère organique), et fluorescentes dans le bleu-vert avec $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$, conduit à des matériaux dont l'émission balaye l'ensemble du spectre du visible. Dans ce cas, les transferts d'énergie sont partiels et la couleur d'émission observée

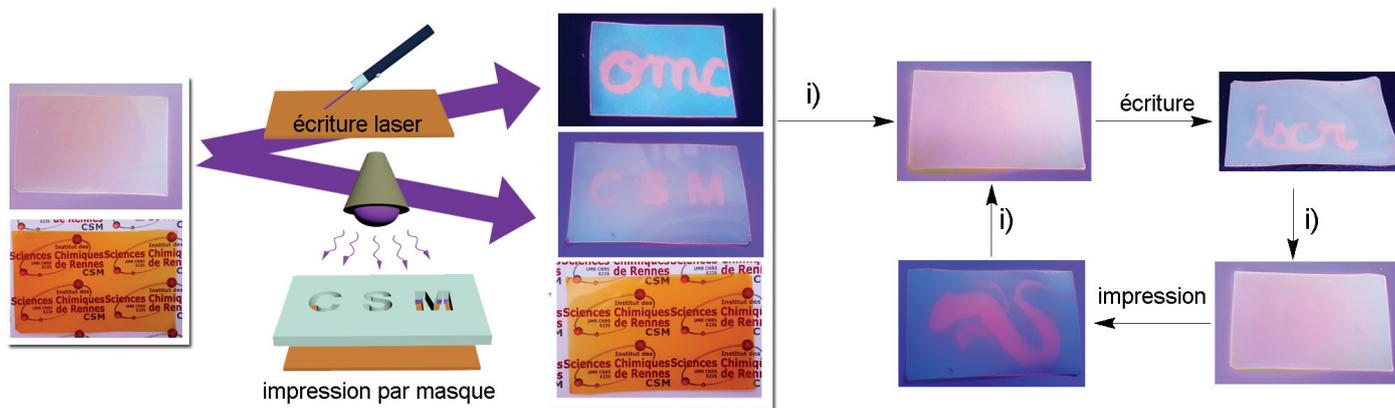


Figure 7 - Illustration des procédés d'écriture laser et d'impression UV par masque sur une feuille de PMMA dopé en 3-oxindole et $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{OCOC}_2\text{F}_3)_6]^{2-}$; i) le procédé d'effacement peut être réalisé par un chauffage à 60 °C ou en attendant le temps nécessaire pour que l' O_2 dissout dans le copolymère et consommé sous irradiation soit renouvelé. Reproduit d'après [31] avec la permission de Elsevier.

dépend de la concentration en cluster, de la longueur d'onde d'excitation et de la perméabilité à l'oxygène de la matrice [30]. Le PMMA possède, quant à lui, une faible perméabilité à l'oxygène. Lorsque des composés à clusters sont associés à un émetteur organique stable comme des dérivés du 3-oxindole dans du PMMA, une luminescence blanche est observée sous une brève irradiation UV-A (figure 7) [31]. Les dérivés de 3-oxindole étant fluorescents et phosphorescents dans le bleu et le vert respectivement, ils transfèrent sous irradiation une grande partie de leur énergie aux clusters. L'efficacité de ces transferts dépend de plusieurs facteurs dont la concentration en O_2 présent dans la matrice hôte. Lorsque O_2 est consommé sous irradiation par réaction avec l'état triplet des clusters, l'émission de l'oxindole diminue tandis que celle des clusters augmente fortement. La couleur d'émission passe alors du blanc au rouge. La luminescence blanche réapparaît de manière homogène en absence d'irradiation lorsque la concentration en O_2 dans la matrice revient à l'équilibre. Ce retour à l'équilibre peut prendre de quelques minutes à plusieurs jours suivant le temps et la puissance d'irradiation utilisés pour l'impression, et peut être accéléré par chauffage. Le film est alors réutilisable pour une nouvelle impression. Les phénomènes émissifs étant d'origine physique, ils sont réversibles et aucune fatigue n'a été observée. Une première application de ce phénomène est l'inscription invisible et furtive sans encre : il est possible d'écrire ou d'imprimer temporairement des motifs sur des films de ce matériau. Les inscriptions, invisibles sous lumière naturelle, peuvent être révélées par la même source d'irradiation que celle utilisée pour l'inscription (figure 7).

Vers des nanomatériaux aux propriétés contrôlées

Les nanomatériaux hybrides contenant des clusters octaédriques phosphorescents possèdent un fort potentiel en termes de substitut aux matières premières actuellement utilisées comme source d'émission dans le rouge-proche infrarouge et/ou comme générateur de ROS. La synthèse et l'étude des composés inorganiques, la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de leur émission, leur fonctionnalisation et intégration dans des matrices organiques permettant de valoriser leurs propriétés dans des dispositifs, sans oublier la fabrication et l'étude de ces dispositifs, nécessitent un travail clairement collaboratif et

pluridisciplinaire. L'ensemble de ces recherches implique aussi bien des théoriciens que des expérimentateurs, chimistes organiciens et solidistes, des physiciens, opticiens et physico-chimistes, pharmaciens galénistes et biologistes. Les nanomatériaux hybrides présentés dans cet article démontrent que les verrous technologiques liés à l'intégration des composés à clusters dans des matrices faciles à manipuler sont levés. Les recherches s'orientent dorénavant vers l'optimisation des propriétés des matériaux hybrides pour des domaines d'applications ciblés, en jouant sur la nature des clusters et des matrices hôtes. Elles se nourrissent de la recherche fondamentale, indispensable pour développer de nouveaux nanomatériaux aux propriétés contrôlées.

Ces travaux ont été financés par la Région Bretagne (programme CREATE), l'Union européenne (bourses Marie Skłodowska-Curie IIF LH-NAN-LC n° 299527 et IEF MESOCLUST n° 272165) et l'ANR (ANR-13-BS07-0003, ANR-16-CE08-0013, ANR-18-CE92-0026).

- [1] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials, *Nanoscale*, **2014**, 6, p. 6267-6292.
- [2] F.A. Cotton, Metal atom clusters in oxide systems, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, p. 1217-1220.
- [3] A. Perrin, C. Perrin, R. Chevrel, Chevrel phases: genesis and developments, In *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, J.-F. Halet (ed.), Springer, **2019**, p. 1-30.
- [4] European Commission, *Study on the review of the list of Critical Raw Materials. Critical Raw Materials Factsheets*, EU Publications, **2017**, <https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7345e3e8-98fc-11e7-b92d-01aa75ed71a1/language-en>
- [5] J.H. Golden, H.B. Deng, F.J. Disalvo, J.M.J. Frechet, P.M. Thompson, Monodisperse metal-clusters 10-angstroms in diameter in a polymeric host - The monomer-as-solvent approach, *Science*, **1995**, 268, p. 1463-1466.
- [6] M.A. Mikhaylov, M.N. Sokolov, Molybdenum iodides - from obscurity to bright luminescence, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 39-40, p. 4181-4197.
- [7] J.A. Jackson, C.Turro, M.D. Newsham, D.G. Nocera, Oxygen quenching of electronically excited hexanuclear molybdenum and tungsten halide clusters, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, p. 4500-4507.
- [8] S. Cordier *et al.*, Inorganic molybdenum octahedral nanosized cluster units, versatile functional building block for nanoarchitectonics, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2015**, 25, p. 189-204.
- [9] A.W. Maverick, J.S. Najdzionek, D. MacKenzie, D.G. Nocera, H.B. Gray, Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, p. 1878-1882.
- [10] L.F. Szczepura, E. Soto, Exploring the breadth of terminal ligands coordinated in $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ - and $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ -based cluster complexes, in *Ligated Transition Metal Clusters in Solid-state Chemistry: The legacy of Marcel Sergent*, J.-F. Halet (ed.), Springer, **2019**, p. 75-108.

[11] Y. Molard, Clustomesogens: liquid crystalline hybrid nanomaterials containing functional metal nanoclusters, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1514-1523.

[12] I.M. Saez, J.W. Goodby, Supermolecular liquid crystals, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 26-40.

[13] a) D.W. Bruce, D.A. Dunmur, E. Lalinde, P.M. Maitlis, P. Styring, Novel types of ionic thermotropic liquid-crystals, *Nature*, **1986**, *323*, p. 791-792; b) A. Gandubert, et al., Tailoring the self-assembling abilities of functional hybrid nanomaterials: from rod-like to disk-like clustomesogens based on a luminescent $[Mo_6Br_8]^{4+}$ inorganic cluster core, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, p. 2556-2564.

[14] C.F.J. Faul, M. Antonietti, Ionic self-assembly: facile synthesis of supramolecular materials, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, p. 673-683.

[15] M. Amela-Cortes, S. Paofai, S. Cordier, H. Folliot, Y. Molard, Tuned red NIR phosphorescence of polyurethane hybrid composites embedding metallic nanoclusters for oxygen sensing, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 8177-8180.

[16] M. Amela-Cortes et al., Deep red luminescent hybrid copolymer materials with high transition metal cluster content, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, p. 1545-1552.

[17] M. Feliz et al., Supramolecular anchoring of octahedral molybdenum clusters onto graphene and their synergies in the photocatalytic water reduction, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, p. 15443-454.

[18] C.J. Pedersen, Crystalline salt complexes of macrocyclic polyethers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 386-391.

[19] K. Guy et al., Lord of the crowns: a new precious in the kingdom of clustomesogens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 11692-696; S.K. Nayak et al., Phosphorescent columnar hybrid materials containing polyionic inorganic nanoclusters, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, p. 3127-3130.

[20] M. Robin et al., Direct integration of red-NIR emissive ceramic-like $A_nM_6X_8X^a_6$ metal cluster salts in organic copolymers using supramolecular interactions, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, p. 4825-4829.

[21] R.N. Ghosh, P.A. Askeland, S. Kramer, R. Loloee, Optical dissolved oxygen sensor utilizing molybdenum chloride cluster phosphorescence, *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *98*, 221103.

[22] K. Kiracki, et al., X-ray inducible luminescence and singlet oxygen sensitization by an octahedral molybdenum cluster compound: a new class of nanoscintillators, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, p. 803-809.

[23] N. Brandhonneur et al., Molybdenum cluster loaded PLGA nanoparticles: an innovative theranostic approach for the treatment of ovarian cancer, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2018**, *125*, p. 95-105; N. Brandhonneur et al., Molybdenum cluster loaded PLGA nanoparticles as efficient tools against epithelial ovarian cancer, *Int. J. Pharm.*, **2020**, 120079.

[24] S. Nagashima, S. Kamiguchi, T. Chihara, Catalytic reactions over halide cluster complexes of group 5-7 metals, *Metals*, **2014**, *4*, p. 235-313.

[25] A. Renaud et al., Inorganic molybdenum clusters as light-harvester in all inorganic solar cells: a proof of concept, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, p. 2284-2289.

[26] N. Huby et al., Facile design of red-emitting waveguides using hybrid nanocomposites made of inorganic clusters dispersed in SU8 photoresist host, *Opt. Mater.*, **2016**, *52*, p. 196-202.

[27] S. Khelifi et al., Switchable two-dimensional waveguiding abilities of luminescent hybrid nanocomposites for active solar concentrators, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 14400-407.

[28] A. Garreau et al., Color control in coaxial two-luminophore nanowires, *ACS Nano*, **2013**, *7*, p. 2977-2987.

[29] K. Kiracki, K. Fejfarova, M. Kucerakova, K. Lang, Hexamolybdenum cluster complexes with pyrene and anthracene carboxylates: ultrabright red emitters with the antenna effect, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, *14*, p. 2331-2336.

[30] E. Ferreira Molina et al., When a red-NIR-emissive $Cs_2[Mo_6Br_{14}]$ interacts with an active diureasil-PEO matrix: design of tunable and white-light-emitting hybrid material, *Chem. - Eur. J.*, **2019**, *25*, p. 15248-251.

[31] S. Khelifi et al., Self-erasable inkless imprinting using a dual emitting hybrid organic-inorganic material, *Materials Today*, **2020**, *35*, p. 34-41.

Yann MOLARD* et **Maria AMELA-CORTES**, maitres de conférences, équipe Chimie du solide et matériaux, Institut des sciences chimiques de Rennes, Université de Rennes.

Courriels : yann.molard@univ-rennes1.fr ;
maria.amela-cortes@univ-rennes1.fr

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ILLUSTRÉS

En 1869, Dmitri Mendeleïev pose les premiers concepts du tableau périodique des éléments, l'alphabet du chimiste. Près de 150 ans de recherche seront nécessaires pour confirmer l'existence des 118 atomes qui le constituent. Associés en une infinité d'assemblages par la nature et le chimiste, ces atomes sont à la base des innovations et des objets de notre quotidien. Derrière ce tableau se cache une modernité que l'on prend plaisir à (re)découvrir.

LÉGENDE

- HALOGÈNES
- MÉTAUX ALCALINO-TERREUX
- ACTINIDES
- GAZ NOBLES
- MÉTAUX DE TRANSITION
- AUTRES
- MÉTAUX ALCALINS
- LANTHANIDES

■ Les cases sans illustration correspondent aux atomes artificiels

Numéro atomique

Masse molaire (g/mol)

Symbole chimique

Nom

Pour en savoir plus, lelementarium.fr

FRANCE CHIMIE #GracealaChimie #AnnedelaChimie

Société Chimique de France
Le réseau des chimistes