

Clément Falaise

Chargé de recherche CNRS

Né le 12/05/1988 ; Français

clement.falaise@uvsq.fr

+ 33 (0)1 39 25 43 48

Institut Lavoisier de Versailles, bureau 41

45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles cedex

Université de Versailles –Saint Quentin en Yvelines (Université Paris-Saclay)



Diplômes

2014 : Doctorat de Chimie (mention très honorable) ; Université de Lille 1, France

2011 : Master en chimie du solide et des matériaux (mention bien) ; Université de Rennes 1, France

2009 : Licence de chimie/physique des matériaux (mention bien) ; Université de Rennes 1, France

2008 : DUT Mesures Physiques ; IUT de Lannion, France

Expérience en Recherche

Depuis octobre 2017 : Chargé de recherche CNRS dans l'équipe « Molécules Interactions et Matériaux » à l'Institut Lavoisier de Versailles (UMR 8180)

Projet de recherche : « Polyoxométallates & Clusters : une association prometteuse pour l'élaboration de dispositifs photo-actifs »

2016 – 2017 : Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de Rennes 1

Sujet : Chimie supramoléculaire des clusters métalliques de type Mo_6

2015 – 2016 : Séjour postdoctoral dans le groupe du Prof. May Nyman à Oregon State University (USA)

Sujet : Etude de la polycondensation des atomes d'uranium (U^{4+} et UO_2^{2+}) en solution aqueuse via la diffusion des rayons X aux petits angles

2011 – 2014 : Doctorat (direction Thierry Loiseau) dans l'équipe « Chimie du solide et matériaux pour le nucléaire » de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Université de Lille 1,

Intitulé de la thèse: Polymères de coordination: utilisation de matrices poreuses de type Metal-Organic Framework (MOF) pour la capture des radionucléides et cristallographie des carboxylates d'actinides légers (Th, U) tétravalents

2011: Stage de Master 2 sous la direction de Nathalie Audebrand (Université de Rennes 1) et de Virginie Moizan-Baslé (IFP Energies nouvelles, Solaize)

Sujet : Mécanosynthèse de matériaux poreux

1. J. Olchowka, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry and T. Loiseau; Structural observations of heterometallic uranyl copper(II) carboxylates and their solid-state topotactic transformation upon dehydration; **Chem.–Eur. J.**, (2013), 19, 2012–2022
2. C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, N. Henry, A. Beaurain and T. Loiseau; Three-dimensional MOF-type architectures with tetravalent uranium hexanuclear motifs (U_6O_8); **Chem.–Eur. J.**, (2013), 19, 5324–5331
3. C. Falaise, C. Volkringer and T. Loiseau; Mixed formate-dicarboxylate coordination polymers with tetravalent uranium: occurrence of tetranuclear $\{U_4O_4\}$ and hexanuclear $\{U_6O_4(OH)_4\}$ motifs; **Cryst. Growth Des.**, (2013), 13, 3225–3231
4. C. Falaise, C. Volkringer, J. Facqueur, T. Bousquet, L. Gasnot and T. Loiseau; Capture of iodine in highly stable Metal-Organic Frameworks: a systematic study; **Chem. Commun.**, (2013), 49, 10320–10322
5. C. Falaise, C. Volkringer, J.-F. Vigier, A. Beaurain, P. Roussel, P. Rabu and T. Loiseau; Isolation of the large $\{actinide\}_{38}$ poly-oxo cluster with uranium; **J. Am. Chem. Soc.**, (2013), 135, 15678–15681
6. C. Falaise, C. Volkringer and T. Loiseau; Isolation of thorium benzoate polytypes with discrete ThO_8 square antiprismatic units involved in chain-like assemblies; **Inorg. Chem. Commun.**, (2014), 39, 26–30
7. I. Mihalcea, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry and T. Loiseau; Room temperature crystallization of trichlorodioxouranate $[UO_2Cl_3(L)]$ species in molecular assemblies involving aliphatic dicarboxylate linkers; **Inorg. Chem. Commun.**, (2014), 44, 63–66
8. C. Falaise, A. Assen, I. Mihalcea, C. Volkringer, A. Mesbah, N. Dacheux and T. Loiseau; Coordination polymers of uranium (IV) terephthalates; **Dalton Trans.**, (2015), 44, 2639–2649
9. C. Falaise, J. S. Charles, C. Volkringer and T. Loiseau; Thorium terephthalates coordination polymers synthesized in solvothermal DMF/ H_2O system; **Inorg. Chem.**, (2015), 54, 2235–2242
10. C. Falaise, J. Delille, C. Volkringer and T. Loiseau; Solvothermal synthesis of tetravalent uranium with isophthalate or pyromellitate ligands; **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2015), 2813–2821
11. S. Duval, S. Béghin, C. Falaise, X. Trivelli, P. Rabu and T. Loiseau; Stabilization of tetravalent 4f (Ce), 5d (Hf) or 5f (Th, U) cluster by the $[\alpha-SiW_9O_{34}]^{10-}$ polyoxometalate; **Inorg. Chem.**, (2015), 54, 8271–8280
12. C. Falaise, C. Volkringer, C. Hennig, and T. Loiseau; Ex-situ kinetic investigations of the formation of the poly-oxo cluster U_{38} ; **Chem.–Eur. J.**, (2015), 21, 16654–16664
13. T. Deb, L. Zakharov, C. Falaise and M. Nyman; Structure and solution speciation of U^{IV} -linked phosphomolybdate (Mo^V) clusters; **Inorg. Chem.**, (2016), 55, 755–761
14. N. Martin; C. Volkringer; C. Falaise; N. Henry and T. Loiseau; Synthesis and crystal structure characterization of thorium trimesate coordination polymer; **Cryst. Growth Des.**, (2016), 16, 1667–1678
15. C. Falaise and M. Nyman; The key role of U_{28} in aqueous self-assembly of uranyl peroxide nanocages; **Chem.–Eur. J.**, (2016), 22, 22, 14678–14687
16. N. Martin, C. Falaise, C. Volkringer, N. Henry, P. Farger, C. Falk, E. Delahaye, P. Rabu and T. Loiseau; Hydrothermal crystallization of four uranyl coordination polymers involving an imidazolium dicarboxylate ligand: effect of pH on the nuclearity of uranyl-centered sub-units; **Inorg. Chem.**, (2016), 55, 8697–8705

17. O. Renier, C. Falaise, H. Neal, K. Kozma and M. Nyman; Closing uranyl polyoxometalate capsules with bismuth and lead polyoxocations; **Angew. Chem. Int. Ed.**, (2016), 55, 13480-13484
18. C. Volkringer, C. Falaise; P. Devaux; R. Giovine; F. Pourpoint; O. Lafon; M. Osmond, C. Jeanjacques, B. Marcillaud; J-C. Sabroux and T. Loiseau; Stability of Metal-Organic Frameworks under gamma irradiation; **Chem. Commun.**, (2016), 52, 12502-12505
19. C. Falaise, J. Delille, C. Volkringer, H. Vezin, P. Rabu and T. Loiseau; Series of hydrated heterometallic uranyl-cobalt(II) coordination polymers with aromatic polycarboxylates ligands: formation of U=O-Co bonding upon dehydration process; **Inorg. Chem.**, (2016), 55, 10453-10466
20. A. S. Munn, F. Millange, M. Frigoli, N. Guillou, C. Falaise, V. Stevenson, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Cibirin and R. Walton; Iodine Sequestration by Thiol-Modified MIL-53(Al); **CrystEngComm**, (2016), 18, 8108-8114
21. O. Sadeghi, C. Falaise, P. Molina, R. Hufschmid, C. Campana, B. Noll, N. Browning and M. Nyman; Chemical stabilization and electrochemical destabilization of the iron Keggin ion in water; **Inorg. Chem.**, (2016), 55, 11078-11088
22. C. Falaise, C. Volkringer, R. Giovine, B. Prelot, M. Huve and T. Loiseau; Capture of actinides (Th^{4+} , $[\text{UO}_2]^{2+}$) and surrogating lanthanide (Nd^{3+}) in porous metal-organic framework MIL-100 (Al) from water: selectivity and imaging of embedded nanoparticles; **Dalton Trans.**, 46, 12010-12014
23. C. Falaise, S. M. Hickam, P. C. Burns, M. Nyman; From aqueous speciation to supramolecular assembly in alkaline earth-uranyl polyoxometalates; **Chem. Commun.**, (2017), 53, 9550-9553
24. C. Falaise, H. Neal and M. Nyman; U(IV) Aqueous Speciation from the Monomer to UO_2 Nanoparticles: Two Levels of Control from Zwitterionic Glycine Ligands; **Inorg. Chem.**, (2017), 56, 6591-6598
25. P. Molina, K. Kozma, M. Santala, C. Falaise and M. Nyman - **Angew. Chem. Int. Ed.**, (2017), 56, 16277-16281

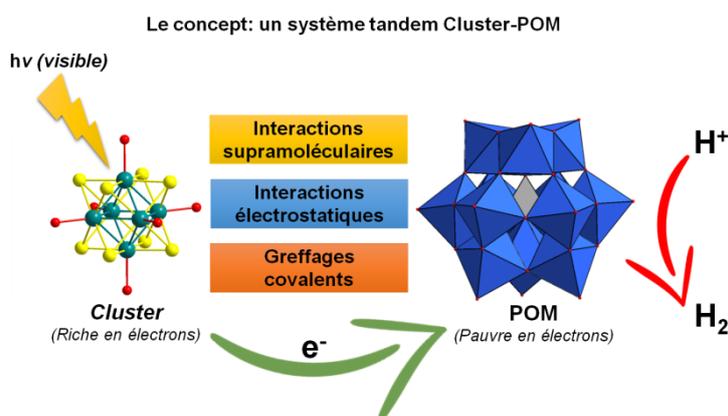
Brevets

1. C. Falaise, N. Audebrand, V. Moizan-Baslé, B. Harbuzaru and N. Bats; Nouveau matériau hybride organique-inorganique IHM-3 et son procédé de fabrication; FR 2976935 A1 (2011)
2. C. Falaise, N. Audebrand, V. Moizan-Baslé, B. Harbuzaru and N. Bats; Nouveau matériau hybride organique-inorganique IHM-4 et son procédé de fabrication; FR 2978442 A1 (2011)

Bref descriptif de mon projet de recherche

Mon projet de recherche consiste à développer des dispositifs chimiques photo-actifs issus de l'association de polyoxométallates (POMs) et de clusters de métaux de transition. Les clusters joueront le rôle de photo-sensibilisateur pour l'absorption des photons et la séparation des charges, tandis que les polyoxométallates serviront de plateformes catalytiques. Ces espèces Cluster-POM conduiront probablement à des propriétés inédites et particulièrement attractives en termes de modularité. De nombreuses applications sont envisagées dans le domaine de l'énergie (production d'hydrogène, valorisation du CO₂) et de l'environnement (traitement des eaux). L'association de Cluster et de POMs pourrait également s'avérer particulièrement intéressante pour le développement d'agents théranostiques.

Les POMs souvent décrits comme des analogues d'oxydes moléculaires à base de métaux de transition à haut degré d'oxydation (Mo⁶⁺, W⁶⁺, V⁵⁺...). Ils sont connus comme catalyseurs performants, économiques et respectueux de l'environnement. Malheureusement, les POMs absorbent les photons principalement dans l'UV, limitant leurs performances photo-catalytiques sous rayonnement solaire. Il est cependant possible de les coupler avec un photo-sensibilisateur qui absorbe dans le visible. Des résultats prometteurs ont été rapportés avec des POMs fonctionnalisés par des groupements organiques ou des complexes de coordination (métallo-porphyrines, complexes de Re ou Ru...); néanmoins l'utilisation de ces espèces présente des inconvénients majeurs comme la faible stabilité chimique, le photo-blanchiment, ou bien des difficultés associées à leur réutilisation. Ici, l'approche que nous développons consiste à associer au sein d'un même dispositif des matériaux inorganiques connus pour leur robustesse : des POMs et des clusters métalliques de type M₆L₈L₆^a (M = Mo²⁺ ou Re³⁺; L = Cl, Br, Se ou S). Les clusters octaédriques sont pour la plupart luminescents et serviront de photo-sensibilisateurs. Sous irradiation lumineuse, ils absorberont les photons pour conduire à un état excité très réducteur. Ainsi, les photo-électrons générés seront susceptibles d'être transférés jusqu'au POM pour promouvoir des réactions redox variées (figure ci-dessous). L'effet synergétique résultant du couplage cluster-polyoxométallate permettra d'atteindre des propriétés inédites qui pourront être ajustées selon la nature de l'application envisagée.

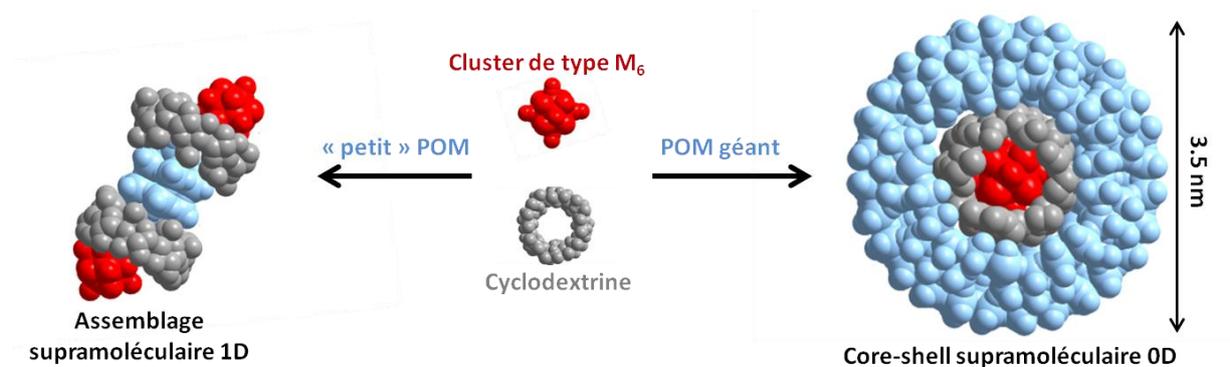


Afin d'élaborer des assemblages Cluster-POM, nous étudions principalement trois approches (figure ci-dessus) :

- 1) L'approche supramoléculaire. Cette approche consiste à utiliser des macrocycles organiques (cyclodextrines, cucurbituriles...) comme agents connecteurs entre les POMs et les clusters.
- 2) L'élaboration de systèmes de type-invité stabilisés par des interactions électrostatiques.
- 3) L'approche covalente impliquant la formation de réseaux étendus de coordination (type Metal-Organic Framework).

Avant d'élaborer des dispositifs photo-actifs sophistiqués, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes (interactions supramoléculaires, auto-assemblage...) qui régissent la formation des édifices Cluster-POM. Pour ce faire, nous utilisons principalement la spectroscopie RMN (études en solution) et la diffraction des rayons X

sur monocristal. Ces analyses permettront *a posteriori* un meilleur contrôle de la synthèse des assemblages Cluster-POM. Actuellement, nous développons surtout l'approche supramoléculaire *via* l'utilisation de cyclodextrines. Cette approche s'avère particulièrement efficace en raison du caractère « chaotrope » des POMs et des clusters octaédriques. La figure ci-dessous présente deux assemblages Cluster-POM obtenus à en utilisant la cyclodextrine comme connecteur.



Mon projet de recherche s'inscrit dans les thématiques développées par le laboratoire international associé CLUSPOM qui regroupe l'Institut Lavoisier de Versailles, l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 ; Université de Rennes 1), et le Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry de Novosibirsk (Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences).

Descriptif de mes activités de recherche antérieures

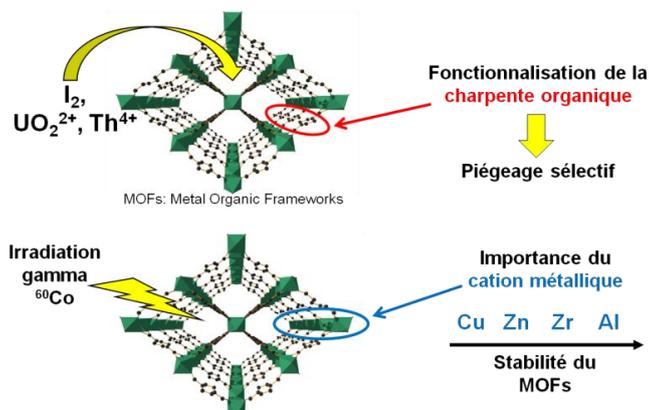
Activités de recherche menées durant mon doctorat

L'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur pour la production d'électricité pose évidemment la question de la prise en compte des radionucléides. Il convient alors de comprendre et de connaître les conditions de mobilité de ces radioéléments dans la géosphère afin d'appréhender et limiter les risques sanitaires. Par conséquent, il est nécessaire de maîtriser la chimie des radionucléides, notamment leurs réactivités avec les constituants majoritaires de l'environnement (l'eau, les acides humiques, la matière minérale...), et de développer des procédés pour éviter la dispersion des éléments radioactifs. Durant mes travaux de thèse, j'ai développé deux thématiques de recherche : (1) le piégeage de radionucléides dans des matériaux hybrides poreux, et (2) la cristalochimie des carboxylates d'actinides légers tétravalents.

1- Piégeage de radionucléides dans des matrices hybrides de type MOF

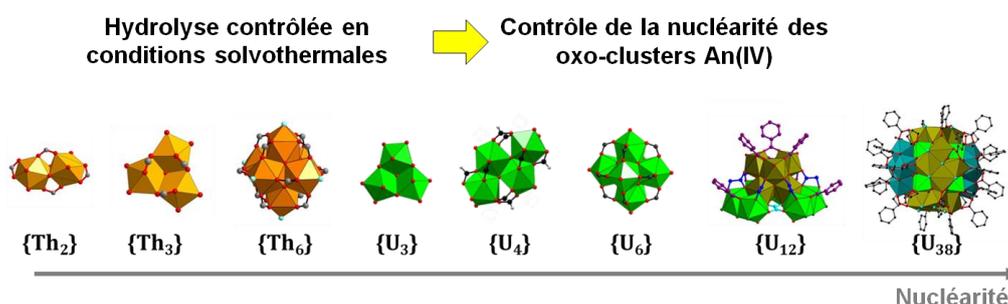
Une des études les plus représentatives de mon travail de thèse concerne le piégeage de l'iode moléculaire en solution par des MOF à base d'aluminium (*Chem. Commun.*, (2013), 49, 10320). Deux facteurs importants régissent la capture de l'iode : la taille des ouvertures de pores et la fonctionnalisation charpente hybride avec des groupements électro-donneurs (par exemple : $-NH_2$, OH) favorisant la formation de complexes à transferts de charge entre les groupements électro-donneurs et l'iode moléculaire. Les MOF fonctionnalisés présentent des capacités de piégeage largement supérieures aux matériaux poreux utilisés industriellement (matériaux zéolitiques dopés à l'argent). Les MOFs sont également avec le piégeage de cations radioactifs (Th^{4+} , UO_2^{2+}) en solution aqueuse. Dans le cas d'applications des MOF en milieux radiatifs (centrales nucléaires, usines de retraitement du combustible nucléaire), il est essentiel d'étudier la résistance des MOF sous rayonnements ionisants. Au travers d'une collaboration avec IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire), nous avons étudié l'impact des irradiations γ sur les MOFs. (source ^{60}Co ; doses allant de quelques kGy à 2MGy). Cette étude inique que les MOFs à base d'aluminium résistent mieux aux irradiations que les MOF construits à

partir de Zn, Cu ou Zr (**Chem. Commun.**, (2016), 52, 12502). Cette robustesse est probablement due à la faible section efficace de l'aluminium (2,5 barn par atome) comparée à celles des métaux de transition étudiés (> 5,3 barn par atome).



2- Chimie des carboxylates d'actinides légers tétravalents (U^{4+} et Th^{4+})

Durant mon doctorat, j'ai également étudié la réactivité des An^{4+} avec des ligands carboxylates aromatiques en condition solvothermale. Typiquement, je me suis focalisé sur l'impact de l'hydrolyse vis-à-vis de la condensation des An^{4+} en me basant sur la cristallisation de nouveaux carboxylates métalliques dans des solvants organiques (THF, DMF) contenant une quantité d'eau contrôlée. Via ce mode de synthèse, plus d'une vingtaine de nouveaux composés ont été synthétisés et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Ces résultats ont conduit à la publication de 8 articles. Durant mes travaux sur la cristallographie des carboxylates d' An^{4+} , j'ai souligné l'importance de trois paramètres régissant la condensation des An^{4+} : la température de réaction, le taux d'hydrolyse, et la nature du ligand. Ainsi en jouant sur ces paramètres, j'ai élaboré une grande variété d'oxo-clusters (dimères, trimères, tétramères, hexamères, dodécamères ou des espèces « géantes » contenant jusqu'à 38 centres métalliques) (voir figure ci-dessous). Un des résultats majeurs concerne sans doute la synthèse du motif inorganique $\{U_{38}\}$ qui est la plus grande espèce polynucléaire à base d' U^{4+} présente dans la littérature (**J. Am. Chem. Soc.**, (2013), 135, 15678). Via une combinaison de plusieurs techniques (XANES, EXAFS, SEM, DRX, IR, RMN), nous avons déterminé les mécanismes de formation des assemblages polynucléaires à base d'uranium tétravalent (**Chem.-Eur. J.**, (2015), 21, 16654).



Activités de recherche menées durant mon post-doctorat

Après mon doctorat, j'ai effectué un post-doctorat de 18 mois aux Etats-Unis dans le groupe du Prof. May Nyman. Ce groupe basé Oregon State University, est spécialisé dans l'étude des assemblages polynucléaires en solution. Les peroxy-clusters d'uranyle sont des assemblages constitués de bipyramides hexagonales (uranyles) liées les unes aux autres par des ponts hydroxydes ou par des groupements peroxydes. Ces espèces forment généralement des sphères creuses, elles sont notées U_n ou n représente le nombre de centres uranium formant la capsule. Typiquement, ces composés sont synthétisés en milieu basique (LiOH, NaOH...)

contenant des cations uranyles et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). En dépit de ce mode de synthèse apparemment simple, la synthèse de ces assemblages est très délicate.

Durant mon contrat post-doctoral, les processus de formation de plusieurs peroxy-clusters d'uranyle (figure ci-dessous) ont été élucidés à partir de l'analyse des solutions par de la diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering: SAXS) et de la spectroscopie Raman. Cette technique permet d'accéder à la taille, la morphologie des clusters en solution. Nous avons déterminé la spéciation des espèces uranium dans le système LiOH/UO₂²⁺/H₂O₂ (influence du pH et du temps de réaction), et proposer des mécanismes de formation des peroxy-clusters d'uranyle U₂₀, U₂₄ et U₂₈ (**Chem.-Eur. J.**, (2016), 22, 22, 14678-14687 ; figure ci-dessous). En utilisant le SAXS, il est également possible de remonter aux interactions entre les peroxy-clusters d'uranyle en solution (répulsion, agrégation) (**Chem. Commun.**, (2017), 53, 9550), ou bien d'observer la présence d'espèces de type *core-shell* comme la capsule U₂₄ renfermant un polycation Pb₈ ou Bi₆ (**Angew. Chem. Int. Ed.**, (2016), 55, 13480-13484).

