



**HAL**  
open science

## 'Des électrons localisés aux électrons délocalisés et réciproquement...'

Jacques Bonvoisin

### ► To cite this version:

Jacques Bonvoisin. 'Des électrons localisés aux électrons délocalisés et réciproquement...'. Chimie de coordination. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2003. <tel-01740780>

**HAL Id: tel-01740780**

**<https://hal.science/tel-01740780v1>**

Submitted on 22 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# Université Toulouse III - Paul Sabatier

U.F.R – P.C.A

Mémoire présenté en vue de l'obtention de l'

## HABILITATION à DIRIGER les RECHERCHES

par

**Jacques BONVOISIN**

*'Des électrons localisés aux électrons délocalisés  
et réciproquement...'*

Présenté le 27 novembre 2003, devant jury composé de :

Rapporteurs :

M. Claude Lapinte	Directeur de recherche CNRS, Rennes - UMR6509
M. Jean Roncali	Directeur de recherche CNRS, Angers - UMR6501
M. Patrick Bertrand	Professeur, Université Provence-Aix-Marseille - UPR9036

Examineurs :

M. Jean-Jacques Girerd	Professeur, Université Paris XI, LCI - UMR 8613
M. Alain Gleizes	Professeur, ENSIACET
M. Christian Joachim	Directeur de recherche CNRS, CEMES – UPR8011
M. Jean-Pierre Launay	Professeur, Université Paul Sabatier, CEMES – UPR8011

*Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales*

*CEMES/CNRS UPR 8011 - 29 rue Jeanne Marvig – BP 4347 – 31055 Toulouse Cedex 4*

*A mon frère...*

## SOMMAIRE

CURRICULUM VITAE .....	7
Parcours bibliographique .....	9
Introduction.....	13
I Préambule .....	15
I. 1 Arrivée au CEMES	16
I. 2 Activité en Electronique Moléculaire	18
II Systèmes organiques à valences mixtes (SOVM) .....	21
II. 1 Polyamines aromatiques	21
II. 2 Radicaux perchlorés	22
II. 3 Bis-Tétrathiafulvalène	25
III Interaction à longue distance - Approche magnétique .....	29
III. 1 Relation entre J et $V_{ab}$	29
III. 1. 1 Modèle PKS : deux sites - un électron	29
III. 1. 2 Modèle PKS : deux sites - deux électrons	34
III. 1. 3 Quid de la relation entre J et $V_{ab}$ ?	39
III. 2 Quels complexes envisager ?	41
III. 3 Quid du superéchange ?	42
III. 4 Interaction magnétique à longue distance	47
III. 5 Complexe Ruthénium-cyanamide	48
III. 6 Interférence quantique ?	55
III. 7 Collaboration Franco-Marocaine	56
IV Interaction à longue distance - Approche électrochimique.....	59
IV. 1 Voltammétrie ac	60
IV. 2 Expériences sur des systèmes saturés	64
IV. 3 Expériences sur des systèmes insaturés	66
Résultats et perspectives	68

V Molécule et fonction logique.....	75
Complexes à Valence mixte et porte CNOT	75
a) Système dissymétrique à 2 centres Ruthénium	77
b) Système tétranucléaire avec deux branches symétriques	78
c) Système tétranucléaire avec deux branches asymétriques	79
d) Equipement des molécules pour être étudiées sur une surface	79
e) Une seule molécule CNOT ?	80
VI Conclusion.....	83
Liste des publications et communications .....	85
Publications parues ou acceptées	85
Autres publications	88
Communications à des congrès	88
Conférences invitées	88
Communications orales	88
Affiches	89
Participation à des congrès	91
Participation à des réseaux	91
Encadrement .....	92
Maîtrise & ERASMUS	92
DEA	92
Doctorat de l'Université Paul Sabatier	93
Thèse d'Etat	93
Enseignement .....	94
Autres activités.....	95
Diffusion de l'information scientifique - Préparation de congrès	95
Participation à des jurys de thèse	95
Activités d'animation et d'administration de la recherche	95
Publications choisies.....	97





## **CURRICULUM VITAE**

Jacques BONVOISIN

Né le 21 mars 1961 à Malakoff (92)

Nationalité: Française

Divorcé - 2 enfants

Adresse Personnelle: 14 bd monplaisir

31400 Toulouse

Tél. : 05 61 25 21 99

Adresse Professionnelle: CEMES/CNRS – Groupe GNS

29 rue Jeanne Marvig - BP 4347

31055 Toulouse Cedex 4

tél. : 05 62 25 78 52

fax : 05 62 25 79 99

mél: [jbonvoisin@cemes.fr](mailto:jbonvoisin@cemes.fr)

URL : <http://www.cemes.fr/Personnel/bonvoisin.html>

### *Etudes*

- Secondaires: Lycée Descartes à Anthony (92)
- Université Paris XI Orsay 1979-1984
- Université Paris VI Jussieu 1984-1985

### *Diplômes*

- Baccalauréat série D, Paris 1979
- Maîtrise de Chimie-Physique Orsay 1984
- Diplôme d'Etudes Approfondies Jussieu 1985
- Thèse de Doctorat Orsay 1989

### *Emploi*

- Chargé de Recherche 2 - C.N.R.S. - 1989 (N<sup>o</sup> Agent = 197173)
- Chargé de Recherche 1 - C.N.R.S. - 1993

### *Mobilité géographique*

- Stage pré-doctoral au Gray Freshwater Biological Institute de l'Université de Minneapolis (Minnesota, U.S.A.) dans le Laboratoire du Prof. E.P. Day Septembre 1986-Décembre 1987.



## PARCOURS BIBLIOGRAPHIQUE

### *Ordre thématique*

#### Gray Freshwater Biological Institute, Minneapolis, USA

1. E. P. Day, J. Peterson, J. Bonvoisin, I. Moura & J. J. G. Moura. *J. Biol. Chem.* **1988** 263, 3684-3689.
2. E. P. Day, J. Peterson, J. Bonvoisin, L. J. Young, J. O. Wilkerson & L. M. Siegel. *Biochemistry* **1988** 27, 2126-2132.
3. E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. Bonvoisin, R. H. Sands & L. Que Jr. *J. Biol. Chem.* **1988** 263, 15561-15567.

#### Labo de Chimie Inorganique (U.R.A. 420) Orsay

4. K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss & J. Heinze. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986** 25, 1030-1031.
5. K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S.E. Vitols & J.-J. Girerd. *J. Am. Chem. Soc.* **1988** 110, 7398-7411.
6. M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, J. Bonvoisin, J.-J. Girerd, C. Boucly-Goester & P. Boucly. *Inorg. Chem.* **1989** 28, 3533-3538.
7. U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, J. Bonvoisin & J.-J. Girerd. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989** 10, 633-636.
8. R. Hotzelmann, K. Wieghardt, U. Flörke, H. J. Haupt, D.C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin & J.-J. Girerd. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 1681-1696.
9. J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd & J.-L. Zimmermann. *Biophys. J.* **1992** 61, 1076-1086.

#### CEMES, Toulouse, groupe MRXC

10. J. Bonvoisin, J. Galy & J.-C. Trombe. *J. Solid State Chem.* **1993** 107, 171-178
11. A.-M. Lafront, J.-C. Trombe & J. Bonvoisin *Inorg. Chim. Acta.* **1995** 238, 15-22.
12. A.-M. Lafront, J. Bonvoisin, J.-C. Trombe. *J. Solid State Chem.* **1996** 122, 130-138.
13. J.-C. Trombe., A.-M. Lafront & J. Bonvoisin. *Inorg. Chim. Acta.* **1997** 262, 47-51.

14. F. Mila, P. Millet & J. Bonvoisin. *Phys. Rev. B* **1996** 11925-11928
15. P. Millet, C. Satto, J. Bonvoisin, B. Normand, K. Penc, M. Albrecht & F. Mila. *Phys. Rev. B* **1998** 57, 5005-5008.

### **CEMES, Toulouse, groupe EM**

16. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer & F. Carl De Schryver. *J. Phys. Chem.* **1994** 98, 5052-5057.
17. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer & F. Carl De Schryver. *J. Phys. Chem.* **1996** 100, 17079-17082.
18. K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dives & D. Dehareng. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995** 117, 9995-10002
19. K. Pokhodnia, P. Cassoux, J. Bonvoisin, A. Mlayah, L. Brossard, S. Frenzel & K. Müllen. *J. Phys. Chem. B* **1997** 101, 3665-3670
20. P. Cassoux, C.J. Bowlas, K. Lahlil, A. Moradpour, J. Bonvoisin & J.-P. Launay. *Acta Physica Polonica A* **1995** 87, 4-5, 743-748
21. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira & J. Veciana *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** 33, 2106-2109.
22. J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Adv. Mater.* **1996** 8, 748
23. J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Synth. Met.* **1997** 85, 1651-1654.
24. J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin & J.-P. Launay, J. Veciana. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997** 306, 125-132.
25. C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **2001** 1, 240-250
26. P.G. Lacroix, I. Malfant, C. Payraastre, J.G. Wolf, J. Bonvoisin & K. Nakatani. *Chem. Mater.* **1998** 10, 1135-1140.

27. E. Sondaz, A. Gourdon, J.-P. Launay & J. Bonvoisin. *Inorg. Chim. Acta* **2001** 316, 79-88
28. E. Sondaz, J. Jaud, J.-P. Launay & J. Bonvoisin. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** 8, 1924-1927
29. L. Dudd, M. Hart, D. Ring, E. Sondaz, J. Bonvoisin & Y. Coppel. *Inorg. Chem. Comm.* **2003** 6, 1400-1405
  
30. M. Daoudi, N. Ben Larbi, D. Benjelloun, A. Kerbal, J.-P. Launay, J. Bonvoisin, J. Jaud, M. Mimouni & T. Ben-Hadda. *Molecules* **2002** 7, 690-696
31. M. Daoudi, N. Ben Larbi, D. Benjelloun, A. Kerbal, J.-P. Launay, J. Bonvoisin, J. Jaud, M. Mimouni & T. Ben-Hadda. *Molecules* **2003** 8, 269-274
  
32. C. Hortholary, F. Minc, C. Coudret, J. Bonvoisin & J.-P. Launay *Chem. Comm.* **2002** 1932-1933



## **INTRODUCTION**

Ce manuscrit condense une partie importante de ma vie, scientifique, j'entends. Il ne s'est pas fait aisément, la maturation a été assez longue. La décision prise, la rédaction fut assez rapide. C'est en rédigeant ces lignes après avoir écrit le corps du texte que je me suis rendu compte qu'il y avait des motivations constantes et un fil directeur clair dans ce travail... Plutôt que de vous le laisser découvrir, je vais vous en donner les clés. Mon souci constant a été de fabriquer des molécules non pas seulement pour la beauté de la chose, mais plutôt dans un but défini, précis, - soit pour modéliser et/ou reproduire et comprendre des mécanismes empruntés par la nature (par exemple le rôle du cluster au manganèse dans le processus de dégagement d'oxygènes des plantes) – soit pour répondre à des problèmes fondamentaux importants en biologie ou en physique (par exemple comment se fait le transfert d'électron sur de longues distances ? y a t'il une limite à l'interaction ? comment l'électron perturbe la molécule sur son passage ?) – soit encore pour générer des systèmes nouveaux avec des fonctions spécifiques susceptibles de changer un jour la face du monde (fils, interrupteurs, diodes, transistors moléculaires ou encore des composants logiques moléculaires). Autrement dit, pour moi, la fonction ou la finalité est primordiale, et cette finalité doit forcément être importante, *ie* répondre à un objectif ambitieux. Cet objectif peut ne jamais être atteint, mais il doit exister...

Une caractéristique de ce travail est l'aspect caractérisation et études des propriétés physiques des molécules fabriquées. Il est indéniable que l'accent est plutôt mis sur cet aspect de la chimie plutôt que sur l'aspect synthèse proprement dite. Cela correspond à une question de goût, mais je dois dire que je prends de plus en plus de plaisir à me mettre à la paillasse...

Le titre du manuscrit peut étonner mais il correspond en partie au trajet parcouru durant mon activité scientifique. En effet, j'ai commencé mon parcours en thèse sur des complexes de manganèse où les propriétés émanaient d'électrons localisés, puis je me suis intéressé aux systèmes à valences mixtes où les électrons étaient délocalisés en partie sur la molécule, enfin je reviens maintenant à des systèmes possédant des électrons localisés...

Le présent document tente d'illustrer cette conception et cette démarche tout au long de mes expériences de recherche et de mes projets à venir.

La première partie retrace mon activité pendant ma thèse et mes premières années au CEMES. Puis dans une seconde partie, apparaissent mes premiers travaux dans le groupe Electronique Moléculaire : l'étude de systèmes organiques à valences mixtes. La troisième partie est consacrée à mes préoccupations actuelles sur la synthèse de systèmes magnétiques susceptibles de véhiculer une interaction sur de longues distances. Elle est suivie d'une

quatrième partie évoquant une autre alternative sur ce même problème et qui concerne une technique électrochimique, la voltammétrie ac sur des molécules greffées à des électrodes. Enfin la cinquième et dernière partie concerne un projet fabrication de molécule susceptible de présenter une fonction logique.

## **I PREAMBULE**

C'est sur les bancs de la faculté, déjà en DEUG, ensuite en Licence puis en Maîtrise que j'ai commencé à aimer cette matière qui allait remplir plus tard une partie de ma vie... scientifique.

Grâce à un professeur, aujourd'hui malheureusement absent, qui avait un don certain de communication, je me suis laissé bercer comme beaucoup d'autres et finalement happer par l'envie de continuer dans cette branche de la chimie qui laissait transparaître tant de mystères et tant de choses intéressantes à faire... Ce professeur, beaucoup l'auront reconnu, il s'agit de feu le professeur Olivier Kahn qui savait, comme peu savent le faire, captiver tout un auditoire.

Je me rappelle encore ces cours de Chimie Inorganique où pour illustrer les deux contributions à l'interaction d'échange, il utilisait allègrement l'image de deux gladiateurs combattant dans l'arène... ou plus tardivement lors de congrès, il expliquait qu'il puisait l'inspiration pour ses molécules en regardant le collier de sa femme... Cet homme a été pour moi, et pour d'autres qui ont d'ailleurs essaimé un peu partout en France (ils se reconnaîtront...), une source d'inspiration et un modèle. C'est donc à la suite de ses cours que j'ai eu envie de poursuivre mes études dans le domaine de la chimie Inorganique. Un aspect des cours qui m'avait particulièrement séduit était celui traitant des métaux de transition dans les processus biologiques. Après une entrevue avec Olivier Kahn pour lui faire part de mon enthousiasme, je fus dirigé vers un de ces acolytes qui proposait alors un sujet dans ce domaine, il allait devenir mon mentor... C'est ainsi qu'en 1984, je commençai mes activités de recherche en DEA avec le Pr. Jean-Jacques Girerd dans l'ex-laboratoire de Spectrochimie des Eléments de Transition rebaptisé depuis Laboratoire de Chimie Inorganique. Le sujet concernait la chimie biomimétique, il s'agissait de modéliser le site de dégagement d'Oxygène des plantes (OEC). Le titre exact était 'Synthèse et étude de complexes binucléaires du Manganèse II'

Ce stage de DEA a ensuite débouché sur une thèse intitulée 'Etude expérimentale et théorique de l'interaction d'échange dans des complexes polynucléaires de Fer et de Manganèse d'origine biologique ou synthétique.'

Comme le laisse entendre ce titre, il y avait deux parties distinctes dans ce travail, une partie biologique effectuée dans un Laboratoire de biophysique aux U.S.A. au Gray Freshwater Biological Institute à l'Université de Minneapolis (Minnesota) et une partie chimique effectuée dans le Laboratoire d'Orsay.

La partie biologique a consisté en l'étude de l'aimantation à saturation de diverses métallo protéines en solution à l'aide d'un susceptomètre à SQUID. Ce travail a été accompli sous la

responsabilité du Professeur E.P. Day dans l'équipe du Pr. E. Munck. Ces mesures étant très délicates de par la faiblesse du signal à détecter, nous avons dû développer une méthodologie permettant d'obtenir des données fiables et reproductibles. Grâce à cela, nous avons pu déterminer et/ou clarifier les états de spin des centres métalliques contenus dans les sites actifs des métallo protéines étudiées (1,2,3)<sup>1</sup>.

En ce qui concerne la partie chimique, une partie a été consacrée à l'étude magnétique de complexes homo et hétérodinucléaires de métaux de transition reliés entre eux par des pont  $\mu$ -oxo, bis  $\mu$ -carboxylato (4) ou trois ponts oxo (5). Ces complexes ont tous été synthétisés par l'équipe du Professeur K. Wieghardt en Allemagne (Université de Bochum). Ces études ont permis entre autre de mettre en évidence l'importance des interactions croisées entre orbitales magnétiques et par la même de rationaliser les propriétés magnétiques de ce type de complexe. Cette théorie a permis de progresser dans la compréhension de l'interaction d'échange entre deux centres métalliques reliés par ce type de pont (pont très fréquemment rencontré dans les sites actifs de systèmes biologiques) (7,8). En outre, une étude de susceptibilité magnétique et RPE sur un complexe de Porphyrine de manganèse a mis en évidence la présence d'un complexe à valence mixte Mn(III)Mn(IV) avec un pont bis  $\mu$ -oxo (6)

Une autre partie de ce travail de thèse a porté sur l'étude RPE du site de dégagement d'oxygène des plantes (9). Cette étude théorique à partir du signal expérimental a permis de préciser la nucléarité du cluster au manganèse, au cœur du site actif, encore controversée et non encore élucidée.

## **I. 1 Arrivée au CEMES**

A mon arrivée au CEMES à Toulouse (octobre 1989), ma tâche consista à développer les études physiques et en particulier magnétiques des matériaux provenant du groupe de chimistes dans lequel je rentrais (groupe Matériaux, Rayons-X et Cristallographie : MRXC). Cette tâche n'allait pas sans l'obtention d'un appareil de mesures magnétiques que le laboratoire allait acquérir dès le premier trimestre 1991. Une partie importante de mon temps fut alors dédiée à la mise au point et l'automatisation de cet appareil. Il devint opérationnel au second semestre 1992.

Parallèlement à cette activité, je me suis efforcé d'utiliser mes compétences dans le domaine du magnétisme moléculaire pour essayer d'obtenir des matériaux susceptibles de présenter des propriétés magnétiques intéressantes. Pour cela, j'ai développé deux thèmes de recherche, l'un

---

<sup>1</sup> Les numéros entre parenthèses qui vont suivre font référence aux publications listées par ordre thématique situées en page 9 dans la rubrique Parcours bibliographique.

empruntant à la chimie du solide, l'autre empruntant à la chimie moléculaire mais convergeant vers une même finalité, l'obtention de composés ferromagnétiques. Ce sujet monopolise encore beaucoup d'attention dans la communauté scientifique, car les matériaux possédant ces propriétés pourraient présenter de nouvelles applications grâce à leurs spécificités (solubilité dans des solvants organiques, transparence optique, faible densité,...).

Pour obtenir des aimants moléculaires, *ie* des matériaux présentant une aimantation rémanente en dessous d'une certaine température critique, plusieurs stratégies sont possibles.

L'une d'entre elles consiste à relier entre eux des centres paramagnétiques qui possèdent des moments de spin différents, de façon à avoir une résultante des moments magnétiques non nulle, ce que l'on appelle aussi le ferrimagnétisme. Dans ce cas, le problème est de trouver le pont adéquat, donnant une très forte interaction magnétique entre les deux centres paramagnétiques.

En collaboration avec Jean-Christian Trombe, nous nous sommes lancés dans l'étude des sélénites et disélénites de métaux de transition (10,12). En effet, il a été montré que les ions  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$  pouvaient être de bons médiateurs d'interaction magnétique entre deux ions de métaux de transition, notamment le cuivre. Cet effet de médiation pourrait être relié au doublet électronique libre porté par l'atome de sélénium. Nous nous sommes donnés comme objectif d'utiliser cet anion pour relier des centres paramagnétiques différents afin d'obtenir des systèmes bimétalliques  $\text{M}_{1/2}\text{M}'_{1/2}\text{Se}_2\text{O}_5$ .

Une série de composés bimétalliques appartenant à la famille  $\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ , où M peut être successivement Mn, Co, Ni, Cu, et Zn, a pu être obtenue. Ces composés se présentent sous forme de feuillets constitués d'atomes de cuivre et d'ions hydrogènesélénite; ils sont reliés par des entités  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ , l'atome de chlore occupe les deux positions apicales des octaèdres du cuivre et les positions cis par rapport au métal M. L'évolution du produit (susceptibilité magnétique•température) en fonction de la température, dans la région haute température, indique que les centres métalliques sont en interaction magnétique très faible. Néanmoins, pour toute la série, une remontée brutale du moment effectif apparaît en dessous de 20K. Des mesures d'aimantation à basse température (10K) indiquent l'apparition d'un phénomène de canting ou ferromagnétisme faible (11). Ce phénomène a pu être observé à nouveau dans un composé de formule  $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}] \cdot \text{NH}_4^+$  (13)

Poursuivant nos investigations sur le ligand  $\text{HSeO}_3^-$  ou  $\text{Se}_2\text{O}_5^{2-}$ , de nouvelles phases du type  $\text{M}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$  avec M=Fe(III) et Cr(III) ont alors pu être obtenues. Alors que ces deux

composés cristallisent dans le même groupe d'espace  $P2_1/n$  et que les dimensions des mailles sont très proches, seul le composé  $\text{Fe(III)}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$  présente une transition vers un ordre antiferromagnétique à longue distance (12).

Dans un tout autre état d'esprit, mais s'intéressant toujours aux propriétés magnétiques inusuelles, une collaboration avec des physiciens du solide sur les matériaux possédant un "gap" de spin a pu être nouée. Cette activité regroupait des chimistes du solide du laboratoire pour la partie synthèse, moi-même pour l'aspect caractérisation magnétique et le laboratoire de l'IRSAMC pour la partie interprétation du phénomène. Au cours de cette collaboration, plusieurs matériaux du type  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  ont pu être entièrement caractérisés (14,15).

## I. 2 Activité en Electronique Moléculaire

Comme on peut le voir en préambule, avant mon arrivée à Toulouse, j'ai principalement utilisé le magnétisme et la RPE comme outils de caractérisation. En septembre 1992, j'ai intégré le groupe Électronique Moléculaire (EM), groupe refondé depuis janvier 2003 et appelé désormais groupe NanoSciences (GNS).

Une partie importante de l'activité du GNS est dévolue à l'étude du transfert électronique (TE). Il est en effet capital de construire des molécules permettant un TE intramoléculaire entre deux sites rédox liés par un pont et d'établir des règles conduisant à la prédiction de la propagation électronique à travers ce pont. Etape cruciale si l'on veut ensuite connecter des molécules 'actives' entre deux plots pour en faire des composants comme des interrupteurs, diodes, transistors, etc.... La mesure de la transition intervalence (TI) dans les systèmes à valences mixtes est un bon moyen pour avoir accès au couplage électronique (CE)  $V_{ab}$  entre ces deux sites rédox.. La relation entre ces deux paramètres a été donnée par Hush en utilisant un modèle à deux états par une évaluation du moment de transition dans une approche du type Mulliken entre un donneur et un accepteur (N. Hush, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 64, 135) :

$$V_{ab} = \frac{2,05 \times 10^{-2} \sqrt{\bar{\nu} \Delta \bar{\nu}_{1/2} \epsilon_{\max}}}{R_{MM}}$$

$V_{ab}$  est obtenu en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\max}$  est le coefficient d'extinction molaire au maximum de TI,  $\bar{\nu}$  est l'énergie au maximum de TI,  $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$  est la largeur à mi-hauteur de TI et  $R_{MM}$  est la distance métal-métal à travers l'espace. Cette relation appliquée au départ pour des systèmes classe II<sup>2</sup>, ie

---

<sup>2</sup> Nous reviendrons plus tard (cf § III.1.1) sur cette notion de classe de systèmes à valence mixte.

faiblement couplés, s'est trouvée être applicable et généralisable à des systèmes plus fortement couplés (C. Creutz, M.D. Newton, N. Sutin, *J. Photochem. Biol. A : Chem.* **1994**, 82, 47). Nous verrons plus loin que cette distance  $R_{MM}$  peut quelque fois être difficile à estimer avec précision; en effet, elle correspond à la distance effective entre les barycentres des nuages électroniques ou des charges portés par le donneur et l'accepteur. Elle est souvent prise comme étant la séparation à travers l'espace entre le donneur et l'accepteur grâce aux données RX dans le meilleur des cas ou au travers de modélisation moléculaire. Mais des effets de polarisation ou de délocalisation peuvent introduire des différences notables entre ces deux distances. Ce point sera abordé dans le cas des systèmes organiques à valences mixtes.

Un paramètre très important est la dépendance de CE en fonction de la distance entre les sites rédox. Beaucoup d'études ont été réalisées sur des complexes dinucléaires de Ruthénium à valences mixtes (Figure 1). Elles montrent une dépendance exponentielle de  $V_{ab}$  en fonction de R :

$$V_{ab} = V_{ab}^0 e^{(-\gamma R)}$$

avec R la distance entre les centres rédox et  $\gamma$  le paramètre de décroissance.

*Il est important de noter sur cette figure que, malgré la diversité des structures étudiées, la variation de la pente de décroissance est curieusement faible ; entre  $-0.07$  et  $-0.10 \text{ \AA}^{-1}$  !*

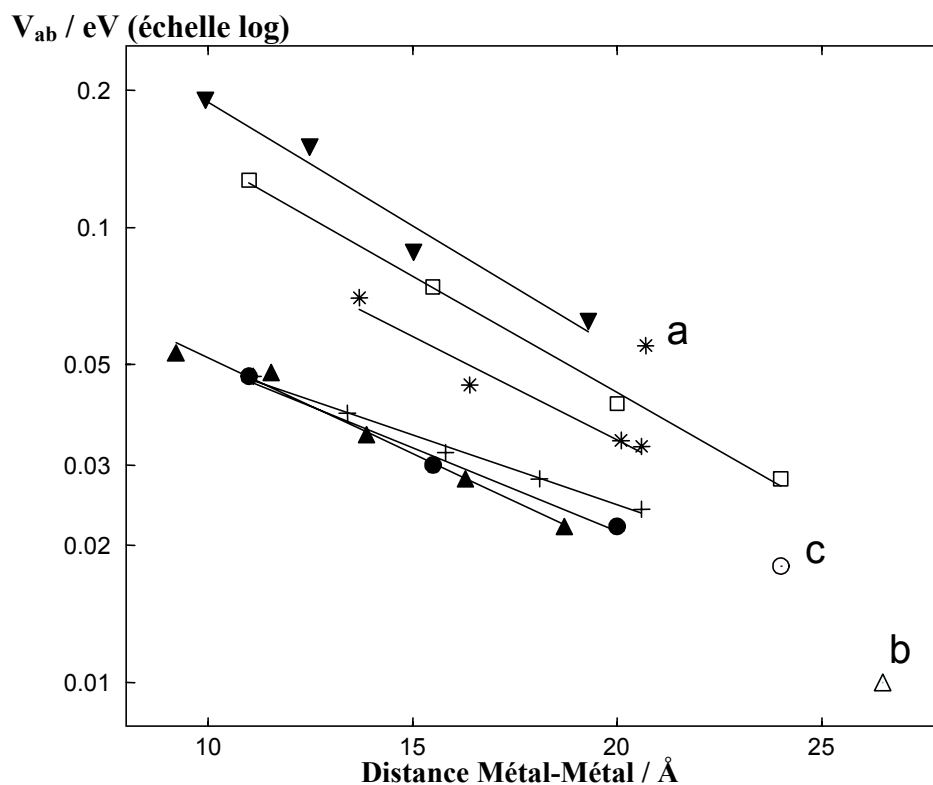


Figure 1: Loi de décroissance du couplage  $V_{ab}$  en fonction de la distance pour des composés appartenant à différentes séries.  $V_{ab}/\text{eV}$  (sur une échelle logarithmique) est tracé en fonction de la distance métal-métal (en Å) à travers l'espace. (J.-P. Launay, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 386)

Parallèlement, peu d'études sont menées sur des systèmes purement organiques. Nous allons montrer dans la partie II qu'ils présentent pourtant le même phénomène d'intervalence et qu'ils peuvent être traités de la même façon.

## II SYSTEMES ORGANIQUES A VALENCES MIXTES (SOVM)

### II. 1 Polyamines aromatiques

Le premier système purement organique que nous avons étudié est un composé renfermant plusieurs sites rédox du type polyamine aromatique (collaboration avec M. Van der Auweraer, Leuven, Belgique).

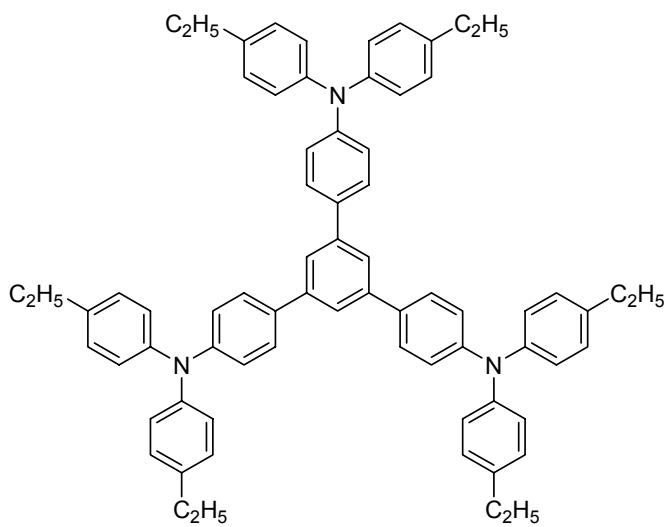


Schéma de la molécule pEFTP

L'étude par spectroscopie UV-Visible-proche Infra-Rouge des espèces formées au cours d'une réaction d'oxydation électrochimique montre très clairement l'apparition d'une TI très large centrée sur  $\lambda = 1350\text{nm}$  ( $\epsilon = 600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) (16).

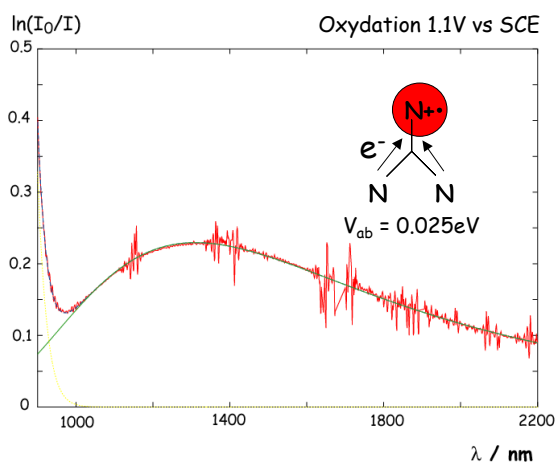


Figure 2 : Spectre UV-Visible proche IR observé pour l'espèce mono-oxydée de pEFTP.

Ce résultat est déjà intéressant en soi, car il montre l'existence de TI dans des systèmes purement organiques, illustration rare si l'on en croit la littérature.

Nous avons cherché à voir s'il était possible de moduler le CE entre sites rédox en modifiant un bras sur le phényle central (17). Ceci nous a permis de valider *a posteriori* le modèle à trois centres utilisé dans l'étude précédente (16) et de déterminer quantitativement l'effet de l'intercalation d'un espaceur phénylène supplémentaire entre deux sites rédox.

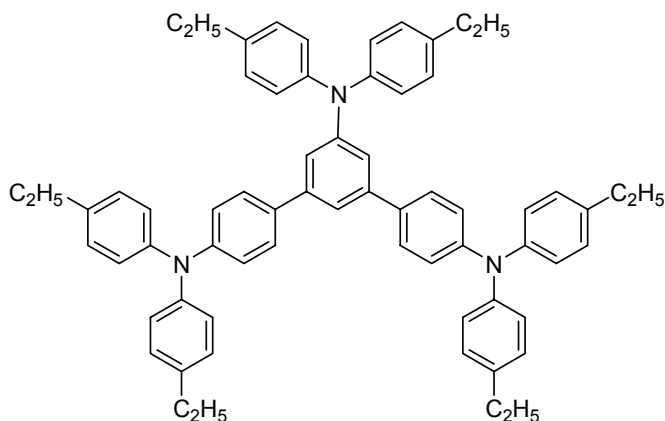


Schéma de la molécule p-FADP

## II. 2 Radicaux perchlorés

Ces systèmes organiques présentent en outre l'avantage de donner des informations supplémentaires sur l'aspect dynamique du processus de transfert d'électron. En effet, l'étude par RPE des dérivés partiellement réduits de polyradicaux halogénés (collaboration avec J. Veciana, Barcelone, Espagne) nous a permis de mesurer la barrière d'activation thermique associée au processus de transfert d'électron (21,25).

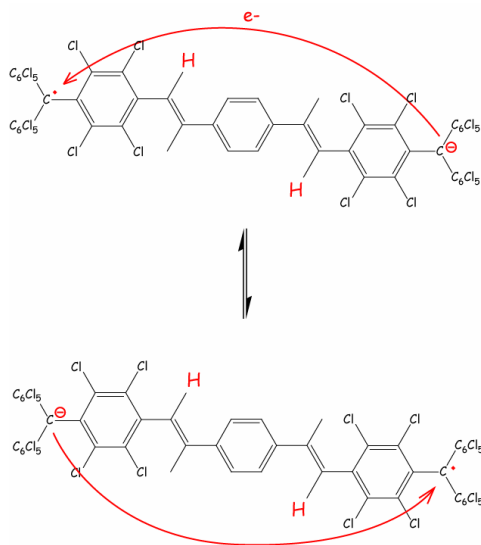


Schéma montrant le transfert d'électron du monoanion vers le radical.

La réduction électrochimique de ce diradical permet de former le monoanion. Ce dernier présente une TI dans le domaine proche infrarouge (1400nm).

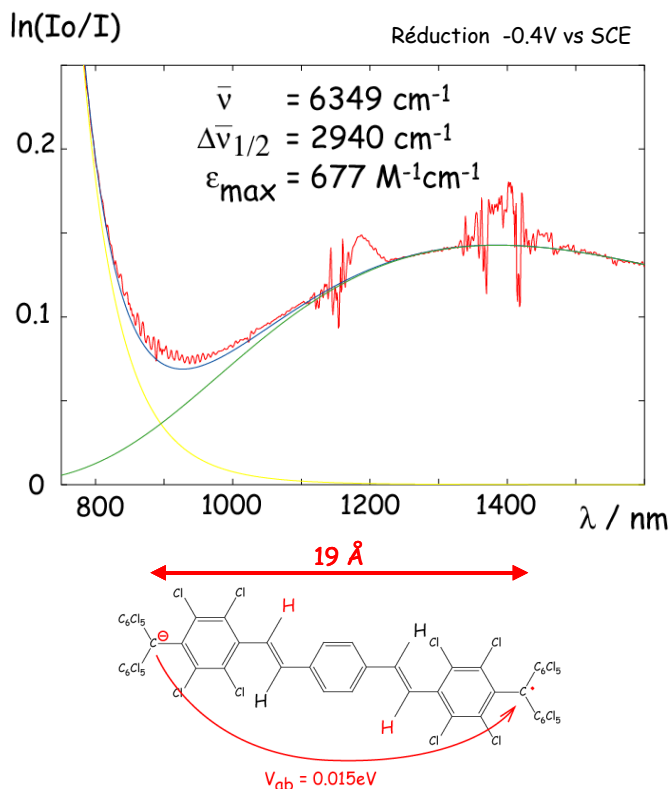


Figure 3: Spectre UV-Visible-proche IR du monoanion.

Son spectre RPE évolue en fonction de la température pour passer d'un système délocalisé à température ambiante (l'électron partage son temps sur les deux stilbènes) à un système localisé autour de 200K (l'électron est piégé sur un stilbène).

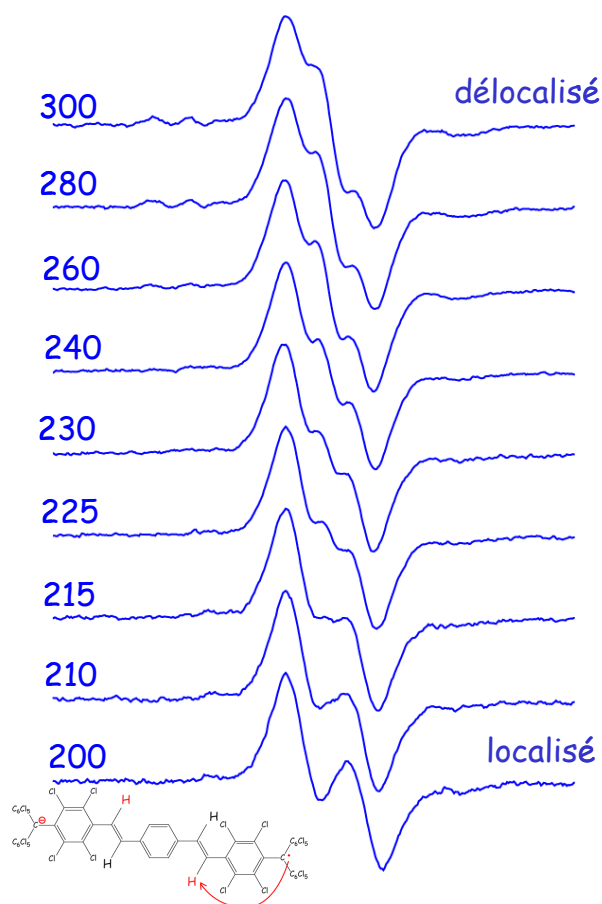
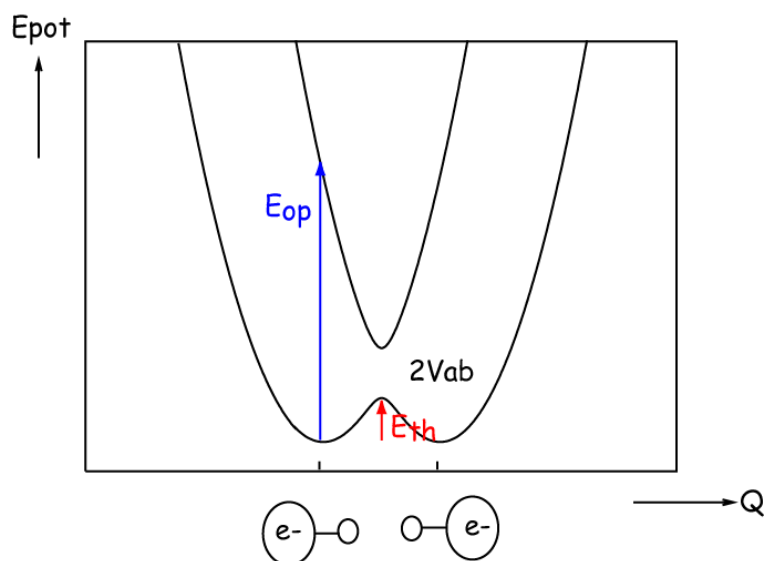


Figure 4: Evolution des spectres RPE en fonction de la température (200-300K) en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour l'espèce monoréduite.

Les constantes de vitesse du transfert électronique ont pu être extraites pour chaque température, et de là, l'énergie d'activation du processus de saut de l'électron *i.e.* l'énergie thermique. Ceci en fait un des rares exemples où l'on peut observer à la fois l'énergie optique  $E_{\text{op}}$  et thermique  $E_{\text{th}}$ .



Courbe de Marcus montrant le processus de transfert d'électron optiquement activé ( $E_{op}$ ) et thermiquement activé ( $E_{th}$ )

Dans la même série, l'étude en réduction d'un triradical a montré la richesse des effets possibles dans un système de symétrie ternaire. La réduction monoélectronique génère en effet une espèce où coexistent deux effets : le transfert électronique entre le site réduit et les sites non réduits, et le couplage magnétique (ici ferromagnétique) entre les sites radicalaires restants. Ce comportement est potentiellement intéressant pour la mise au point de molécules à haut spin, voire d'aimants moléculaires (22-24).

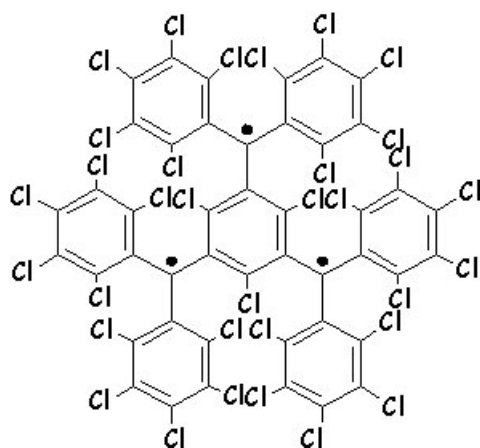


Schéma du triradical de symétrie ternaire.

## II. 3 Bis-Tétrathiafulvalène

Nous avons découvert un autre type de système organique à valence mixte emprunté à la chimie des tétrathiafulvalènes (TTF) (Collaboration avec A. Moradpour, Orsay, P. Cassoux, Toulouse

et G. Dive, Liège, Belgique).

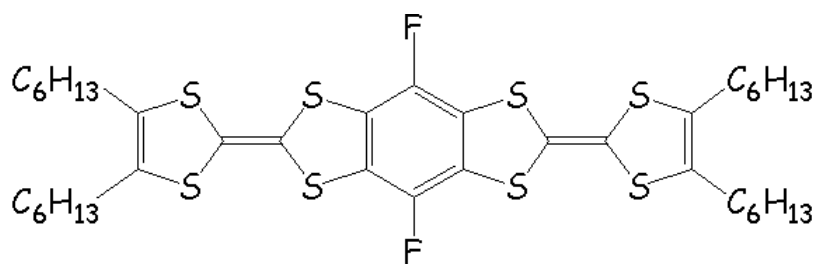


Schéma d'un bis-TTF

L'oxydation monoélectronique a fait apparaître une TI comme prévu.

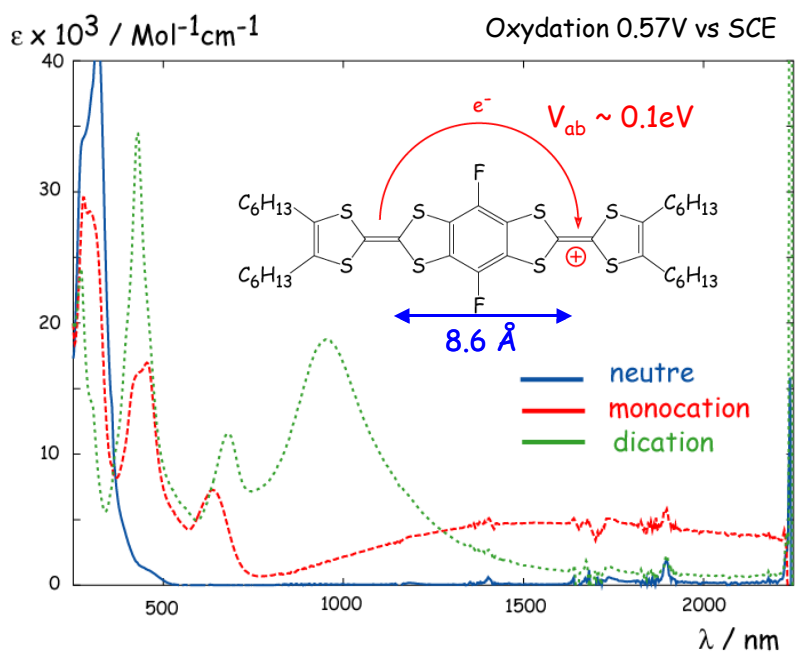


Figure 5 : Spectre UV-Visible-proche IR du bis-TTF dans sa forme neutre, mono-cationique et di-cationique.

Ces systèmes étant en première approximation rigides, une étude théorique au niveau ab-initio avec optimisation de géométrie a pu être effectuée, sans être gêné par des changements importants de conformation. Cette étude a permis de mettre en évidence la brisure de symétrie qui se produit lorsqu'on enlève un électron à la structure initialement symétrique (18).

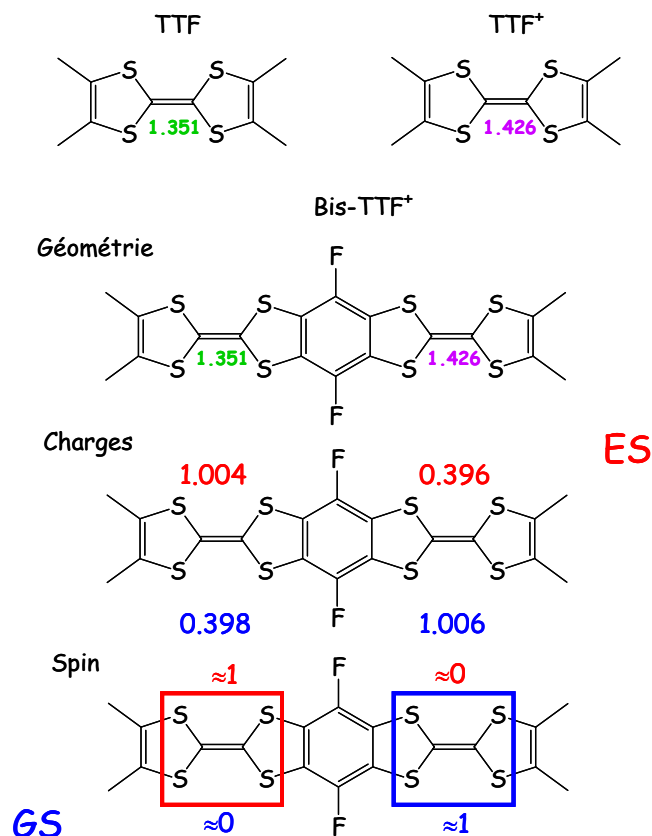
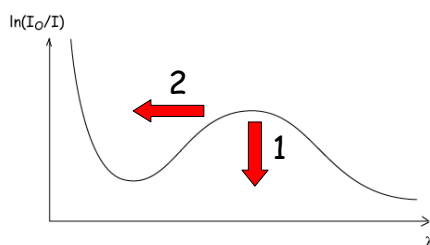


Figure 6 : Résultat sous forme schématique du calcul montrant la brisure de symétrie lors de la monoxydation d'un bis-TTF et de l'inversion de la densité de spin et de charge entre l'état fondamental en bleu (GS) et l'état excité en rouge (ES) pour l'état VM.

Des études complémentaires de spectroscopie IR, Raman et RPE ont définitivement mis en évidence ce phénomène de brisure de symétrie (19-20).

L'étude sur les systèmes organique à valence mixte s'est révélée être riche d'enseignements ; en particulier, cela a montré que les résultats obtenus sur des composés empruntés à la chimie inorganique pouvaient être élargis à des systèmes purement organiques où les sites rédox ne sont plus cette fois des centres métalliques comme le Ruthénium, mais de simples atomes d'azote (p-EFTP) ou de carbone (diradical et TTF). *L'étude RPE sur l'espèce monocarbanion a permis d'extraire des informations précieuses sur la dynamique du transfert d'électron, information quasiment inaccessible sur des systèmes à valences mixtes inorganiques.* Néanmoins, un problème typique rencontré dans les SOVM est la non-localisation de la charge ; celle-ci est en effet assez délocalisée sur les atomes voisins, ce qui rend difficile la mesure précise de la distance  $R_{MM}$  effective parcourue par l'électron lors du transfert de l'électron d'un site à un autre.

Nous nous proposons d'explorer d'autres systèmes et d'autres techniques pour sonder les limites du TE dans les systèmes organiques et inorganiques. Il y a en particulier un besoin de nouvelles techniques adaptées à l'étude de transfert à très longue distance ( $>30\text{\AA}$ , ce qui correspond à la taille de nouvelles molécules élaborées dans le groupe). En particulier, pour de telles molécules où la distance intersite est voisine de 25-30  $\text{\AA}$ , la TI perd beaucoup en intensité jusqu'à devenir indécélable, passant en dessous du seuil de détection des appareils utilisés. Cette hypochromie est en général accompagnée d'une hypsochromie rendant encore plus délicate la découverte de TI.



- 1 - Perte d'intensité = effet hypochrome
  - 2 - Déplacement vers faible  $\lambda$  = effet hypsochrome
- ➡ TIV masquée par LMCT, MLCT...

*Il convient donc de trouver une solution de remplacement pour étudier des molécules dont la distance entre les extrémités avoisine ou dépasse cette limite. Deux approches sont proposées dans les parties III et IV respectivement.*

### III INTERACTION A LONGUE DISTANCE - APPROCHE MAGNETIQUE

Une première approche est basée sur le principe que la communication électronique au sein d'une molécule peut aussi être accessible au travers de l'interaction magnétique sur des composés homovalents paramagnétiques. L'intérêt est de pouvoir repousser les limites ou contraintes expérimentales grâce au fait que de très faibles interactions magnétiques peuvent être mesurées par des techniques très sensibles (susceptibilité magnétique (SQUID) ou RPE).

Il ne fait aucun doute qu'interaction électronique  $V_{ab}$  et interaction magnétique  $J$  sont des grandeurs physiques corrélées ; citons pour s'en convaincre la phrase d'Hendrickson dans un de ses papiers: 'Thus, determining the magnitude of the magnetic exchange propagated by some extended bridging group is a means of gauging the viability of that bridging group for supporting electron exchange between the two transition-metal ions' (Felthouse, T. R., Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, p2646)

#### III. 1 Relation entre $J$ et $V_{ab}$

Avant d'introduire une quelconque relation entre  $J$  et  $V_{ab}$  nous avons besoin de partir du modèle PKS utilisé par Wong et Schatz (Wong, K.Y., Schatz P.N., *Prog. Inorg. Chem.*, **1981**, 28, 369) pour un système à deux sites,  $n$  électrons.

##### III. 1. 1 Modèle PKS : deux sites - un électron

Prenons un système symétrique constitué de deux centres rédox A et B équivalents. Attribuons-leur un degré d'oxydation formel M et N respectivement. Désignons  $H_{el}^A$  et  $H_{el}^B$ , les opérateurs hamiltoniens électroniques associés à ces deux unités et  $\Psi_M^A$  et  $\Psi_N^B$  les fonctions d'ondes correspondantes :

$$\begin{aligned} H_{el}^A \Psi_M^A &= E_M^A \Psi_M^A \\ H_{el}^B \Psi_N^B &= E_N^B \Psi_N^B \end{aligned} \quad (1)$$

Nous assumons pour le moment que tous les noyaux sont tenus fixes, donc que l'énergie cinétique nucléaire ( $T_n$ ) est zéro. S'il n'y a pas d'interaction ou couplage avec les sous-unités, l'équation de Schrödinger pour le système composite  $H_{el}^A + H_{el}^B$  s'écrit :

$$\begin{aligned} (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_M^A \Psi_N^B &\equiv (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_a \\ &= (E_M^A + E_N^B)\Psi_a \equiv E_a \Psi_a \end{aligned} \quad (2)$$

Supposons que B et A sont respectivement oxydable et réductible, nous pouvons donc anticiper un autre état du système :

$$\Psi_b = \Psi_{N'}^A \Psi_{M'}^B \quad (3)$$

où n électrons ont été transférés de B vers A ( $M'=N+n$ ,  $N'=M-n$ ) ; dans notre cas, n vaut 1. Considérons que  $\Psi_a$  et  $\Psi_b$  sont électroniquement dégénérés ( $E_a = E_b$ ) avec  $M' = M$ ,  $N' = N$ . Le complexe de Creutz et Taube est un exemple d'un tel système avec  $M = 3+$  et  $N = 2+$ . Assumons encore qu'il n'y a pas d'interaction entre les deux sous-unités, ie  $V_{ab} = 0$ . Les fonctions d'onde électroniques à l'ordre zéro sont alors :

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \Psi_M^A \Psi_N^B \\ \Psi_b &= \Psi_N^A \Psi_M^B \end{aligned} \quad (4)$$

Permettons maintenant le mouvement nucléaire et cherchons à associer les fonctions d'onde vibrationnelles à  $\Psi_a$  et  $\Psi_b$ . Ecrivons dans une première étape l'énergie potentielle comme un développement en série en fonction des coordonnées normales. Supposons qu'il y a juste un mode normal totalement symétrique associé à chaque sous-unité, désigné respectivement par  $Q_A$  et  $Q_B$ . L'énergie potentielle vibrationnelle de la sous-unité A avec l'état d'oxydation M peut s'écrire

$$E_M^A = E_M^0 + l_M^A Q_A + \frac{1}{2} k_M^A Q_A^2 \quad (5)$$

avec la même expression pour  $E_N^A$ ,  $E_M^B$  et  $E_N^B$ , où  $E_M^0 \equiv E_M^A(Q_A = 0) = E_M^B(Q_B = 0)$ .

L'équation (5) est une parabole de sphéricité  $k_M^A$ ; son minimum apparaît à  $(-l_M^A/k_M^A)$  avec la valeur  $E_M^0 - 1/2(l_M^A)^2/k_M^A$ . On définit le zéro en énergie par  $E_N^0 + E_M^0 = 0$  et on choisit arbitrairement le plus bas degré d'oxydation (N) comme le plus bas en énergie. On choisit les origines en posant  $Q_A$  et  $Q_B$  égaux à zéro aux minima de  $E_N^A$  et  $E_N^B$ , respectivement. Alors  $l_N^A = l_N^B = 0$ . En posant encore  $l_M^A = l_M^B = 1$ ,  $k_M^A = k_M^B \equiv k_M$  et  $k_N^A = k_N^B \equiv k_N$ , on obtient à partir de l'équation (5) :

$$\begin{aligned} E_a &= l Q_A + \frac{1}{2} k_M Q_A^2 + \frac{1}{2} k_N Q_B^2 \\ E_b &= l Q_B + \frac{1}{2} k_M Q_B^2 + \frac{1}{2} k_N Q_A^2 \end{aligned} \quad (6)$$

Introduisons de nouvelles coordonnées :

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B) \quad (7)$$

L'équation (6) devient :

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_- + \frac{1}{4}(k_N + k_M)Q_-^2 + \frac{1}{2}(k_M - k_N)Q_+Q_- + \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{4}(k_N + k_M)Q_+^2 \quad (8)$$

et  $E_b$  est obtenu si  $(-Q_-)$  est remplacé par  $Q_-$  dans l'équation (8). Si maintenant nous faisons l'approximation que  $k_M = k_N \equiv k$ , ie que les constantes de forces sont les mêmes dans les deux degrés d'oxydation, on obtient :

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2 \\ E_b &= \frac{-1}{\sqrt{2}}lQ_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}lQ_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Le produit  $Q_+Q_-$  ayant disparu, le problème est séparable par rapport à  $Q_+$  et  $Q_-$ . Dans l'espace  $Q_+$ ,  $E_a$  et  $E_b$  donnent des paraboles identiques avec des minima à  $Q_+ = (-l/k\sqrt{2})$ . On peut donc supprimer les termes en  $Q_+$ , au prix d'une translation en énergie. *La coordonnée cruciale est alors  $Q_-$ .* Après avoir défini les variables sans dimension suivantes :

$$\begin{aligned} q &\equiv 2\pi\sqrt{\frac{v_-}{h}}Q_- \\ \lambda &\equiv \frac{l}{\sqrt{8\pi^2 h v_-^3}} \end{aligned} \quad (10)$$

où  $v_- = (2\pi)^{-1}\sqrt{k}$  est la fréquence vibrationnelle fondamentale associée à la coordonnée normale  $Q_-$  (ou  $q$ ), l'équation (9) dans l'espace des  $q$  devient :

$$\begin{aligned} \frac{E_a}{h v_-} &= \lambda q + \frac{1}{2}q^2 \\ \frac{E_b}{h v_-} &= -\lambda q + \frac{1}{2}q^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Ou encore sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \lambda q + \frac{1}{2}q^2 & 0 \\ 0 & -\lambda q + \frac{1}{2}q^2 \end{bmatrix} \quad (12)$$

où  $\lambda$  est défini comme le paramètre de couplage vibronique (couplage électron-phonon) et  $q$  (ou  $Q_-$ ) comme le mode de respiration antisymétrique du système considéré.

Le système devient nettement plus intéressant lorsqu'on laisse les sous-unités interagir. Définissons le terme d'interaction comme suit :

$$V_{ij} = \langle \Psi_i | V^{AB} | \Psi_j \rangle, i, j = a, b \quad (13)$$

Pour le cas symétrique,  $V_{aa} = V_{bb}$ , définissons le nouveau zéro d'énergie par  $V_{aa} = 0$  et posons  $(\text{hv.})\varepsilon \equiv V_{ab}$ . La matrice (12) devient alors :

$$\begin{bmatrix} \lambda q + \frac{1}{2}q^2 & \varepsilon \\ \varepsilon & -\lambda q + \frac{1}{2}q^2 \end{bmatrix} \quad (14)$$

Les valeurs propres et vecteurs propres du système sont obtenus en résolvant le déterminant séculaire suivant :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}q^2 + \lambda q - E & \varepsilon \\ \varepsilon & \frac{1}{2}q^2 - \lambda q - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

avec E en unité de hv.. Après résolution de l'équation séculaire, les racines sont :

$$E_{\pm} = \frac{q^2}{2} \pm \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2} \quad (16)$$

et les fonctions d'ondes correspondantes sont :

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \frac{1}{N\sqrt{2}} \left[ -(\varepsilon - \lambda q - \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2})\Psi_a + (\varepsilon + \lambda q - \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2})\Psi_b \right] \\ \Psi_- &= -\frac{1}{N\sqrt{2}} \left[ (\varepsilon + \lambda q - \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2})\Psi_a + (\varepsilon - \lambda q - \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2})\Psi_b \right] \end{aligned} \quad (17)$$

avec  $N = \left[ \lambda^2 q^2 + (\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + \lambda^2 q^2})^2 \right]^{1/2}$

Les racines de la dérivée de la fonction E. donnent les minima suivants :

$$\begin{aligned} q &= 0 \\ q &= \pm \sqrt{\frac{\lambda^4 - \varepsilon^2}{\lambda^2}} \end{aligned} \quad (18)$$

- Pour  $|\varepsilon| < \lambda^2$ , on a un système classe II dans la classification de Robin et Day (M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247). Ce système se caractérise par deux minima.
- Pour  $|\varepsilon| > \lambda^2$ , on a un système classe III caractérisé par un seul minimum en  $q = 0$ . On peut voir sur la figure 7 le passage continu du système classe I ( $\varepsilon/\lambda^2 < 1$ ) au système classe III ( $\varepsilon/\lambda^2 > 1$ ).

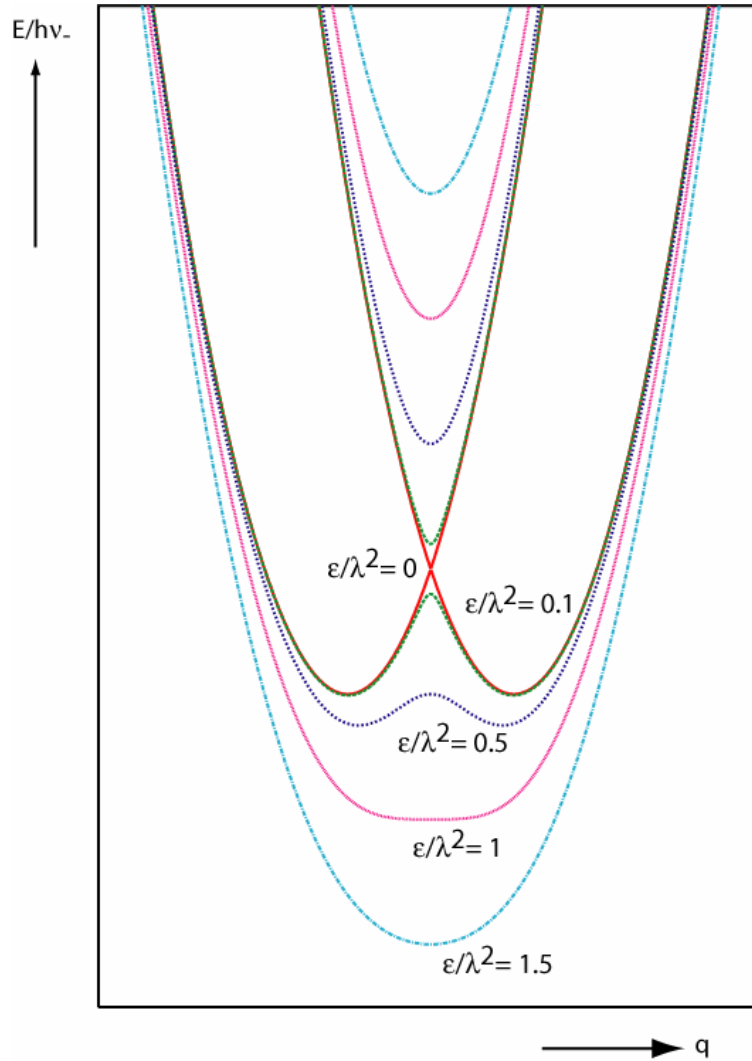


Figure 7 Représentation de l'évolution des courbes d'énergie potentielles  $E = f(q)$  pour un système symétrique à valence mixte pour différentes valeurs de  $\varepsilon/\lambda^2$ ;  $\varepsilon/\lambda^2 = 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5$ .

En utilisant les équations (16) et (18), on obtient

$$E_{op} = 2\lambda^2, \forall \varepsilon \text{ et } E_{th} = \frac{1}{2}\lambda^2 - |\varepsilon| + \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2} \quad (19)$$

On peut noter qu'avant introduction du couplage  $\varepsilon$ , le minimum de la (ou des) fonction(s) était  $-\frac{1}{2}\lambda^2$  et qu'après couplage le minimum de la fonction devient  $-\frac{1}{2}\lambda^2 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2}$ .

Grâce à ce modèle, nous pouvons facilement voir que la stabilisation de l'état valence mixte attribuée à la délocalisation électronique est  $\varepsilon^2/E_{op}$ .

### III. 1. 2 Modèle PKS : deux sites - deux électrons

Maintenant intéressons-nous à un système à deux sites et deux électrons et utilisons le même formalisme que précédemment. Nous voyons tout-de-suite qu'un paramètre électronique additionnel, le terme de répulsion électronique  $U$ , et trois surfaces de potentiel sont une conséquence inévitable.

Retournons à l'équation 1 et prenons maintenant  $n = 2$  ; alors  $N = M-2$  et l'équation (2) devient :

$$\begin{aligned} (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_M^A\Psi_{M-2}^B &\equiv (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_a \\ &= (E_M^A + E_{M-2}^B)\Psi_a \equiv E_a\Psi_a \end{aligned} \quad (20)$$

Clairement, une équation analogue s'applique pour  $\Psi_c = \Psi_{M-2}^A\Psi_M^B$  si l'on remplace  $A \leftrightarrow B$   $a \rightarrow c$  dans l'équation (20). Cependant, un autre état  $\Psi_b$  doit aussi exister pour lequel un électron est transféré, *ie* :

$$\begin{aligned} (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_{M-1}^A\Psi_{M-1}^B &\equiv (H_{el}^A + H_{el}^B)\Psi_b \\ &= (E_{M-1}^A + E_{M-1}^B)\Psi_b \equiv E_b\Psi_b \end{aligned} \quad (21)$$

Procédant comme avant, nous faisons l'approximation harmonique et supposons que les sous-unités ont même groupe de symétrie ponctuelle dans les trois degrés d'oxydation. Nous nous restreignons à une seule coordonnée normale totalement symétrique sur chaque unité ( $Q_A$  et  $Q_B$ ). L'énergie potentielle de la sous unité  $j$  dans l'état d'oxydation  $i$  peut être écrite comme :

$$E_i^j = E_i^{0j} + l_i^j Q_j + \frac{1}{2} k_i^j Q_j^2; j = A, B; i = M, M-1, M-2 \quad (22)$$

où  $E_i^{0j} \equiv E_i^j(Q_j = 0)$ . Supposons que les centres A et B sont équivalents (cas symétrique). Définissons le zéro d'énergie par  $E_M^{0A} + E_{M-2}^{0B} = E_{M-2}^{0A} + E_M^{0B} = 0$  et aussi  $2\bar{W} \equiv E_{M-1}^{0A} + E_{M-1}^{0B} - (E_M^{0A} + E_{M-2}^{0B})$ . Introduisons comme précédemment, la somme et différence des coordonnées :

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B) \quad (23)$$

Faisons maintenant l'hypothèse importante (qui s'applique aussi pour B)

$$\begin{aligned} k_M^A &= k_{M-1}^A = k_{M-2}^A \equiv k \\ l_{M-1}^A &= \frac{1}{2}(l_M^A + l_{M-2}^A) \equiv l \end{aligned} \quad (24)$$

Avec l'équation (24),  $E_a$ ,  $E_b$  et  $E_c$ <sup>3</sup> donnent des paraboles identiques dans l'espace  $Q_+$ . Donc la coordonnée peut être enlevée comme dans le cas précédent. Choisissons les origines en posant  $Q_A$  et  $Q_B$  à zéro aux minima de  $E_{M-2}^A$  et  $E_{M-2}^B$  respectivement. Définissons les variables sans dimension de la façon suivante :

$$\begin{aligned} q &\equiv 2\pi\sqrt{\frac{v_-}{h}}Q_- \\ \lambda &\equiv \frac{l}{\sqrt{8\pi^2 h v_-^3}} \\ 2W &= \frac{2\bar{W}}{h v_-} + \frac{\lambda^2}{2} \end{aligned} \quad (25)$$

où  $v_-$  est défini comme précédemment. On obtient dans ce cas après un décalage en énergie de  $\lambda^2/2$  :

$$\begin{aligned} \frac{E_a}{h v_-} &= \frac{1}{2}(q + \lambda)^2 \\ \frac{E_b}{h v_-} &= 2W + \frac{1}{2}q^2 \\ \frac{E_c}{h v_-} &= \frac{1}{2}(q - \lambda)^2 \end{aligned} \quad (26)$$

Si maintenant on permet une interaction  $V^{AB}$  entre les centres A et B, alors  $H_{el}=H_{el}^A+H_{el}^B+V^{AB}$ . Considérons les noyaux fixes à  $q = 0$  et définissons :

$$V_{ij} = \langle \Psi_i | V^{AB} | \Psi_j \rangle, i, j = a, b, c \quad (27)$$

Dans le cas symétrique,  $V_{aa} = V_{cc}$ , on définit comme au dessus  $\varepsilon \equiv V_{ab}/h v_-$ . En changeant le zéro des énergies par  $V_{aa}/h v_-$  on finit par obtenir la matrice d'énergie potentielle électronique suivante dans la base  $\Psi_a, \Psi_b, \Psi_c$  :

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}(q + \lambda)^2 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & \frac{1}{2}q^2 + 2W & \varepsilon \\ 0 & \varepsilon & \frac{1}{2}(q - \lambda)^2 \end{bmatrix} \quad (28)$$

<sup>3</sup> Les termes d'énergie  $E_a$ ,  $E_c$  correspondent aux états du système possédant deux électrons excédentaires sur A, ou sur B respectivement.  $E_b$  correspond à l'énergie du système quand il y a un électron sur A et sur B.

Un traitement plus rigoureux partant de l'hamiltonien moléculaire complet (K. Prassides, P.N. Schatz, K.Y. Wong, P. Day, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5588.) donne aussi l'équation (28), mais fournit en plus une interprétation de  $W$ , *i.e.* :

$$2W = \frac{\lambda^2}{2} - U \quad (29)$$

avec  $U = \langle \Psi_a | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_a \rangle = \langle \Psi_c | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_c \rangle$ .  $U$  est la variation de répulsion biélectronique coulombienne lorsqu'on transfère un électron d'un site sur l'autre. *Donc  $W$  est une mesure directe de la compétition entre le terme de répulsion coulombien ( $U$ ) et le couplage vibronique ( $\lambda$ ).* Comme nous allons le voir, si  $2W$  est positif, l'état (M-2, M  $\leftrightarrow$  M, M-2) est plus stable que l'état (M-1, M-1).

Regardons les cas limites.

- Prenons  $\varepsilon=0$ , les équations (5) et (6) donnent les énergies suivantes :

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{1}{2}(q + \lambda)^2 \\ E_b &= \frac{1}{2}q^2 + \frac{1}{2}\lambda^2 - U \\ E_c &= \frac{1}{2}(q - \lambda)^2 \end{aligned} \quad (30)$$

Le terme d'énergie  $\frac{1}{2}\lambda^2$  représente la stabilisation due au couplage électron-phonon de l'état valence mixte (ou de l'état doublement occupé) par rapport à l'état homovalent (ou état simplement occupé). Le paramètre  $2W$  mesure directement leur stabilité relative.

- Si  $W > 0$ , *ie*  $\frac{\lambda^2}{2} > U$ , l'état valence mixte est stabilisé par rapport à l'état homovalent. Une réaction de dismutation du type  $(e^1) + (e^1) \rightarrow (e^2) + (e^0)$  prend place (Figure 8).
- Si  $W < 0$ , *ie*  $\frac{\lambda^2}{2} < U$ , l'état 'délocalisé' (valence simple) est plus stable (Figure 9). C'est ce cas qui est le plus intéressant pour ce qui nous concerne. En effet, cela correspond par exemple à un complexe homovalent paramagnétique Ru(III)-L-Ru(III) comme état le plus bas en énergie avec au dessus-de lui deux états Ru(II)-L-Ru(IV) et Ru(IV)-L-Ru(II). Dans ce cas, à  $q = 0$ , la différence d'énergie entre l'état fondamental et les deux états excités dégénérés correspondant à  $E_{op}$ , vaut simplement  $U$ .

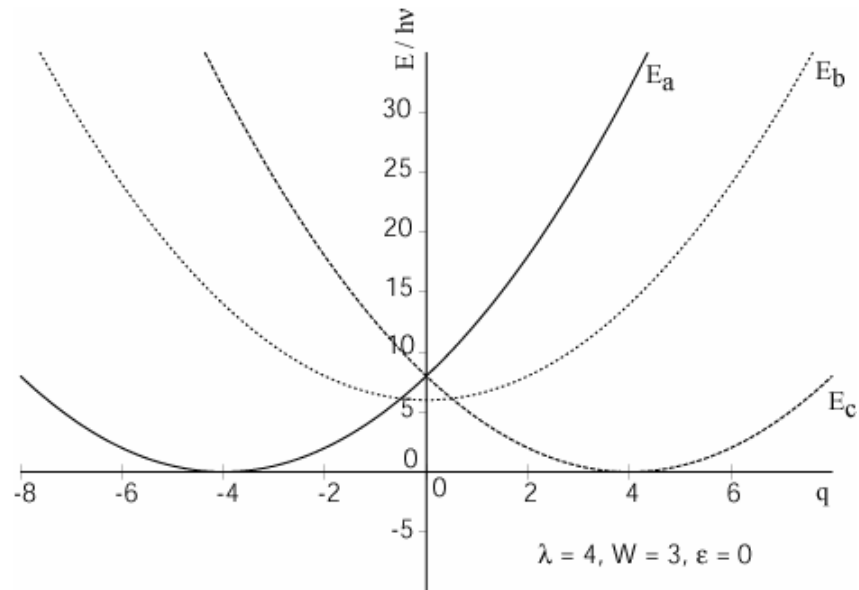


Figure 8: Surface d'énergie potentielle pour un système constitué de deux sites – deux électrons en unité de  $h\nu_-$ , pour  $\lambda = 4, W = 3$  ( $U = 2$ ),  $\epsilon = 0$  suivant l'équation (30) (cas où  $W > 0$ )

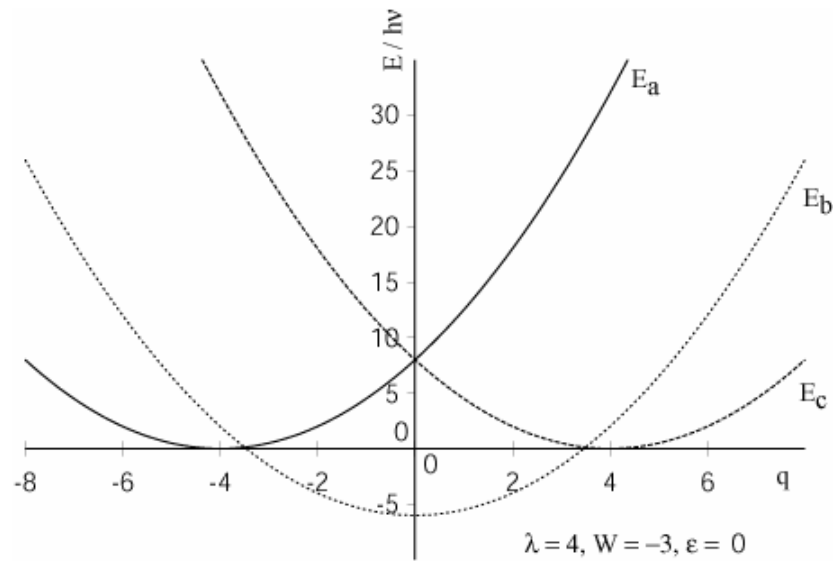


Figure 9: Surface d'énergie potentielle pour un système constitué de deux sites – deux électrons en unité de  $h\nu_-$ , pour  $\lambda = 4, W = -3$  ( $U = 14$ ),  $\epsilon = 0$  suivant l'équation (30) (cas où  $W < 0$ )

- Prenons  $\lambda = 0$ , ou  $2W = -U$ . On obtient alors pour les énergies :

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{1}{2}(q^2 - U) - \frac{1}{2}(U^2 + 8\varepsilon^2)^{1/2} \\ E_b &= \frac{1}{2}q^2 \\ E_c &= \frac{1}{2}(q^2 - U) + \frac{1}{2}(U^2 + 8\varepsilon^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (31)$$

On retrouve les états localisés et délocalisés de la molécule d'Hydrogène où l'état fondamental du système peut-être décrit par une approche 'valence-bond' du type Heitler-London ou une approche 'orbitale moléculaire' du type Hund-Mulliken suivant que  $|\varepsilon|/U$  tend vers 0 ou  $\infty$ , respectivement.

Dans le cas général, les surfaces ne sont plus harmoniques quand  $\varepsilon$  et  $\lambda$  ne sont plus égaux à zéro. Il faut se résoudre à diagonaliser la matrice (28) pour obtenir les valeurs propres et vecteurs propres du système. Quelques cas ont été étudiés par Prassides et al (K. Prassides, P.N. Schatz, K.Y. Wong, P. Day, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 5588.) et un diagramme de phase de ces systèmes a été donné par Toyozawa (Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jap.*, **1981**, 50, 1861.)

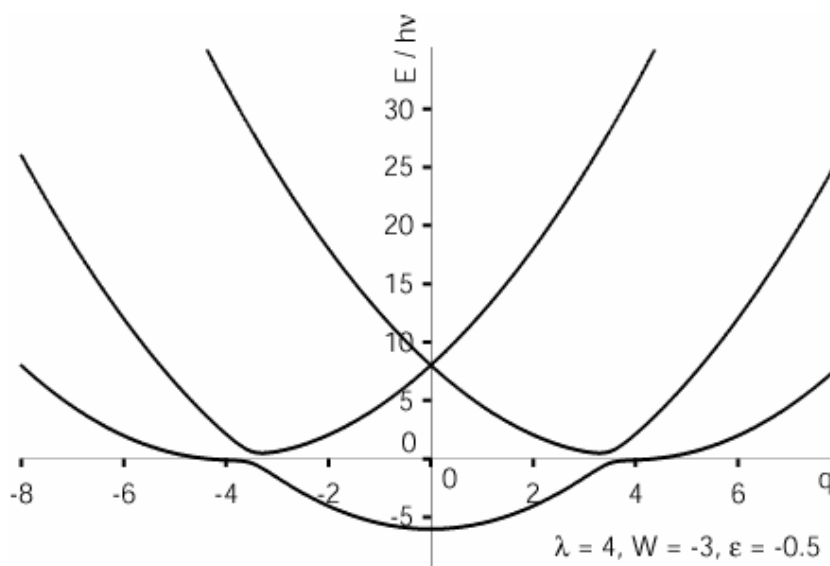


Figure 10: Surface d'énergie potentielle pour un système constitué de deux sites – deux électrons en unité de  $h\nu_-$  pour  $\lambda = 4$ ,  $W = -3$  ( $U = 14$ ),  $\varepsilon = -0.5$  obtenue par résolution numérique à partir du déterminant séculaire issu de la matrice (28)

Nous montrons un exemple de résolution numérique (Figure 10) avec  $\varepsilon$  faible ( $\varepsilon = -0.5$ ) ; la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental présente trois minima, un minimum large à  $q = 0$  et deux minima moins prononcés à  $\pm q_1$ .

Il est dommage de ne pouvoir avoir une expression analytique des vecteurs propres pour le cas général. On ne peut ainsi retrouver l'expression de la stabilisation de l'état fondamental due au couplage électronique de cette manière (comme il a été vu plus haut pour le cas de deux sites et un électron). En effet, ayant l'expression exacte des énergies (ou valeurs propres) du système, après dérivation de l'expression de l'énergie de l'état fondamental pour donner ainsi les minima de la courbe d'énergie potentielle, puis en réinjectant ces racines dans l'expression de cette énergie, nous aurions pu voir de quelle quantité le système était stabilisé. Partant de l'hypothèse que seul l'état singulet de spin est stabilisé par l'effet du couplage, cette différence d'énergie nous aurait donné l'écart singulet-triplet.

### III. 1. 3 Quid de la relation entre J et $V_{ab}$ ?

Une relation entre le couplage magnétique (J), interaction à deux électrons, et le couplage électronique dû au transfert d'électron ( $V_{ab}$ ), interaction à un électron, a été postulé pour la première fois par Kramers en 1934 (Kramers, H. A., *Physica*, **1934**, 1, 182), et largement développé par Anderson en considérant les propriétés magnétiques des solides isolants (Anderson, P. W. dans *Magnetism*; Rado, G. T., Suhl, H. Eds.; Academic Press: New York, **1965**; Vol. 1, Chapitre 2, p25.).

Okamura et al donnent l'équation (32) pour décrire un diradical ou l'état singulet est stabilisé par transfert d'électron alors que le triplet ne l'est pas : (Okamura, M. Y.; Isaacson, R.A.; Fehler, G., *Biochim. Biophys. Acta*, **1979**, 546, 394)

$$|E(S=0) - E(S=1)| = \frac{V^2}{(\lambda + \Delta G^0)} \quad (32)$$

Sur le plan expérimental, ils remplacent l'ubiquinone naturelle dans le centre Fer-quinone de bacterium R.26 par la manauquinone (Q). Après réduction vers  $QFe^{2+}$ , une photolyse à basse température produit le centre accepteur intermédiaire (I, bacteriophytin) dans son état réduit, lequel a une durée de vie relativement longue à basse température. L'espèce  $IQFe^{2+}$  présente un spectre RPE à partir duquel l'écart d'énergie singulet-triplet a pu être déterminé. La constante de transfert électronique dans ce complexe pour produire  $IQ^2Fe^{2+}$  a aussi été mesurée et l'équation (32) a été utilisée pour extraire les paramètres énergétiques associés au transfert d'électron.

Nelsen et al récemment, travaillant sur des systèmes bis-hydrazine symétriques et utilisant une équation un peu différente (équation 33) ont fourni pour la première fois un test

expérimental quantitatif sur la relation entre J, V et  $(\lambda + \Delta G^\circ)$  (Nelsen, S.F., Ismagilov, R.F., Teki, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2200.)

$$|E(S = 0) - E(S = 1)| = \frac{2V^2}{(\lambda + \Delta G^\circ)} \quad (33)$$

Ils ont pu mesurer de façon indépendante les différents paramètres J et V et vérifier que l'équation (33) était satisfaite. Le facteur 2 entre les équations (32) et (33) provient du fait que dans le cas d'Okamura, le système est à deux états, alors que dans le cas de Nelsen, il est à trois états.

Ce facteur 2 est aussi apparent dans l'expression donnée par Bertrand, équation (34) dans son travail théorique concernant le transfert d'électron entre molécules biologiques couplées par une interaction d'échange : (Bertrand, P., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 113, 104 ; *Structure and Bonding*, **1991**, 75, 1)

$$J_{AF} = -2 \frac{(T_{ab})^2}{U} \quad (34)$$

où U, ici, représente la différence d'énergie entre les deux états  $\phi_a$  et  $\phi_b$  à la même configuration nucléaire.

La même expression a été reprise récemment par Crutchley (Crutchley, R. J., *Adv. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 273) en faisant apparaître  $H_{ab}$  (énergie de résonance entre les deux états) et  $E'_{op}$  (énergie de transfert de charge entre l'état initial et l'état final pour la même configuration nucléaire) au lieu de  $T_{ab}$  et U.

Nous voyons bien que J et  $V_{ab}$  sont reliés. Néanmoins il existe, à l'heure actuelle, très peu d'exemples expérimentaux où on peut de façon claire montrer cette relation. L'idée est donc de trouver des systèmes qui présentent à la fois un transfert électronique dans l'état valence mixte et une interaction magnétique dans l'état homovalent, et étudier une série de composés pour corrélérer ensuite ces grandeurs. Une fois cette corrélation clairement établie, il sera alors possible d'envisager d'étudier l'influence de la distance sur l'interaction magnétique entre deux centres métalliques distants de plus de 2-3nm.

### III. 2 Quels complexes envisager ?

Quelques essais ont été tentés pour étudier l'interaction d'échange dans des complexes dinucléaires de Ru(III). Des complexes du type  $[\{(bpy)ClRu(L)Cl(bpy)\}]^{6+}$ , où L désigne des ligands  $\pi$ -accepteurs tels que pyrazine, 4,4'-bipyridine et 1,2-bis(4-pyridyl)éthane, n'ont pas montré d'interactions magnétiques significatives même à basse température (He liquide) (E.C. Johnson, R. W. Callahan, R. P. Eckberg, W.E. Hatfield, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 618.). Cela a conduit les auteurs de ce travail à suggérer que le mécanisme orbitalaire primaire qui explique le couplage métal-métal dans les analogues VM est dû à un mélange  $d\pi Ru(II)-\pi^*(L)$  (superéchange par transfert d'électron)<sup>4</sup> et que l'oxydation conduit à une contraction des orbitales  $d\pi$ , ainsi qu'à leur stabilisation relative par rapport à la LUMO du ligand en pont. L'interaction d'échange est très faible dans ces composés à cause de la grande différence d'énergie entre les orbitales  $d\pi$  du Ru(III) et les orbitales de symétrie  $\pi$  LUMO ou HOMO du ligand en pont. Les mêmes arguments pourraient aussi expliquer le faible couplage antiferromagnétique ( $J = -6 \text{ cm}^{-1}$ ) observé pour le complexe de CT complètement oxydé  $[\{(NH_3)_5Ru-pyz-Ru(NH_3)_5\}]^{6+}$  ( U. Fürholz, H.-B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 121). Ces résultats montrent que les ligands pont du type  $\pi$ -accepteurs ne sont pas de bons agents d'interaction d'échange magnétique pour des complexes dinucléaires Ru(III)-Ru(III).

Cette constatation a conduit R. J. Crutchley à choisir des ligands ponts facilement polarisables, possédant un système de type  $\pi$ -donneur de préférence étendu sur l'ensemble de la molécule. Des complexes du type  $[\{(NH_3)_5Ru-L-Ru(NH_3)_5\}]^{4+}$  avec  $L = \text{dicyd}^{2-}$  (dianion dicyanamidobenzène) et dérivés, *ie*  $\text{Me}_2\text{dicyd}^{2-}$ ,  $\text{Cl}_2\text{dicyd}^{2-}$ , et  $\text{Cl}_4\text{dicyd}^{2-}$ , ont pu être préparés et étudiés. *Des couplages magnétiques sans précédent ont pu être observés*,  $J$  variant de  $-120$  à  $\geq -800 \text{ cm}^{-1}$  pour une distance métal-métal à travers l'espace de  $13.2 \text{ \AA}$  ! Ceci a été expliqué, en se basant sur des calculs du type Hückel, par un fort mélange ou recouvrement entre les orbitales  $d\pi$  du Ru(III) et les orbitales  $\pi$  HOMO et SHOMO (HOMO-1) du ligand  $\text{Dicyd}^{2-}$  conduisant à un superéchange énergétiquement favorable (voir plus bas) (M. A. S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. E. Greedan, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5130).

---

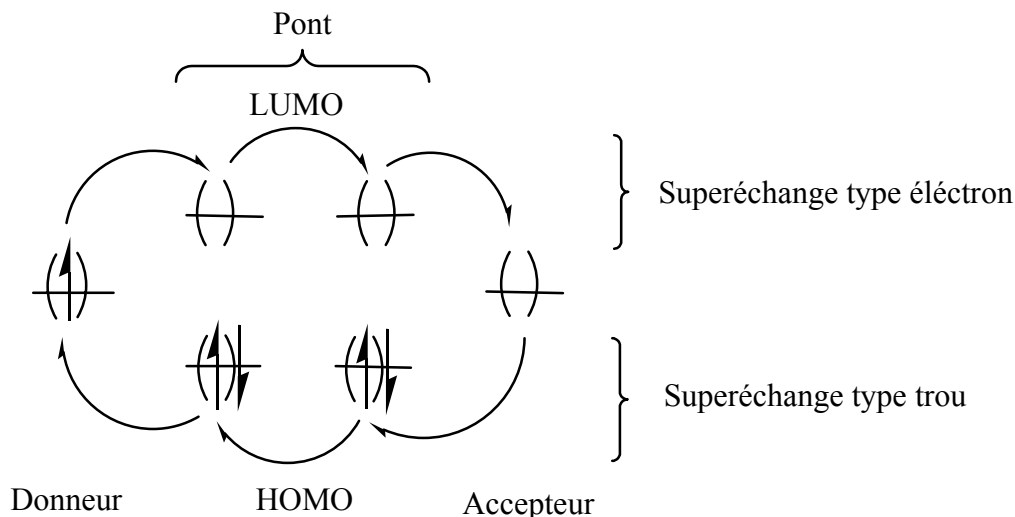
<sup>4</sup> Cette notion de superéchange sera introduite dans la section suivante *cf* § III.3

De plus, ces ligands dicyanamides s'avèrent être de très bons médiateurs pour le transfert d'électrons dans des systèmes à valence mixtes Ru(II)LRu(III). En particulier, le système  $[\{\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-dicyd})]^{2+}$  semblerait être un système complètement délocalisé, classe III (A.R. Revzani, C.E. Evans, R.J. Crutchley, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4600).

*Il semble donc que ces ligands cyanamides soient des ligands de choix quant à leur aptitude à transmettre de façon extrêmement efficace aussi bien l'interaction électronique  $V_{ab}$  que l'interaction magnétique  $J$ .*

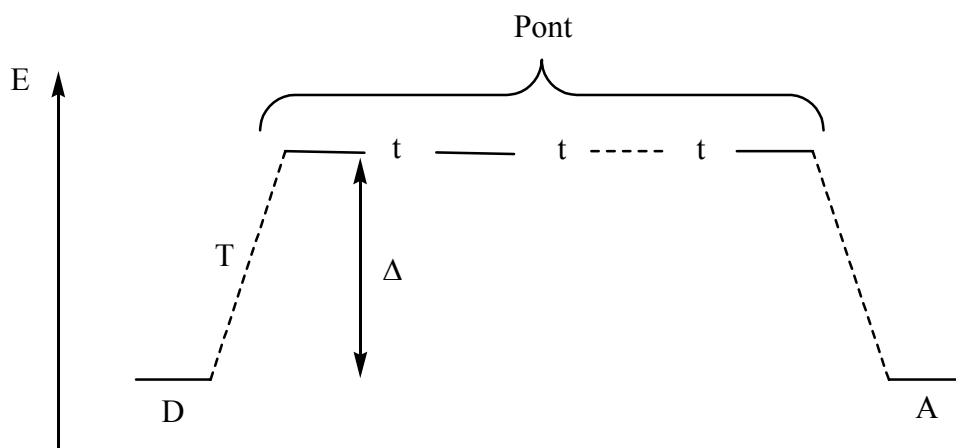
### **III. 3 Quid du superéchange ?**

Il est apparu plusieurs fois au cours de la lecture le terme superéchange, prenons le temps d'expliquer un peu de quoi il retourne. En effet, le terme 'superéchange' peut apparaître aussi bien pour expliquer des propriétés observées dans des systèmes VM que dans des systèmes homovalents paramagnétiques. Sous le terme superéchange se cache le fait que la particule qui va transiter ou interagir va le faire au travers d'un ligand et non à travers l'espace (dans ce dernier cas, on parlera d'échange direct). Le superéchange peut être décrit en première approximation par un modèle perturbatif développé à l'origine par McConnell, suggérant que les orbitales du pont pouvaient faciliter le transfert électronique entre un donneur et un accepteur (H. M. J. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 91, 767). Dans le modèle du *superéchange type électron* (electron type), un électron est transféré entre deux orbitales dégénérées d'un donneur et d'un accepteur, et ce grâce à la présence d'orbitales vides plus hautes en énergie du pont central (type LUMO). Un cas similaire existe, noté *superéchange type trou* (hole type), où un trou est transféré grâce à la présence d'orbitales pleines plus basses en énergie du pont central (type HOMO). Ce modèle s'applique en général dans le contexte d'un couplage cohérent impliquant des états intermédiaires virtuels (avec une durée de vie nulle) et où la différence d'énergie (gap) entre le niveau Donneur/Accepteur et le pont central est assez grand. Dans le cas contraire, de petits gaps tendent à favoriser un processus incohérent du type saut ou 'hopping' impliquant un temps de résidence fini de l'électron sur le pont central.



Représentation orbitaire schématique du superéchange ‘assisté’ par le pont du type électron (partie haute) ou du type trou (partie basse) illustré pour le cas d’un transfert d’électron entre donneur et accepteur

Le modèle perturbatif développé par McConnell est un modèle tight-binding où le pont est découpé en sous-unités et seuls les couplages entre plus proches voisins sont différents de zéro. L’intérêt de ce modèle est qu’il utilise seulement trois paramètres :  $t$ , le couplage entre sous-unités adjacentes et répétitives qui constituent le pont,  $T$ , le couplage entre la première (ou la dernière) sous-unité et le site terminal, et  $\Delta$ , la différence d’énergie entre le site terminal et les sous unités du pont.



Représentation schématique du modèle de MacConnell, approximation tight-binding, où apparaissent les trois paramètres  $t$ ,  $T$  et  $\Delta$ .

Dans ce modèle, on part de l’hypothèse d’un couplage faible, *ie*  $|t/\Delta| \ll 1$  et  $|T/\Delta| \ll 1$ , et le couplage effectif prend alors la forme suivante :

$$V_{ab} = \left| T \times \left( \frac{t}{\Delta} \right)^{n-1} \times \frac{T}{\Delta} \right| \quad (35)$$

soit

$$V_{ab} = \frac{T^2}{t} \times e^{n \ln \left( \frac{t}{\Delta} \right)} \quad (36)$$

avec n le nombre de sous unités. Le mérite de ce modèle est qu'il fait ressortir deux importantes prédictions. Premièrement, l'écart d'énergie dû au couplage à travers le pont décroît de façon exponentielle avec le nombre de sous unités dans le pont. Deuxièmement,  $V_{ab}$  est donné par un produit de deux termes, - le premier,  $T^2/t$  donnant le couplage entre le chromophore et le pont et - le second,  $\exp(n \ln(t/\Delta))$  donnant la propagation de l'interaction le long du pont. Si on attribue une longueur effective à une sous-unité, notée r, le couplage effectif s'écrit alors :

$$V_{ab} = V_{ab}^0 e^{-\gamma nr} \quad (37)$$

avec  $V_{ab}^0 = T^2/t$  et  $\gamma = -\ln(t/\Delta)/r$ . Le produit nr représente la longueur totale du ligand pont entre les deux centres rédox terminaux. On se rend alors compte que la relation (37) rend bien compte de la décroissance exponentielle observée expérimentalement (Figure 1).

Ce modèle de McConnell permet donc la détermination du couplage effectif  $V_{ab}$  et sa décroissance en fonction de la distance. Il a été repris de manière exacte plus tard par Joachim et al. (C. Joachim, *Chem. Phys.*, **1987**, 116, 339; C. Joachim, J.- P. Launay, S. Woitellier, *Chem. Phys.* **1990**, 147, 131) L'analyse complète prédit une grande variété de propriétés suivant les valeurs des paramètres : faible ou grande décroissance, loi exponentielle ou non exponentielle et oscillations. Toutefois, il ressort de ce modèle exact si on cherche une atténuation minimale de  $V_{ab}$  avec la distance que  $t/\Delta$  doit être suffisamment grand pour que la LUMO du ligand pont soit proche en énergie de la HOMO du site rédox. Il ressort aussi que  $T/t$  doit être suffisamment petit pour que le processus dominant soit un transfert métal-métal à travers le pont et non un simple transfert de charge métal-ligand qui aurait lieu si T était trop grand. A contrario, le terme préexponentiel  $V_{ab}^0$  sera d'autant plus important que  $T/t$  sera grand...

Dans la réalité, il semble difficile, sinon impossible, de gagner à la fois sur  $V_{ab}^0$  et sur  $\gamma$ . En d'autres mots, la compétition entre  $V_{ab}^0$  et  $\gamma$  apparaît inhérente à la structure de chacun des composés constitués de sous-unités répétitives. Il est en outre difficile de prédire les paramètres T, t et  $\Delta$  pour une molécule donnée... Le modèle décrit plus haut bien qu'exact, pour le calcul du  $V_{ab}$ , assigne quand même un seul niveau d'énergie à chaque sous-unité constituant le pont, il

ne tient pas compte de sa structure complexe. En fait chaque sous unité peut présenter plusieurs niveaux d'énergie de différentes symétries. Un traitement explicite tenant compte de cette complexité est possible et a été entrepris par Magoga et al dans le cadre d'étude de nanojonctions métal-molécule-métal (M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 4722). Même si quelques prédictions ont pu être faites, il s'avère néanmoins difficile de trouver la molécule idéale, qui donnera la meilleure 'transparence' électronique. Des efforts théoriques sont menés dans le groupe pour tenter de trouver les paramètres pertinents qui régissent cette 'transparence' (A. Lahmidi, C. Joachim, Soumis à *Chem. Phys. Lett.*).

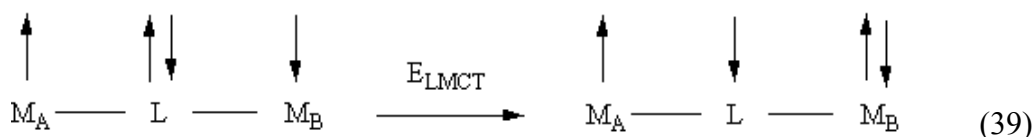
Comme il a déjà été dit plus haut, la notion de superéchange apparaît aussi pour décrire les propriétés magnétiques de systèmes dinucléaires couplés. En effet, pour ce qui nous concerne, c'est-à-dire pour des systèmes dinucléaires à pont étendu, les centres paramagnétiques sont trop éloignés les uns des autres pour interagir directement, et pour qu'un couplage métal-métal apparaisse. Les orbitales du ligand pont sont forcément sollicitées et doivent jouer un rôle important.

Rappelons que dans les modèles communément admis pour décrire l'interaction d'échange magnétique entre deux porteurs de spins, cette interaction d'échange ( $J$ ) est une somme de deux termes : le premier  $J_F$  est la contribution ferromagnétique, il est proportionnel à l'intégrale biélectronique d'échange et décroît de façon inversement proportionnelle avec la distance ; le deuxième terme  $J_{AF}$  est la contribution antiferromagnétique et est proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement  $S$  entre les deux orbitales magnétiques.

$$J = J_F + J_{AF} \quad (38)$$

Donc, pour des systèmes à pont étendu, seule la contribution  $J_{AF}$  sera importante.

Ce fut encore Kramers (Kramers, H. A., *Physica*, **1934**, 1, 182) qui proposa que la transition du type Ligand-Métal (LMCT) rentre dans le mécanisme d'interaction.



Dans l'état excité LMCT, l'électron non apparié peut s'apparier mais seulement si les spins sont opposés. Le mélange de l'état excité LMCT avec l'état fondamental stabilise alors un état fondamental dans lequel les électrons sont anti-parallèles. Ce mécanisme d'échange d'électron 'assisté' est appelé superéchange et est analogue au mécanisme de superéchange type trou énoncé plus haut.

L'optimisation du superéchange dans l'équation (39) nécessite que la (ou les orbitales) du ligand soi(en)t bien adaptée(s) en énergie et en symétrie aux orbitales magnétiques. Crutchley a pu montrer, dans la série de composés citée plus haut, que l'interaction d'échange antiferromagnétique augmentait, en valeur absolue, lorsque la différence d'énergie entre l'orbitale d du ruthénium(III) et l'orbitale HOMO du ligand pont diminuait. En même temps, la force d'oscillateur de la transition LMCT qui peut-être reliée au recouvrement entre les orbitales du ruthénium(III) et la HOMO augmentait conjointement (M. A. S. Aquino, F. L. Lee, E. J. Gabe, C. Bensimon, J. E. E. Greedan, R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5130).

### III. 4 Interaction magnétique à longue distance

Nous avons vu que les ligands ponts comportant des groupes cyanamides conduisaient à des interactions magnétiques importantes à longue distance. Existe-t-il d'autres exemples dans la littérature ?

En 1979, Coffman et Buettner (R.E. Coffman, G.R. Buettner, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2387) ont proposé une loi empirique reliant la valeur maximale de J notée  $J_{\max}$  à la distance R entre deux centres métalliques en interaction :

$$J_{\max} = 1.35 \times 10^7 e^{-1.8R} \quad (40)$$

avec J en  $\text{cm}^{-1}$  et R en Å. Pour une séparation de 10 Å, cette loi donne  $-0.2 \text{ cm}^{-1}$ !

Il faut savoir que cette loi provient d'une étude statistique sur un ensemble de complexes dinucléaires de Cu(II) où l'interaction magnétique provient essentiellement du recouvrement d'orbitales de type  $\sigma$ , ne tenant absolument pas compte des recouvrements du type  $\pi$ . En effet, dans un complexe de Cu(II), l'électron non apparié est dans une orbitale du type  $d_{x^2-y^2}$  et se mélange avec le squelette  $\sigma$  du ligand pont. Notons que cette loi a été remise à jour et retrouvée par des calculs de mécanique quantique (C. Erasmus, W. Haase, *Spectrochim. Acta*, **1994**, 50A, 2189).

Cependant en 1978, Hendrickson et al (Felthouse, T. R., Hendrickson D.N., *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2636) ont reporté une valeur de  $J = -9 \text{ cm}^{-1}$  pour un complexe dinucléaire de Cu(II) possédant un pont benzidine avec une distance Cu-Cu de 12.1 Å ! Une analyse orbitalaire a révélé que le mécanisme de superéchange impliquait les orbitales  $\sigma$  du pont mais aussi une contribution probable des orbitales  $\pi$ .

Un résultat spectaculaire a été reporté par Chaudhuri et al. à propos d'un complexe dinucléaire de Cu(II) de formule  $[\text{Cu}_2(\text{tmatacn})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ta})][\text{ClO}_4]_2$  avec tmatacn = 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane et ta = le dianion de l'acide téréphtalique, où les centres métalliques sont pontés par le ligand téréphtalate. L'écart singulet-triplet (ST) consigné est de  $-140 \text{ cm}^{-1}$  pour une distance Cu-Cu intramoléculaire de 11.3 Å. (P. Chaudhuri, K. Oder, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3657). Le mécanisme invoqué pour expliquer un tel couplage est un superéchange du type  $\sigma$  avec un rôle particulier joué par les fortes liaisons intramoléculaires O-H...O. Ce résultat a ensuite été remis en cause par Julve et al, montrant qu'il s'agissait probablement d'un artefact. Le fort couplage observé ne proviendrait pas du pont téréphtalate, mais plutôt d'un pont carboxylate, donc plus

court, produit par une perte de molécule d'eau lors du passage sous vide avant l'expérience (J. Cano, G. De Munno, J. L. Sanz, R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1915).

Un résultat intéressant concernant un complexe dinucléaire de Co(II) bas spin  $S = 1/2$  a été reporté par Huttner et al (K. Heinze, G. Huttner, P. Schober, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 183). Il s'agit d'un complexe de formule  $[\{(triphos)Co\}_2(\mu\text{-terephthalato})](BF_4)_2$  où les deux ions cobalt sont distants de 10.3Å et où l'écart ST vaut  $-16\text{ cm}^{-1}$ . Les auteurs ont montré que le couplage magnétique ne pouvait avoir lieu qu'au travers du système  $\pi$  du ligand.

Un résultat curieux est celui reporté par McCleverty et al (S.L.W. McWhinnie, J.A. Thomas, T. A. Hamor, C.J. Jones, J. A. McCleverty, D. Collison, F. E. Mabbs, C. J. Harding, L. J. Yellolees, M. G. Hutchings, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 760). Il s'agit d'un complexe dinucléaire de Molybdène mononitrosil à 17 électrons ponté par un ligand du type  $\alpha,\omega$ -bipyridil polyène de formule  $[\{MoTp^*(NO)Cl\}_2\{4,4'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-(CH=CH)}_4\text{-H}_4\text{C}_5\text{N}\}]$  : il s'agit donc de deux spins  $1/2$  en interaction et l'écart ST s'est avéré être de  $-80\text{ cm}^{-1}$  pour une distance entre les molybdènes de 20.8Å ! Il existe cependant une anomalie, car, pour des systèmes plus courts étudiés par les mêmes auteurs, l'interaction magnétique s'est révélée être plus faible... En effet, si on passe maintenant à un pont 4,4'-bipyridine, le reste étant inchangé, l'écart ST devient  $-33\text{ cm}^{-1}$  pour une distance entre les molybdènes de 11.3 Å ! (A. M.W. Cargill Thomson, D. Gatteschi, J. A. McCleverty, J. A. Navas, E. Rentschler, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2701)

Comme nous pouvons le constater, il n'existe pas beaucoup d'exemples fiables dans la littérature de systèmes magnétiques étendus possédant une forte interaction magnétique. C'est pour cela que nous nous sommes focalisés sur les complexes du type cyanamides qui paraissent être les meilleurs systèmes qui permettraient de se placer très au dessus de la courbe empirique de Coffman et Buettner.

### III. 5 Complexe Ruthénium-cyanamide

Nous avons donc entrepris de synthétiser et d'étudier une famille de complexes possédant ces groupements. Deux stratégies ont été utilisées : - une stratégie classique consiste en la synthèse de ligand "pont" du type NCN-Ar-NCN où Ar est un espaceur conjugué, et de précurseurs constitués de complexes mononucléaires de ruthénium non fonctionnalisés, puis à faire réagir les deux constituants, - une autre stratégie consiste en la synthèse modulaire de précurseurs fonctionnalisés appelés synthons. Dans ce deuxième cas, on attache déjà une partie du ligand pont sur le complexe métallique (Figure 11). Les synthons sont alors prêts pour réagir

ensuite avec différents types d'espaceurs (*cf* schéma) pour donner le ou les complexes désirés. Cette seconde stratégie s'est avérée être nettement plus efficace.

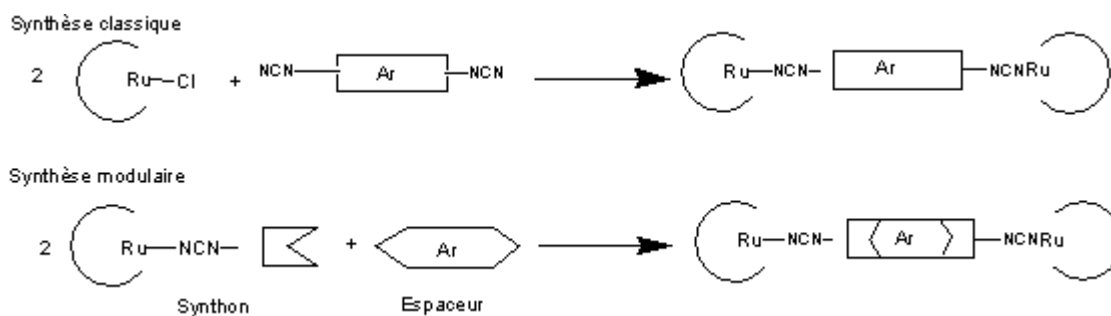
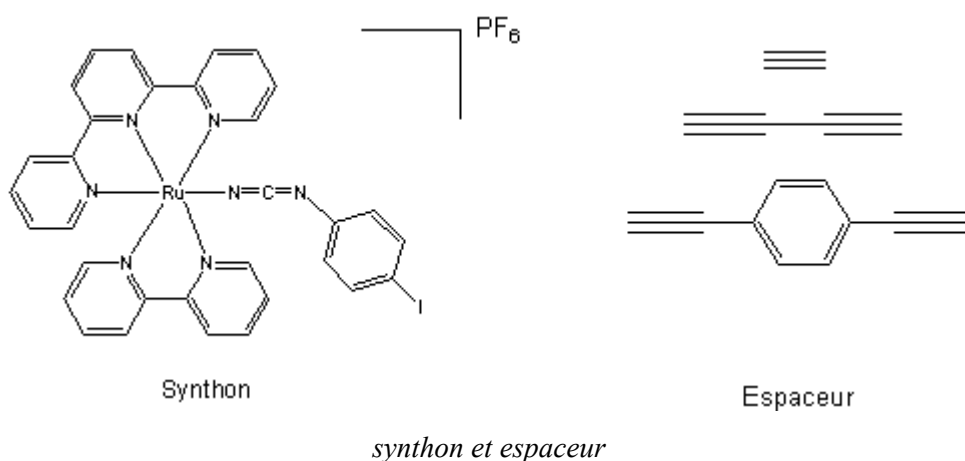


Figure 11 :Stratégies de synthèse



Au départ, le précurseur utilisé a été  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{2+}$  ; il présentait en effet les bonnes caractéristiques électrochimiques, mais il s'est révélé être très délicat à préparer (DEA Elodie Sondaz). Il fut abandonné par la suite. Nous nous sommes ensuite dirigés vers un complexe chimiquement plus stable,  $\text{Ru}(\text{terpyridine})(\text{bipyridine})\text{Cl}$ , noté  $\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}$  à partir duquel nous avons pu fabriquer un synthon  $\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Ipcyd} \cdot \text{PF}_6$ , dont nous avons résolu la structure par diffraction de RX sur monocristal (27).

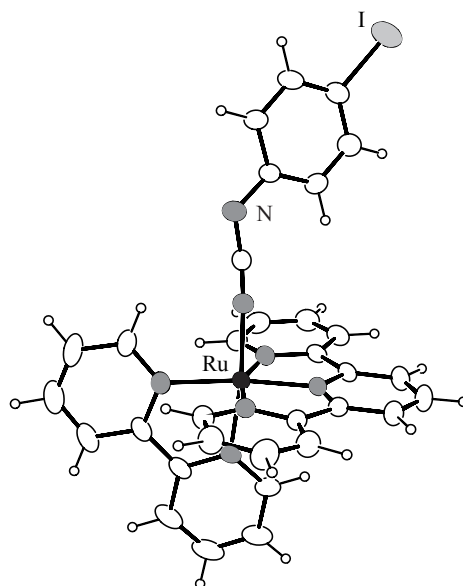


Figure 12 : Vue ORTEP du composé Ru(bpy)(tpy)Ipcyd.PF<sub>6</sub> (Réf. 27)

Il permet ensuite d'obtenir des molécules plus longues par synthèse modulaire en utilisant un couplage du type Sonogashira. Une nouvelle famille de complexes a ainsi pu être développée.

Ci dessous est décrit une synthèse caractéristique :

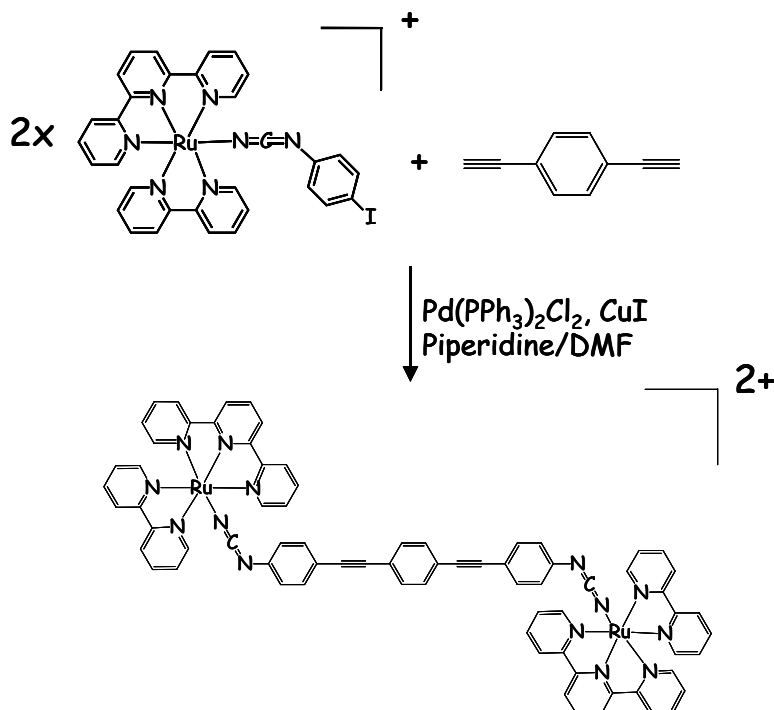


Figure 13 : Synthèse permettant d'accéder au complexe {[Ru(bpy)(tpy)]<sub>2</sub>(μ-dcpeb)}<sup>2+</sup>

Une structure RX avec un ligand pont avoisinant les 2 nm a pu être réalisée. (28)

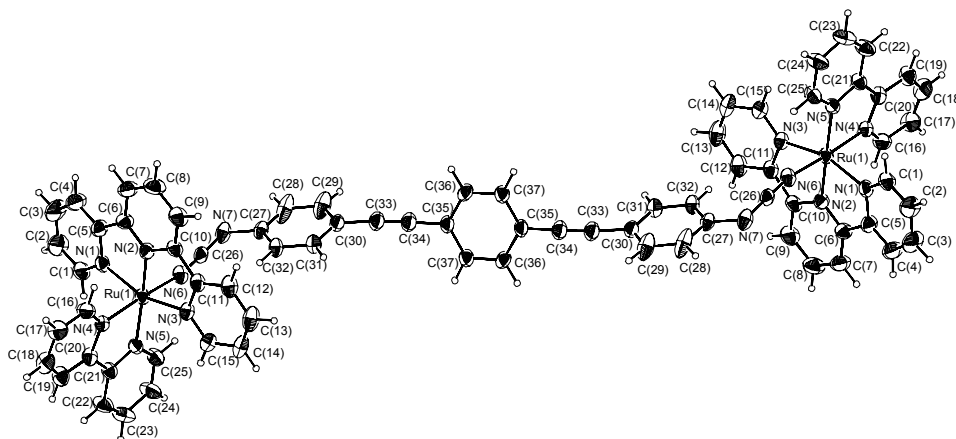
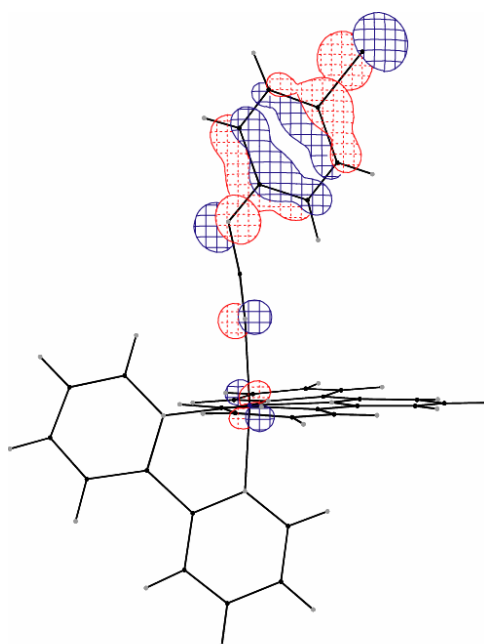


Figure 14: Vue ORTEP du composé  $\{[Ru(bpy)(tpy)]_2(\mu\text{-dcpeb})\}(\text{BPh}_4)_2 \cdot 4(\text{Ph-CH}_3)$  (Réf. 28)

Malheureusement aucune étude spectro-électrochimique n'a pu être effectuée sur cette molécule en raison de son instabilité à l'oxydation. Des études électrochimiques et de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) du synthon  $Ru(tpy)(bpy)Ipcyd.PF_6$  nous ont permis de montrer qu'en oxydation nous formions, non pas l'espèce  $Ru(III)$  désirée, mais le radical issu de l'oxydation du groupe anionique  $NCN$ . Ceci s'explique par le fait que le ligand bipyridine possède un caractère accepteur et stabilise les bas degrés d'oxydation du ruthénium. Par ailleurs, un calcul Hückel a montré que la distribution électronique de la HOMO était essentiellement portée par le ligand  $Ipcyd$  confortant ainsi le fait que l'oxydation porte principalement sur le ligand :



$$E_{(\text{HOMO})} = -11.659 \text{ eV}$$

Figure 15 : Calcul Hückel a partir de la structure RX du complexe Ru(tpy)(bpy)Ipcyd.PF<sub>6</sub> montrant la répartition de la densité électronique sur la HOMO.

En choisissant un ligand à caractère donneur, les hauts degrés d'oxydation du ruthénium devraient être plus accessibles. Ceci nous a conduit à choisir un ligand anionique comme l'acétylacétonate.

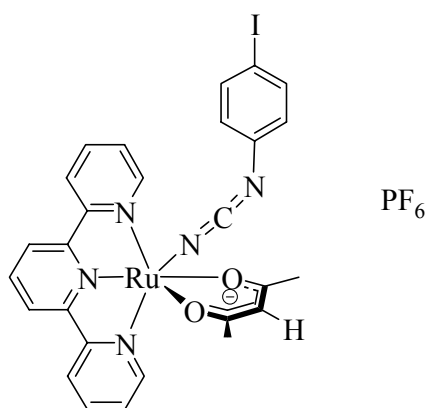


Figure 16 : Vue schématique du composé Ru(tpy)(Ac)Ipcyd.PF<sub>6</sub>

Le potentiel du couple Ru(II)/Ru(III) s'est trouvé très nettement déplacé vers les bas potentiels : 0.244V vs SCE par rapport à 0.698V [(Ru(tpy)(bpy)(Ipcyd)]PF<sub>6</sub>. Les complexes Ru(III) paramagnétiques sont désormais plus abordables. Ce synthon devrait nous permettre en effet d'obtenir une série de complexes dinucléaires en faisant varier judicieusement la taille de l'espaceur. Il a déjà permis d'obtenir avec un bon rendement les espèces protégées et déprotégées de l'alcyne intermédiaire. (DEA Muriel Fabre)

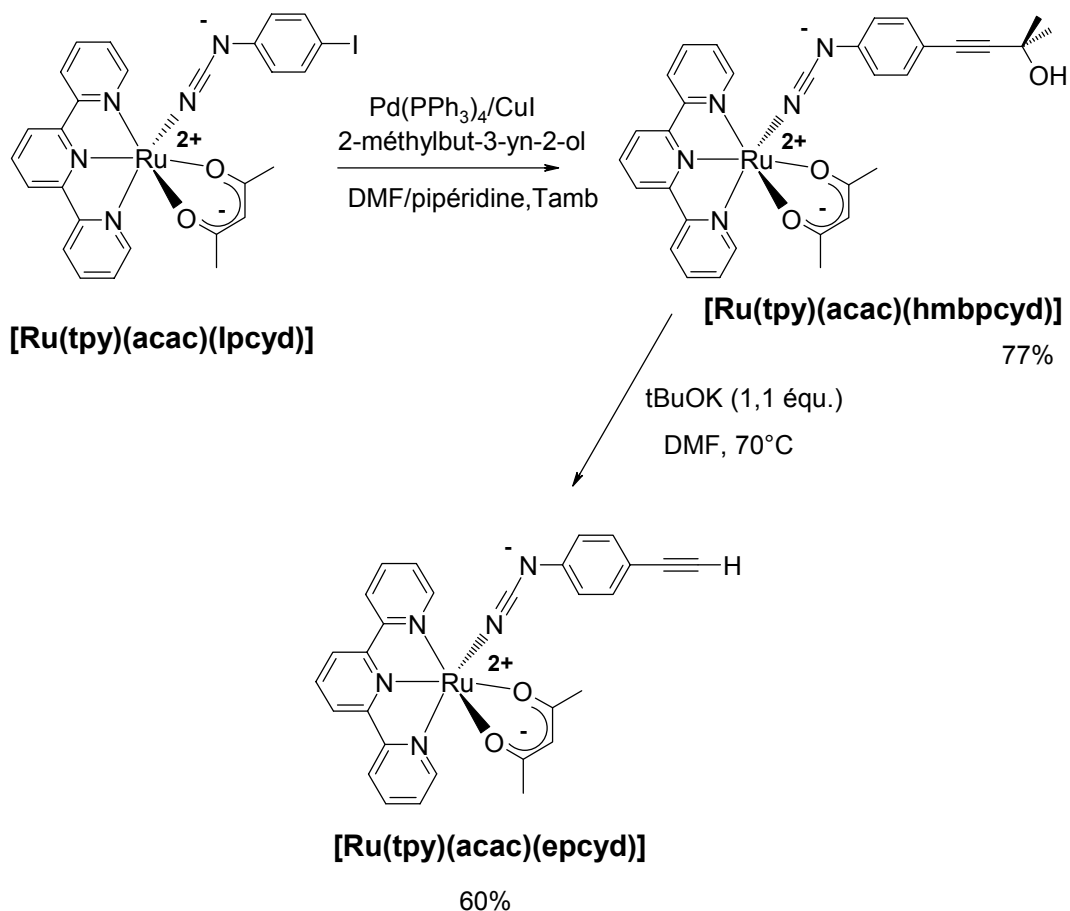


Figure 17 : Schéma de synthèse du complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{epcyd})]$

Quelques essais à partir de l'alcyne vrai par homocouplage au cuivre (réaction type Glaser) ou au Palladium/Cuivre par couplage croisé (réaction type Sonogashira) pour obtenir les complexes dinucléaires possédant deux triples liaisons (Figure 18) ou une seule triple liaison (Figure 19) n'ont pas encore abouti.

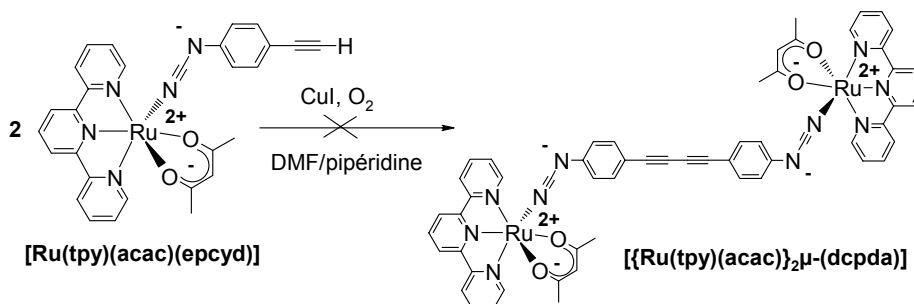


Figure 18: Essai de synthèse du complexe possédant deux triples liaisons par homocouplage

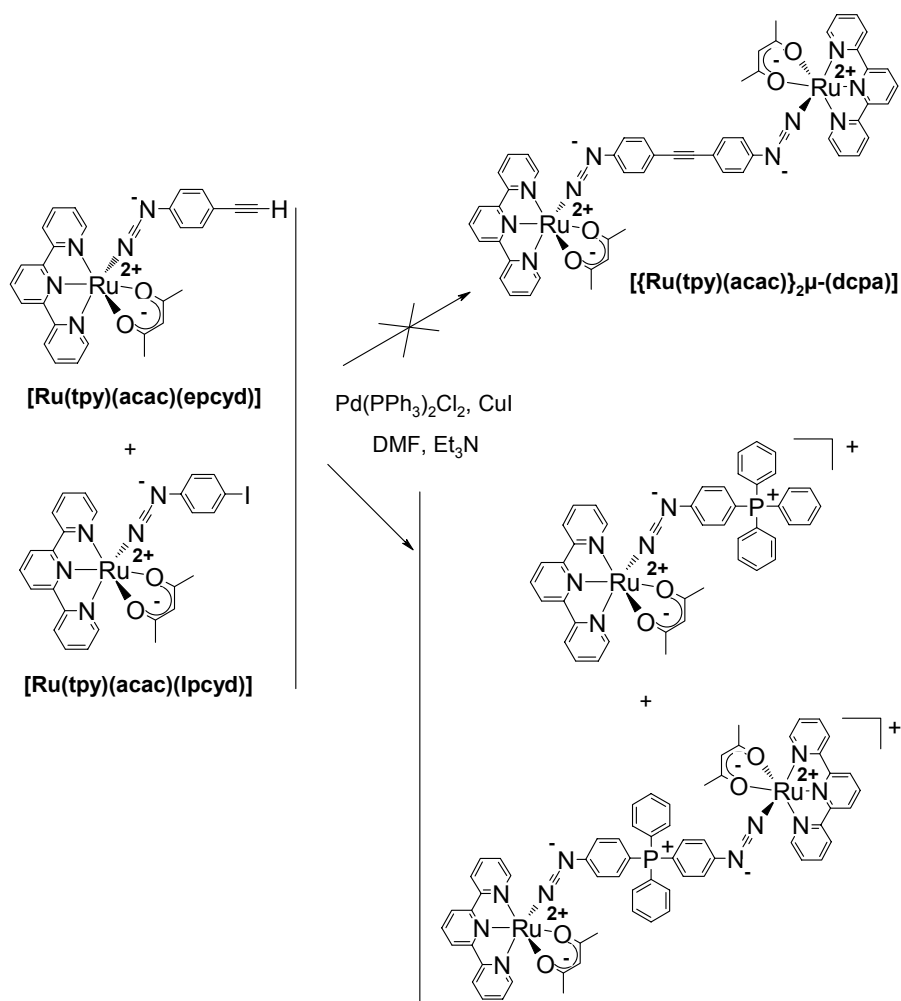


Figure 19: Essai de synthèse du complexe possédant une triple liaison par couplage croisé.

Il semblerait que l'insuccès provienne du fait que dans les deux types de réactions, dans le cycle catalytique, le complexe de cuivre intermédiaire nécessaire à la bonne marche de la réaction ne se forme pas. D'autres voies de synthèses sont en cours: réaction de type Eglinton pour les réactions d'homocouplage, ou exploration d'autres catalyseurs au palladium avec des phosphines encombrées pour éviter la formation de complexes phosphoniums dans les réactions de couplage croisé. Incidemment, nous avons pu isoler et caractériser complètement un complexe  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{acac})(\text{PPh}_4\text{cyd})][\text{PF}_6]$  renfermant une forme zwitterionique du ligand phosphoniophenylcyanamide (29).

### III. 6 Interférence quantique ?

La forme particulière adoptée par ces ligands cyanamides (structure coudée) dans les structures montrées plus haut nous a conduit à penser que ceux-ci pouvaient aussi être utilisés pour fabriquer des molécules avec plusieurs ponts et présenter éventuellement des phénomènes d'interférences quantiques. Cette notion d'interférence a été introduite dans le groupe par C. Joachim à partir de considérations théoriques (P. Sautet, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 153, 6, 511 ; P. Sautet, C. Joachim, *NATO ASI Series, Series E : Applied Sciences*, **1990**, 182, 531). Il a fallu attendre quelques années pour voir apparaître quelques résultats expérimentaux mettant en évidence cet effet, notamment au travers de ligand 2,7,9,10-tétraazaphénanthrène (V. Marvaud, J.P. Launay, C. Joachim, *Chem. Phys.*, **1993**, 177, 23 ) ou dans une série de complexes du type diferrocénylbenzène (C. Patoux, C. Coudret, J.-P. Launay, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5037) ou encore dans une molécule de C<sub>60</sub> (C. Joachim, J.K. Gimzewski, H. Tang, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 24, 16407) ou le phénomène d'interférence est dans ce dernier cas purement orbitalaire et non pas topologique. Il a été montré récemment que ces interférences quantiques pouvaient être utilisées pour fabriquer des interrupteurs moléculaires voire des composants logiques du type XOR (R. Baer, D. Neuhauser, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4200). La molécule cible est représentée ci-dessous :

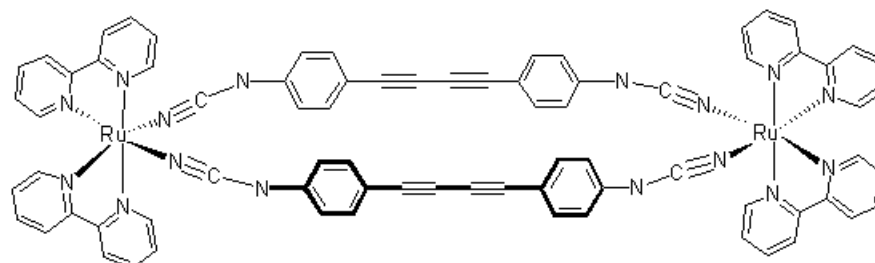


Figure 20 : Molécule cible susceptible de présenter un effet d'interférence.

Plusieurs essais vers la synthèse de cette molécule se sont révélés infructueux et nous sommes stoppés à l'étape finale de formation du complexe dinucléaire. (ERASMUS A. Baker 2003)

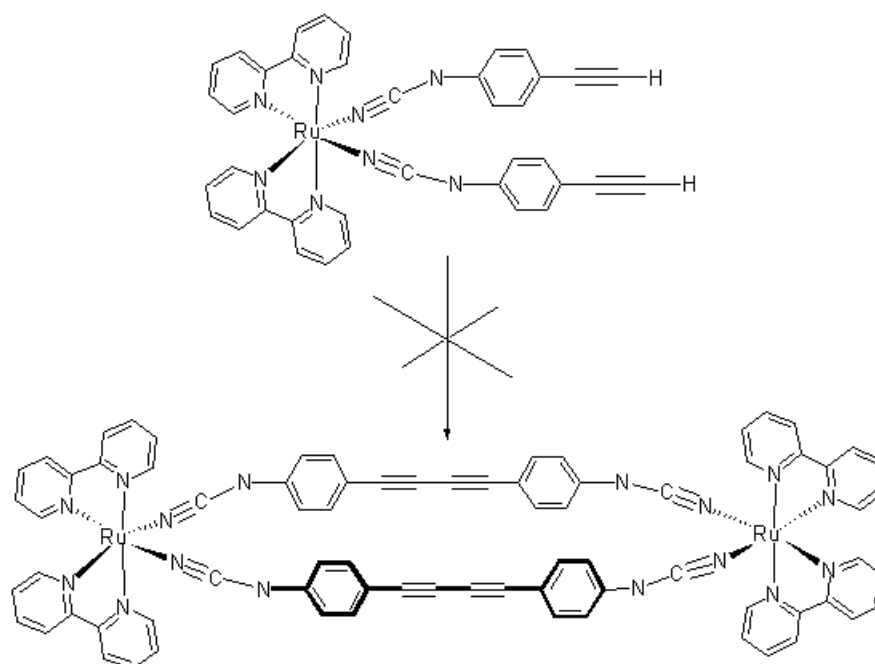


Figure 21 : Schéma de synthèse pour une molécule avec un double pont.

Des réactions du type Glaser ou Eglinton en haute dilution ont été tentées. Ces échecs ont été attribués en partie à la grande instabilité du groupe alcyne vrai. Nous nous tournons vers des techniques de couplage Glaser plus adaptées à des systèmes aussi sensibles.

### III. 7 Collaboration Franco-Marocaine

Je suis impliqué dans la direction de la thèse d'état d'une collègue marocaine, sur l'étude du transfert électronique à longue distance sur des complexes dinucléaires de vanadium et de ruthénium. L'intérêt ici est d'utiliser le vanadium dans son degré d'oxydation +4 pour l'observer en RPE et détecter ainsi de très faibles couplages magnétiques à longue distance. De nouveaux ligands (cf Schéma ci-dessous) ont déjà pu être synthétisés à Fès au Maroc en collaboration avec le Professeur Taïbi Ben-Hadda. (30-31) Une deuxième étape consistera à fabriquer les complexes de vanadium (ou de ruthénium) et à étudier leurs potentialités en matière de propriétés électroniques.

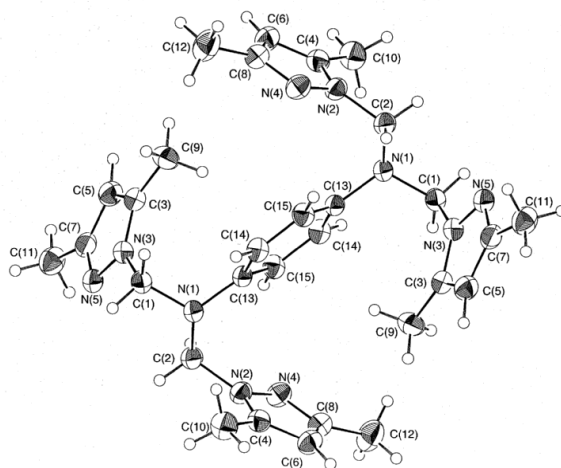


Figure 31 : Vue ORTEP du ligand N, N, N', N'-tetra-[(3,5-diméthyl-1-pyrazolyl) méthyl]para-phenylenediamine



## IV INTERACTION A LONGUE DISTANCE – APPROCHE ELECTROCHIMIQUE

Une autre approche quant à l'étude du transfert électronique à longue distance met en jeu une technique électrochimique récemment décrite par Creager et coll. (S. Creager, C.J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J.F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1059). Elle réside dans la mesure directe de la constante de transfert électronique à l'aide de mesures d'impédances complexes sur des molécules électroactives greffées sur des électrodes et incluses dans des monocouches auto assemblées (SAM) électrochimiquement inertes. Cette technique a été choisie parmi d'autres (Chronoampérométrie, voltammétrie haute vitesse, ILIT (Indirect Laser-Induced Temperature)), car elle est particulièrement aisée à mettre en place et aussi par la simplicité du traitement pour arriver au résultat comme nous le verrons plus loin.

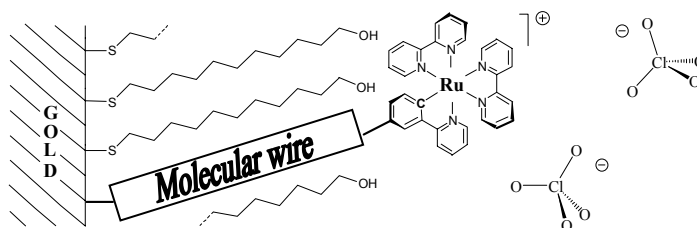


Figure 22 : Schéma d'une molécule, possédant un site rédox, greffée sur une électrode d'Or diluée dans une couche d'hydroalcanethiol en C<sub>11</sub>

Ce travail rentre dans le cadre d'un projet européen appelé NANOMOL qui a débuté en 2000 et s'est terminé en 2003 pour un coût total d'environ 2 M €. L'objectif fixé était le développement d'outils et de techniques pour la fabrication de systèmes électroniques de dimensions inférieures à cinq nanomètres. En particulier il s'agissait en ce qui nous concernait, de mesurer et modéliser les propriétés de transport d'électrons d'objets connectés à des électrodes métalliques. Le groupe Nanosciences intervenait dans quatre thèmes : - Microscopie à effet tunnel en ultra-vide, - Technique de dépôts de molécules sur surfaces, - Mise au point de méthodes de calculs, - Exploration expérimentale de squelette moléculaires pour optimiser les performances des futurs composants. C'est dans le quatrième thème qu'intervenait la mise au point et le développement de la méthode de cinétique électrochimique. Plusieurs personnes du groupe étaient impliquées : - C. Coudret et C Hortholary pour la préparation des molécules, - J.-P. Launay pour l'analyse de la théorie de la cinétique, - et moi-même pour l'acquisition du savoir-faire en électrochimie (montage électrochimique, analyse des données) et sur les couches

Auto-assemblées (SAM) (protocole de préparation, caractérisation). C. Hortholary a participé activement à différents stades du projet.

## **IV. 1 Voltammétrie ac**

L'expérience de spectroscopie d'impédance présente une partie préparation, une partie acquisition et une partie analyse des résultats.

La partie préparation consiste à prendre une boule d'or (diamètre  $\sim 500 \mu\text{m}$ ) fraîchement préparée, la tremper dans une solution alcoolique contenant un mélange de thiols actifs et inactifs dans une proportion  $\sim 1/10$ , pendant un temps assez court de l'ordre de 10 min. Le thiol actif est une molécule possédant une extrémité thiol pour s'ancrer sur l'électrode d'or, une autre extrémité constituée du centre électroactif, le tout relié par le fil moléculaire à tester. Le thiol inactif lui n'est constitué que d'une extrémité thiol et d'une chaîne alcane en  $\text{C}_{11}$  terminé par une fonction OH (le 11-hydroxyundécane-thiol). Le rôle de ce thiol inactif est de séparer les espèces électroactives (rôle de dilution) et de les maintenir à une certaine distance de la surface de l'électrode (rôle de maintien ou soutien), l'extrémité OH étant là pour reproduire l'environnement aqueux autour du centre redox. L'électrode est ensuite trempée dans une solution ne contenant que le thiol inactif (ou de soutien) pour uniformiser la couche et réduire les défauts, étape abusivement appelé 'recuit'. Le temps de recuit peut varier suivant la molécule testée entre quatre et quatorze heures. Cette étape permet entre autre d'éliminer les espèces cinétiquement labiles. L'électrode est alors prête à être utilisée et va constituer l'électrode de travail d'une cellule à trois électrodes. Le tout sera plongé dans une solution aqueuse d'un électrolyte support fort comme  $\text{NaClO}_4$  1M.

La partie acquisition consiste ensuite en un balayage en potentiel et en fréquence. Dans une expérience de voltammétrie ac, le potentiel imposé est la superposition d'un potentiel continu,  $E_{\text{DC}}$ , qui fixe la concentration des espèces (oxydées ou réduites) à la surface de l'électrode, et d'un potentiel variable,  $E_{\text{AC}}$ , de fréquence variable et de faible amplitude, qui perturbe le système. Pour chaque fréquence du potentiel  $E_{\text{AC}}$ , on enregistre la valeur du courant produit par l'excitation sinusoïdale en fonction du potentiel  $E_{\text{DC}}$ . Ce dernier passe d'une valeur initiale où l'espèce greffée n'est pas affectée (état réduit par ex.) à une valeur où l'espèce greffée est affectée (état oxydé par ex.). En pratique, on fixe le potentiel  $E_{\text{DC}}$  à une valeur, et on enregistre la valeur du courant à différentes fréquences de  $E_{\text{AC}}$ . On incrémente  $E_{\text{DC}}$  d'un pas de potentiel, dont on peut fixer la valeur, et on recommence. On procède de la sorte de la valeur initiale de

$E_{DC}$  à sa valeur finale. Les courbes obtenues dans le cadre d'espèces greffées ont typiquement l'allure présentée sur la figure 23.

L'allure générale de ces courbes peut être qualitativement comprise de la manière suivante : lorsque la fréquence, notée  $f$ , augmente au-delà de la constante de vitesse du transfert électronique, la réaction rédox ne peut suivre le changement rapide de potentiel et l'amplitude du pic de courant diminue.

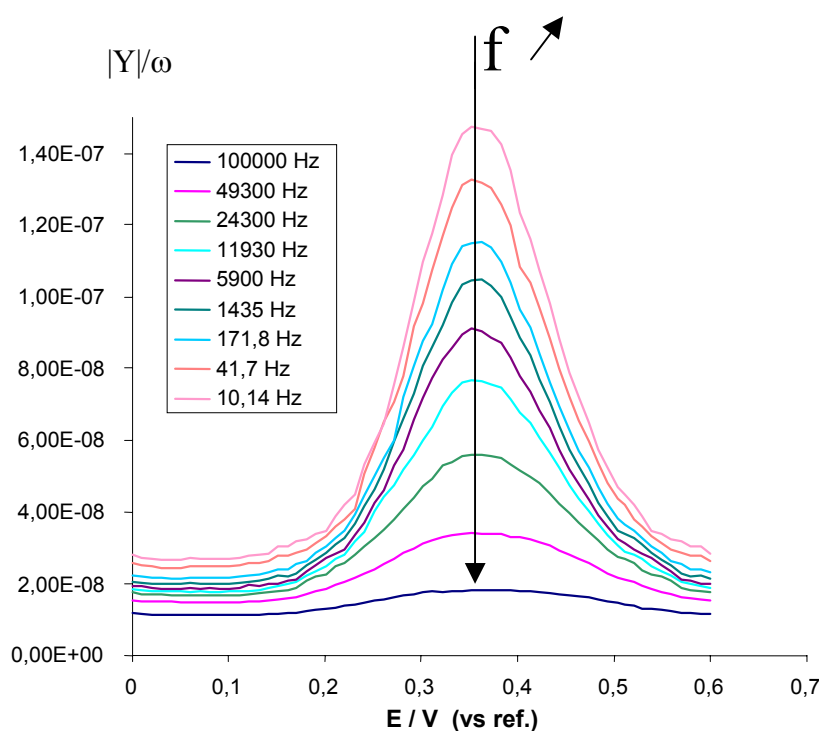


Figure 23 : Allure caractéristique de voltammogrammes ac enregistrés à différentes fréquences du potentiel oscillant

La partie « analyse des données » est basée sur la modélisation par un circuit équivalent appelé circuit équivalent de Randles, dans lequel les différentes composantes de l'impédance totale du système sont représentées par des éléments de circuit discrets. L'impédance capacitive liée à la double couche se comporte électriquement comme une capacité que nous noterons  $C_{DL}$  et l'impédance faradique, elle, se comporte électriquement comme une résistance pure associée en série avec un condensateur pur<sup>5</sup> que nous noterons respectivement  $R_{CT}$  et  $C_{ads}$ . Le courant

<sup>5</sup> L'impédance faradique présente ce comportement simple car il n'y a pas de phénomène de diffusion, l'espèce étant fixée à l'électrode.

total mesuré étant la somme du courant faradique et du courant capacitif, la monocouche est modélisée par l'association en parallèle de l'impédance faradique et de l'impédance capacitive comme représenté sur la figure 24.

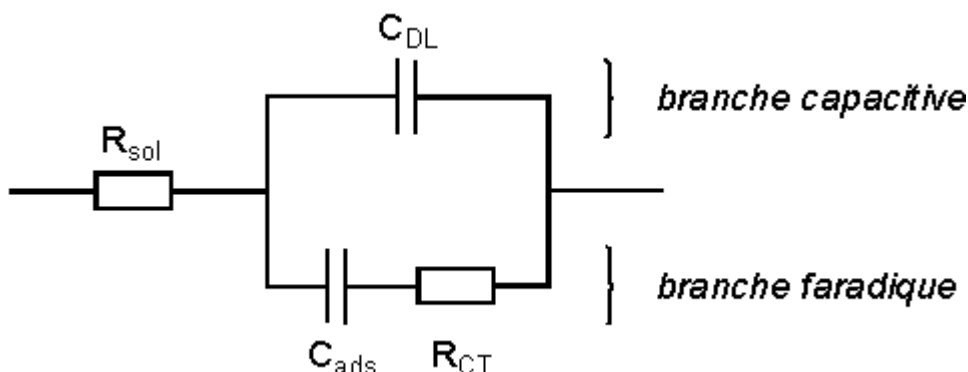


Figure 24 : Circuit de Randles équivalent pour une espèce électroactive greffée à une électrode

Aux impédances capacitive et faradique, s'ajoute une résistance, dite résistance de la solution notée  $R_{sol}$ . Au potentiel standard, *ie* au potentiel où il y a autant de sites adsorbés oxydés que réduits, l'égalité des vitesses des réactions dans le sens de la réduction et de l'oxydation permet d'établir les expressions de  $C_{ads}$  et  $R_{CT}$  en fonction de la constante de vitesse de réaction (S.E. Creager, T. T. Wooster, *Anal. Chem*, **1998**, 70, 4257) :

$$C_{ads} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT} \quad (41)$$

$$R_{CT} = \frac{2RT}{F^2 A \Gamma k_{et}} \quad (42)$$

où  $A$  représente l'aire de l'électrode,  $\Gamma$  le taux de couverture d'espèces électroactives par unité de surface,  $k_{et}$  la constante de vitesse du transfert d'électron, les autres quantités ayant leur signification standard. A partir des équations (41) et (42),  $k_{et}$  peut être exprimé de la façon suivante :

$$k_{et} = \frac{1}{2R_{CT} C_{ads}} \quad (43)$$

En général, les mesures d'impédances sont représentées dans un plan complexe encore appelé représentation de Nyquist où la composante imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de sa composante réelle, et ceci pour un potentiel fixé. C'est à partir de cette représentation et en déterminant les quatre paramètres du circuit équivalent de Randles ( $R_{sol}$ ,  $C_{DL}$ ,  $R_{CT}$  et  $C_{ads}$ ) que l'on obtient habituellement la constante de vitesse  $k_{et}$ .

La nouvelle voie d'analyse des données d'impédance proposée par Creager et al (S.E. Creager, T. T. Wooster, *Anal. Chem*, **1998**, 70, 4257) permet de simplifier considérablement le traitement

des données et de rendre accessible cette technique à un plus grand nombre. Cette approche consiste à relever le rapport du signal du pic d'admittance sur le signal du bruit de fond (pris en extrapolant la ligne de base de chaque côté du pic) en fonction du log de la fréquence pour une série de voltammogrammes comme sur la figure 23, ce qui conduit à la représentation 25. Cette analyse s'est inspirée de l'observation qu'un transfert d'électron lent était à l'origine de la diminution de l'intensité du pic par rapport au bruit de fond, au fur et à mesure que la fréquence augmentait.

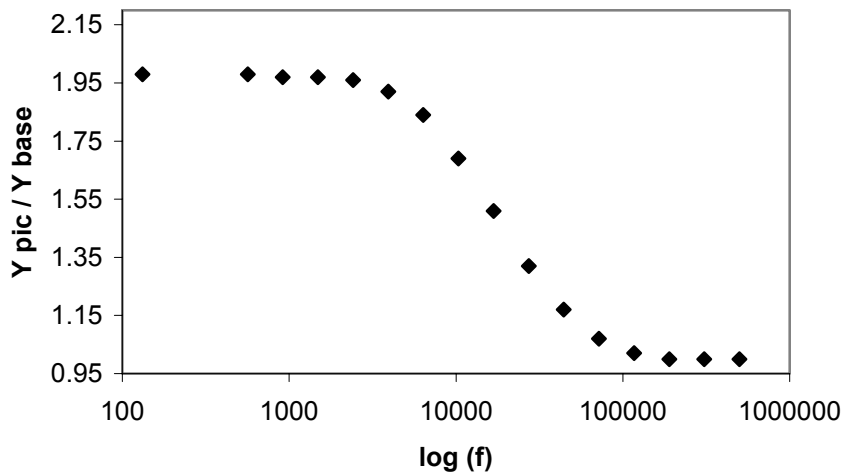


Figure 25: tracé du rapport  $Y_{pic}/Y_{base}$  en fonction de  $\log(f)$  : Représentation de Creager

Au vu de ce mode de représentation, il apparaît très clairement deux régions limites : une à basse fréquence où le rapport des admittances atteint une constante et une à haute fréquence où ce rapport tend vers 1. Entre ces deux limites existe une région où le rapport des admittances varie fortement avec la fréquence. On pourrait, de la même façon que dans la représentation de Nyquist, déterminer les quatre paramètres cités plus haut à partir des points expérimentaux de la figure 25 et de la loi théorique dérivant du circuit équivalent de Randles. Toutefois, nous allons voir que ce mode de représentation permet une analyse plus simple dans la mesure où elle implique l'ajustement de *seulement deux paramètres au lieu de quatre*. Pour établir la loi théorique, on exprime l'admittance du circuit équivalent de Randles (figure 24) lorsque  $E = E^\circ$ , *ie* lorsque le potentiel appliqué est égal au potentiel de pic :

$$Y = \frac{1}{Z} = j\omega C_{DL} + \frac{1}{R_{CT} + \frac{1}{j\omega C_{ads}}} \quad (44)$$

en posant  $\rho = 1 + C_{ads}/C_{DL}$  et en utilisant les relations 41, 42 et 43, on obtient la relation suivante :

$$Y = \frac{\omega C_{DL}}{1 + \frac{\omega^2}{4k_{et}^2}} \left[ \frac{1}{2k_{et}} (\rho - 1) \omega + j \left( \rho + \frac{\omega^2}{4k_{et}^2} \right) \right] \quad (45)$$

Si maintenant on s'intéresse à la norme de l'admittance, alors cette expression devient :

$$\left| \frac{Y}{\omega C_{DL}} \right| = \left[ \frac{\rho^2 + \frac{\omega^2}{4k_{et}^2}}{1 + \frac{\omega^2}{4k_{et}^2}} \right]^{1/2} \quad (46)$$

Cette expression rend compte de l'évolution du rapport des admittances en fonction de la fréquence montré sur la figure 25. En effet, loin du potentiel de pic, aucun processus faradique n'a lieu, et la norme de l'admittance se réduit à  $\omega C_{DL}$ . L'expression 46 représente bien le rapport de l'admittance du pic sur la ligne de base en fonction de  $f$ . En conséquence, on constate qu'effectivement seuls  $\rho$  et  $k_{et}$  sont nécessaires pour ajuster les points expérimentaux.

De plus, cette loi permet de rendre compte des deux limites observées expérimentalement ; *ie*

- lorsque  $f = 2\pi\omega \ll k_{et}$ , alors le rapport des admittances tend vers  $\rho$ ,
- lorsque  $f = 2\pi\omega \gg k_{et}$ , alors le rapport des admittances tend vers 1.

## IV. 2 Expériences sur des systèmes saturés

Une fois ces trois étapes maîtrisées, nous avons testé la technique sur des molécules connues de la littérature, afin de vérifier la méthode. Puis, avant de passer à des systèmes conjugués, nous avons voulu nous familiariser avec cette technique nouvelle au laboratoire, et en même temps découvrir le comportement du centre rédox que nous allions utiliser, *ie* l'entité  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pp})]^+$  avec bpy : 2,2'-bipyridine et pp : 2-(2'-yl-phényl)-pyridine). Cette entité a été choisie pour des raisons de synthèse et est bien connue dans le groupe (C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, *Chem. Comm.* **1998**, 663). En effet la solubilité des molécules reste excellente à toutes les étapes du fait de leur caractère ionique. Cela permet d'éviter l'introduction de groupes pendants alkyles, alternative plus communément adoptée. Nous avons donc choisi d'étudier la molécule suivante :

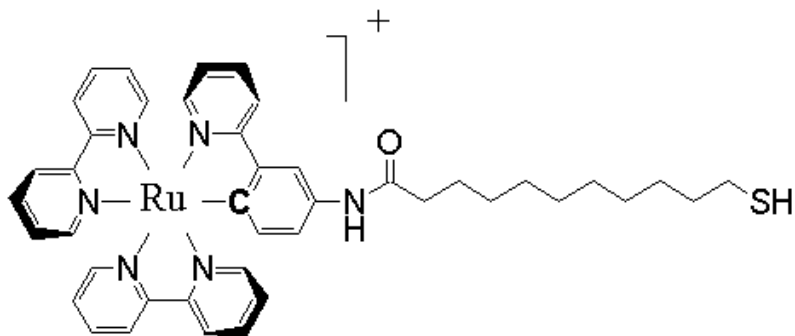


Figure 26 : Molécule possédant une chaîne saturée entre le site rédox  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pp})]^+$  et le groupe SH

En suivant les trois étapes décrites plus haut nous avons pu déterminer de manière très reproductible la valeur des deux paramètres  $\rho$  et  $k_{\text{et}}$ , ie : (32)

$$\rho = 1.95 \text{ et } k_{\text{et}} = 45000 \text{ s}^{-1}$$

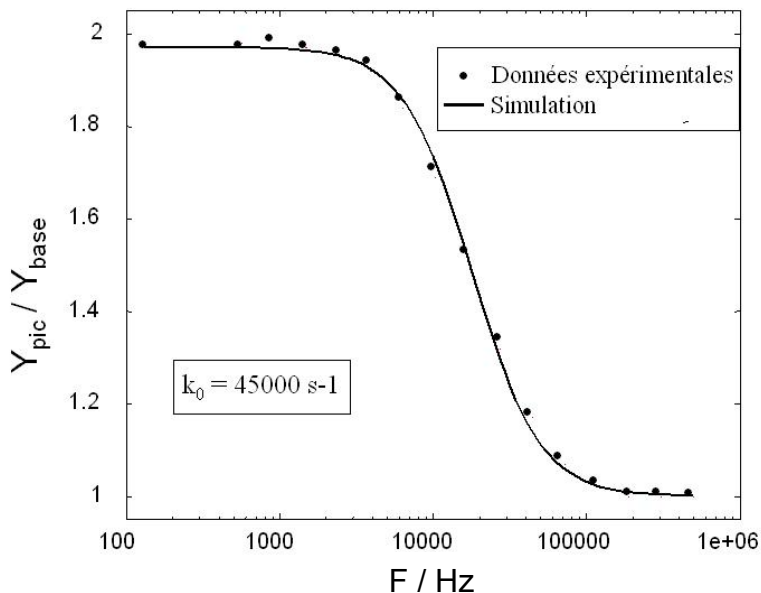


Figure 27: ajustement des données expérimentales et loi théorique pour le composé représenté sur la figure 26

On peut être surpris à première vue par la constante de vitesse obtenue qui est assez élevée par rapport à des molécules du type ferrocène possédant la même longueur de chaîne et de nature chimique très semblable (K. Weber, L. Hockett, S. Creager, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8286).

La constante obtenue dans ce cas est de  $k_{\text{et}} = 1200 \text{ s}^{-1}$ . On s'attendrait à des constantes de vitesse voisines, étant donné que le 'fil' est très semblable, en supposant que le couplage électronique reste le même. Il faut se rappeler cependant que dans l'expression de la constante

de vitesse intervient l'énergie de réorganisation  $\lambda$  et que cette dernière joue un rôle important. La constante de transfert électronique entre le centre rédox et l'électrode dans la limite non adiabatique (*ie* lorsque la valeur de la constante de vitesse est contrôlée par le paramètre de couplage électronique) peut prendre une forme assez compliquée mais peut-être simplifiée moyennant certaines approximations par l'expression suivante : (C.P. Hsu, R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 584)

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} |V|^2 \exp\left(\frac{-\lambda}{4k_B T}\right) \quad (47)$$

avec

$$|V|^2 = \pi k_B T |H_{Dk}|^2 \rho_f \quad (48)$$

où  $|D_{Dk}|^2$  est le couplage effectif moyen du centre rédox avec les états  $k$  du métal et  $\rho_f$  est la densité d'états au niveau de Fermi. Cette relation a le mérite de séparer les contributions des termes de couplage électronique et d'énergie de réorganisation. Si on prend comme énergie de réorganisation pour le ferrocène la valeur rapportée par Creager, *ie*  $\lambda_{Fc} = 0.85\text{eV}$  et celle estimée à partir du modèle du continuum diélectrique pour le complexe de ruthénium, *ie*  $\lambda_{Ru} = 0.55\text{eV}$ , on peut montrer à partir de la relation (47) que 65% de l'augmentation de la constante de vitesse en passant du ferrocène au complexe cyclométallé de ruthénium s'explique par la différence d'énergie de réorganisation des deux centres rédox. Les 35% restants peuvent être liés aux incertitudes expérimentales mais aussi au fait que le couplage électronique peut être singulièrement plus élevé avec les complexes cyclométallés du ruthénium par rapport au ferrocène, comme cela a déjà pu être observé auparavant en comparant des complexes de ruthénium à valences mixtes (C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3717).

Une conclusion importante de ce travail est que la faible énergie de réorganisation des complexes cyclométallés de ruthénium permet d'avoir des constantes de vitesse élevées à  $V_{ab}$  constant. C'est particulièrement intéressant lorsque les couplages deviennent faibles, *ie* lorsque l'on allonge le fil.

#### IV. 3 Expériences sur des systèmes insaturés

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de systèmes non plus saturés mais conjugués, dans l'espoir d'étudier une famille de composés dans laquelle la distance entre le site rédox et l'extrémité soufrée pouvait varier. Ceci dans le but de vérifier la décroissance

exponentielle de la constante de vitesse et par voie de conséquence du couplage électronique avec la distance. Le but était double : nous voulions vérifier si nous pouvions reproduire les résultats de Creager obtenus sur une série de complexes possédant le même pont mais avec un site rédox ferrocène (S. Creager, C.J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J.F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1059) et nous voulions voir comment ces résultats se comparaient avec ceux obtenus sur des complexes à valences mixtes (Figure 1).

Nous avons donc entrepris d'étudier la série de composés synthétisés par C. Hortholary et al (C. Hortholary, C. Coudret, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 2167):

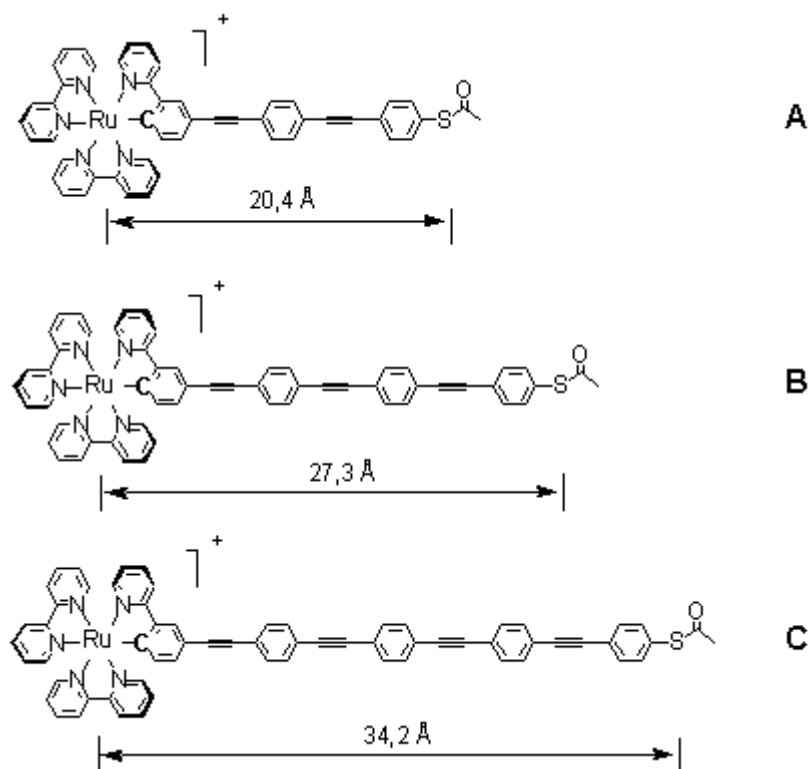


Figure 28 : Série de composés comprenant le motif  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pp})]^+$  et une chaîne conjuguée croissante du type polytolane, les distances Ru-S ont été déterminées par modélisation moléculaire (CERIUS).

Les essais effectués au CEMES sur l'appareil AUTOLAB PGSTAT100 équipé du module FRA2 (Module permettant l'analyse en fréquence) se sont avérés infructueux. Autant pour l'étude de systèmes saturés possédant des constantes de vitesses relativement peu élevées (quelques dizaines de milliers de  $\text{s}^{-1}$ ) il convenait parfaitement, autant pour des systèmes conjugués susceptibles de présenter des constantes de vitesse d'un ordre de grandeur supérieur (quelques centaines de milliers de  $\text{s}^{-1}$ ) il ne convenait plus du tout. Les essais sur les trois composés donnaient les mêmes constantes de vitesse ( $\sim 200\,000\ \text{s}^{-1}$ ), résultats aberrants et laissant soupçonner un problème de constante de temps de la cellule. Des modifications de

cellule ont été apportées sans améliorations notables. Des tentatives d'utilisation de micro-électrodes n'ont pas non plus abouti, laissant supposer dans ce cas un problème de sensibilité en courant de l'appareil.

## Résultats et perspectives

Devant cet obstacle, plusieurs possibilités sont envisageables, - modifier les molécules pour que les constantes de vitesse retombent dans des zones exploitables ou - utiliser en collaboration des appareils non commerciaux et développés spécifiquement pour des études de cinétique électrochimique rapide.

En fait, ces deux voies ont été suivies parallèlement. Une étudiante post-doctorale (H. Kaur) sous la direction de C. Coudret a modifié les molécules de C. Hortholary pour y insérer des groupes 'atténuateurs' comme une unité CH<sub>2</sub> (Figure 29) et espérer ainsi diminuer suffisamment la constante de vitesse.

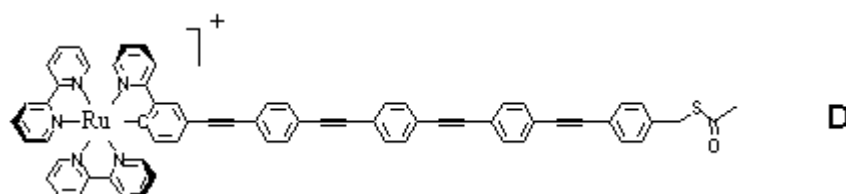


Figure 29 : Molécule conjuguée modifiée et intégrant une fonction CH<sub>2</sub> avant le groupe thioacétate.

D'autres 'atténuateurs' ou 'découpleurs' additionnels ont été utilisés portant sur l'extrémité rédox avec le souci supplémentaire de découpler le site rédox du pont. Ainsi deux autres familles ont pu être obtenues, l'une avec un lien carboxamide, l'autre avec un lien sulfonamide :

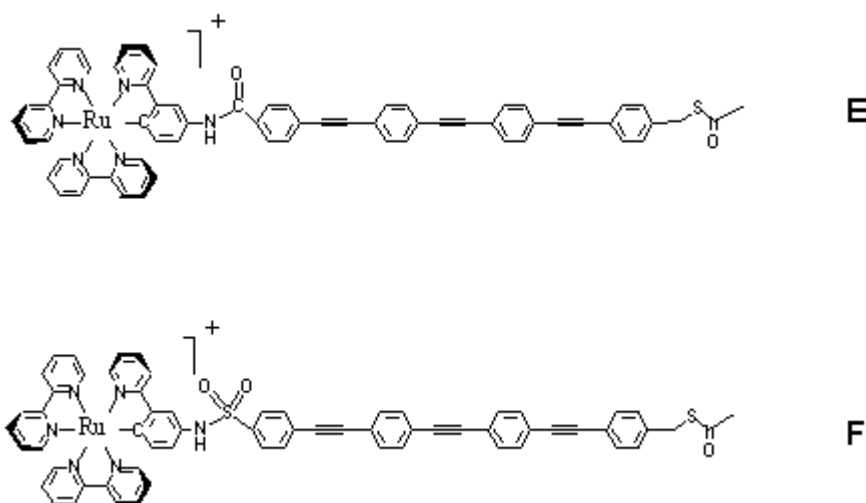


Figure 30 : Autres familles de molécules intégrant un groupe atténuateur supplémentaire ; carboxamide (D) et sulfonamide (F).

Ces molécules n'ont pas encore été testées à ce jour.

L'autre voie, qui consiste à utiliser un appareillage spécifique, a aussi été explorée. Pour cela deux possibilités se sont offertes à nous, - la première a consisté à collaborer avec le professeur R.J. Forster de l'université de Dublin pour faire des expériences de Chronoampérométrie par saut de potentiel à l'aide de micro-électrodes d'or de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les molécules testées sont celles représentées sur la figure 28. Dans ces expériences la préparation est proche de celle exposée plus haut, à savoir 20 min de trempage dans une solution éthanolique contenant l'espèce active et le thiol de soutien en proportion 1/10, mais pas de recuit. Pour avoir des signaux convenables et exploitables, le solvant et l'électrolyte support n'ont pas été l'eau et le perchlorate de sodium comme utilisés pour les expériences d'impédances, mais plutôt l'acétonitrile et le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium TFBTBA (0.2 M). Dans ces conditions, ces expériences ont permis d'accéder aux constantes de vitesses des molécules A, B et C, ainsi qu'à l'énergie de réorganisation des complexes dans le milieu en question. Ces valeurs sont reportées dans le tableau suivant :

	$k_{et}$	$R_{Ru-S}$	$\lambda$
<b>A</b>	$220\,000\text{ s}^{-1}$	$20,3\text{ \AA}$	0,65 eV
<b>B</b>	$45\,000\text{ s}^{-1}$	$27,3\text{ \AA}$	
<b>C</b>	$9\,500\text{ s}^{-1}$	$34,2\text{ \AA}$	

Il ressort en premier lieu de façon surprenante que ces valeurs sont en dessous de celles que l'on pouvait attendre pour cette famille de molécules. A partir de ces valeurs, on peut tracer la dépendance de  $\ln(k)$  en fonction de la distance Ru-S. En utilisant les relations

$$V_{ab} = V_{ab}^0 e^{(-\gamma R)}$$

et

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} |V|^2 \exp\left(\frac{-\lambda}{4k_B T}\right)$$

évoquées précédemment (cf p 19 et 66), on peut écrire :

$$k_{et} = K \exp(-2\gamma R_{Ru-S}) \quad (49)$$

On obtient bien une droite reliant ces trois points qui donne  $\gamma = 0.11\text{ \AA}^{-1}$  en accord avec les pentes obtenues à partir de la figure 1 relative aux composés à valence mixte.

Ces résultats confirment que les produits testés sont de bons fils moléculaires : en effet, la faible pente obtenue atteste d'une faible atténuation du couplage électronique en fonction de la distance. Ceci n'est pas trop surprenant et confirme les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux antérieurs. Ce qui est par contre plus surprenant est de comparer ces résultats à ceux de la littérature sur des systèmes très similaires. En effet, des molécules appartenant à la famille des oligo(phénylèneéthynylène) (OPE) ont été étudiées indépendamment par deux groupes utilisant deux techniques différentes. Dans les deux cas, ces OPE sont fonctionnalisés par des ferrocènes et possèdent une fonction thiol à une extrémité et sont aussi dilués dans des couches d'hydroxycanethiols. Le premier groupe utilise la technique ILIT (Indirect-Laser-Induced-Temperature-Jump) et obtient une pente  $\gamma = 0.29 \text{ \AA}^{-1}$  (S.B. Sachs, S.P. Dudek, R. P. Hsung, L. R. Sita, J. F. Smalley, M.D. Newton, S.W. Feldberg, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10563). Le deuxième groupe utilise la voltammétrie ac et obtient une pente  $\gamma = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$  (S. Creager, C.J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G. T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J.F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1059). On peut être pour le moins surpris par la différence notable entre ces trois valeurs, car  $\gamma$  est censé caractériser le fil indépendamment de l'environnement et de la technique utilisée.

Une explication a été donnée par Newton (M. D. Newton, dans '*Electron Transfer in Chemistry*' Ed. V. Balzani, Wiley-Vch, **2001**, 1, p47) qui attribue l'écart à une différence d'angle de torsion  $\theta$  entre les noyaux aromatiques de l'oligomère. Il s'appuie sur des calculs de couplage électroniques pour différentes valeurs de  $\theta$  et montre l'influence de la conformation sur le couplage induit. Cette explication est valable quand il y a des substituants sur les groupes phényles du pont, qui peuvent bloquer une conformation, ce qui est le cas pour les OPE étudiés par Creager (technique ac) . Mais quand on compare des OPE non substitués, cette explication ne tient plus. Ce dernier point concerne plus particulièrement la comparaison entre notre étude (par chronoampérométrie) et celle de Sachs et al (technique ILIT). Bien sûr, la différence peut provenir du centre rédox qui est différent dans les deux cas... et cela revient à définir la notion de fil moléculaire : doit-on inclure ou non le centre rédox dans le fil ? En principe, non, puisqu'on veut caractériser le pont en tant que médiateur d'interaction, et l'interaction devrait être indépendante du centre rédox aux extrémités. Ce qui n'est pas forcément le cas. Cela rejoint la discussion à propos du modèle de MacConnell évoqué plus haut (cf § III.3) où le terme T (couplage entre la première (ou la dernière) sous-unité et le site terminal) révèle toute son importance (cf éq. 35-36). Il est probable que pour les OPE possédant le complexe cyclométallé de ruthénium, cette grandeur T soit plus importante de par un plus fort recouvrement des

orbitales du pont avec celles du centre rédox comparativement aux OPE possédant le centre rédox ferrocène ! Auquel cas, on ne caractérise plus l'oligomère seul mais l'ensemble de la molécule... d'où l'utilité, sinon la nécessité, d'ajouter des 'découpleurs' pour ne plus étudier que le pont seul.

- Une deuxième collaboration a aussi vu le jour avec le Pr. C. Amatore de l'ENS de Paris VI notamment avec E. Maisonhaute. Son équipe est en effet spécialiste de l'étude de phénomènes ultra-rapides par Voltammétrie Cyclique Haute Vitesse (VCHV). Des potentiostats spécifiques ont pu être développés pour atteindre des vitesses de balayage de l'ordre de plusieurs Millions de Volts par secondes. Pour commencer, il nous a paru intéressant d'étudier un de nos composés par cette technique. Le composé le plus court a été choisi, (formule A figure 28) sachant qu'il allait donner la constante de vitesse la plus élevée.

Après différents essais, les meilleurs résultats ont été obtenus à partir d'une préparation un peu différente de celle évoquée plus haut. En effet, une micro-électrode de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre a été trempée dans une solution éthanolique ne contenant que le thiol électroactif pendant 10 min, puis trempée 20 min dans une solution de thiol de soutien, le 11-hydroxyundécane-thiol. Les VCHV ont été effectués dans l'acétonitrile avec TFBTBA 0.3M. Une série de voltammogrammes cycliques a pu être obtenue à différentes vitesses de balayage allant jusqu'à 200 000  $\text{V/s}^{-1}$ . Lors de ces expériences à très haute vitesse, il est apparu crucial de tenir compte de façon très fine de la correction de chute ohmique, c'est un facteur déterminant pour l'analyse ultérieure. Ces expériences ont permis de déterminer de manière très reproductible la constante de vitesse pour la molécule en question. Sur la figure 31, il est représenté l'écart entre les pics anodiques et cathodiques en fonction de la vitesse de balayage. Rappelons que plus le système est rapide et plus il faut balayer rapidement en potentiel pour « ouvrir » le voltammogramme.

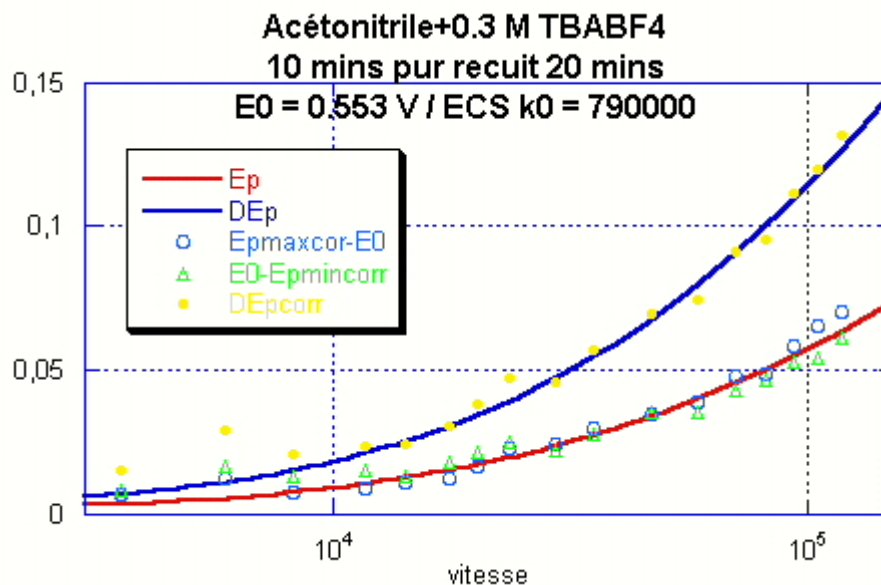


Figure 31 : Evolution expérimentale et simulation (Butler-Volmer) de l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour le composé de formule A.

Il apparaît clairement que la constante de vitesse obtenue ( $k = 790\,000\text{ s}^{-1}$ ) par la loi de type Butler-Volmer est en bon accord avec les points expérimentaux et diffère de celle obtenue par chronoampérométrie à saut de potentiel ( $k = 220\,000\text{ s}^{-1}$ ).

Bien que les techniques d'études soient différentes, on devrait obtenir les mêmes constantes de vitesse. Mais il est à noter que le mode de préparation n'est pas le même. Il se pourrait que dans l'expérience de VCHV, les molécules ne soient pas bien séparées les unes des autres et que l'étude porte sur un agrégat. Dans ce cas, des interférences constructives, via des interactions à travers l'espace, pourraient être responsables d'une amplification du couplage électronique, et par voie de conséquence d'une augmentation de la constante de vitesse comme il a déjà été évoqué par Paddon-Row. (M. Paddon-Row, dans '*Electron Transfer in Chemistry*' Ed. V. Balzani, Wiley-Vch, **2001**, 3, p224). Toujours est il que des études complémentaires sont en cours pour mieux comprendre ce phénomène. Il s'agit d'étendre ces expériences de VCHV à l'ensemble de la famille présentée sur la figure 28 et il serait nécessaire de faire des expériences de caractérisation des couches par microscopie à effet tunnel (STM) ou à force atomique (AFM) pour vérifier si les molécules se présentent sous forme d'agrégats ou sont bien séparées les unes des autres.

Des expériences préliminaires de STM ont déjà été menées en collaboration avec le CEA Saclay sur le composé saturé de la figure 26 et sur le composé insaturé B de la figure 28. (Thèse C. Hortholary 2003, Université Toulouse III). Ces expériences faites non pas sur boule d'or mais sur une surface d'or déposé sur mica, ont tendance à montrer que les molécules

électroactives sont bien dispersées sur la surface et apparaissent sous forme de spots blancs. Il ne semble pas y avoir de domaines de molécules actives et de domaines de thiols de soutien, bien qu'il soit difficile de préciser si les spots blancs correspondent à des molécules uniques !



## V MOLECULE ET FONCTION LOGIQUE

Jusqu'à présent, les travaux évoqués dans ce manuscrit s'inscrivaient dans une démarche continue sans rupture. Dans la suite, il est question d'un projet nouveau et très prospectif. Pour l'instant, aucune étude préliminaire n'a encore eu lieu. Le projet qui va suivre est issu de réflexion entre Christian Joachim (Groupe GNS, Toulouse), Bernard Barbara (Laboratoire Louis Néel, Grenoble) et moi-même. Le fruit de cette réflexion a conduit à un projet soumis dans le cadre d'une ACN (Action Concertée Nanosciences – 2003) qui n'a pas abouti mais la réflexion se poursuit. Ce projet réunit des chimistes, des théoriciens, et des physiciens expérimentateurs pour la partie caractérisation magnétique. Il porte sur un sujet qui est en plein développement en ce moment et qui traite des circuits logiques moléculaires proposés initialement par F.L. Carter dans les années 80 (F.L. Carter, *Physica 10D*, **1984**, 175, pour une revue récente, voir V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *CHEMPHYSICHEM*, **2003**, 3, 49). Le but est de construire des molécules capables de remplir une fonction logique.

### Complexes à Valence mixte et porte CNOT

Intégrer une fonction logique dans une seule molécule doit permettre d'atteindre la dimension ultime d'une machine à calculer faite de matière (C. Joachim, J.K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, **2000**, 408, J41). Différents concepts sont actuellement à l'étude pour réaliser un calcul avec une molécule:

- 1 - forcer la molécule à ressembler à un circuit électronique classique mais intégré dans la molécule (S. Ami, M. Hilda, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 367, 662 ; S. Ami, M. Hilda, C. Joachim, *Nanotechnology*, **2003**, 14, 283),
- 2 - partager la molécule en « qubits » afin d'exploiter l'ingénierie quantique développée depuis plusieurs années autour des calculateurs quantiques (M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum computation & quantum information*, Cambridge University Press **2000**)
- 3 - utiliser les comportements quantiques dynamiques intramoléculaires (L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, R. Sessoli, D. Gatteschi, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 145; B. Barbara, *Nature News and Views*, **2003**, 421, 32 ) sans partager la molécule en « qubits » (C. Joachim, *Nanotechnology*, **2002**, 13, R1; R. Stadler, M. Forschaw and C. Joachim, *Nanotechnology*, **2003**, 14, 138)

Le projet développé ici s'inscrit dans la deuxième démarche, et consiste à synthétiser une molécule qui serait susceptible de remplir la fonction de porte CNOT. La porte CNOT est le prototype de la porte quantique, elle est similaire à la porte logique classique ou-exclusif XOR, mais elle en diffère du fait qu'elle a deux entrées et deux sorties, ce qui rend cette porte réversible.

inputs		outputs	
A	B	A	B
0 >	0 >	0 >	0 >
0 >	1 >	0 >	1 >
1 >	0 >	1 >	1 >
1 >	1 >	1 >	0 >

Table de vérité de la fonction CNOT

Les symboles | 0 > ou | 1 > représentent deux états orthogonaux du système qui peuvent être l'état de polarisation du photon ou l'état fondamental et excité d'un atome, etc. Ici, en l'occurrence, cela pourra être l'état de spin +1/2 ou -1/2 d'un centre magnétique porteur d'un spin 1/2. Notons que l'output B est inversé quand l'input A est | 1 > ; en d'autres termes, A contrôle l'opération NOT sur B. Par ailleurs, l'output A est inchangé.

Notre porte CNOT à remise à zéro optique serait constituée de 2 atomes de cuivre au degré d'oxydation II (Cu(II)) qui constitueraient les entrées sorties A et B. Ces deux Cu(II) seraient maintenus en interaction magnétique, au travers des liaisons, via un squelette organique conjugué, avec un métal de transition : un ruthénium dont l'état d'oxydation peut être modifié optiquement de Ru(III) à Ru(II) (et vice versa) en utilisant la bande d'intervalence optique résultant du couplage de ce premier atome de ruthénium à un second au travers d'un ligand organique conjugué (Figure 32). Tous les atomes métalliques sont stabilisés dans leur état d'oxydation par leur propre sphère de coordination. L'originalité de ce complexe à 4 centres métalliques est de faire en sorte que les sphères de coordination des 2 cuivre soient différentes, permettant ainsi un accès optique différencié à chacun de ces atomes, en excitant une bande de transfert de charge locale.

Chaque atome de cuivre pourra constituer un qubit magnétique puisque l'état d'oxydation Cu(II) correspond à un spin 1/2 . Lorsque le ruthénium intermédiaire est dans l'état d'oxydation II, les interactions entre les deux ions Cu(II) sont négligeables et les deux

qubits qu'ils forment sont découplés. Il faut que le ruthénium intermédiaire soit porté au degré d'oxydation III pour qu'un couplage magnétique apparaisse entre les 2 atomes de cuivre. Ils forment alors un système de 2 qubits intramoléculaires couplés, qui fera office de porte CNOT. L'avantage de notre système est de pouvoir, à tout moment, dé-intriquer ces 2 atomes de cuivre en utilisant la transition optique  $\text{Ru(III)-L-Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(II)-L-Ru(III)}$ . Les interactions Cu-Cu, sont indirectes, et passent par les ligands  $\text{Cu(II)-L-Ru(II/III)}$ , photophysiquement actifs.

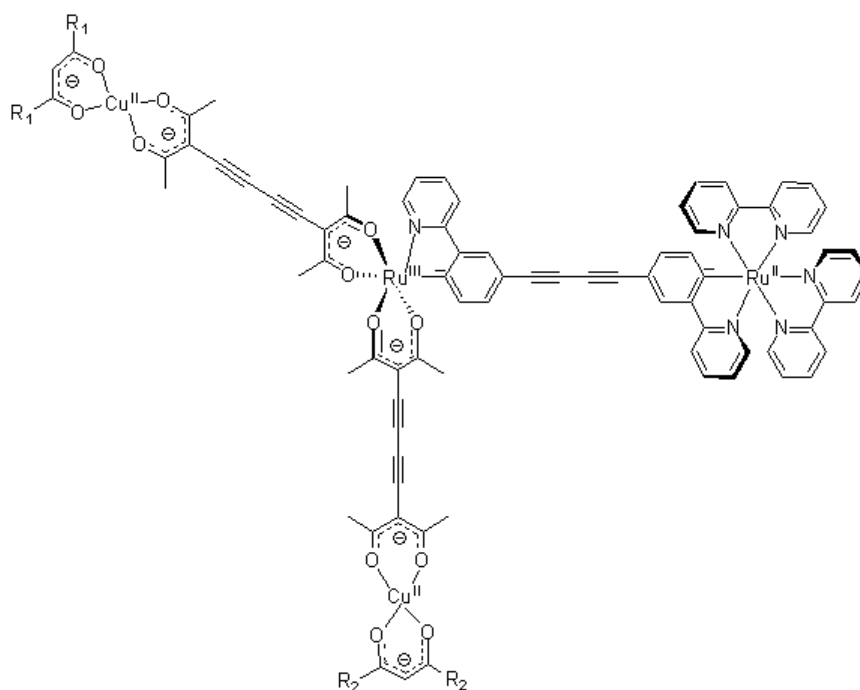


Figure 32: Complexe Cible, modèle moléculaire de porte CNOT.

La synthèse de la molécule cible (Figure 32) présente plusieurs étapes. Chacune représente un défi synthétique et doit s'appuyer sur des travaux analogues, si possible maîtrisés dans le groupe.

### a) Système dissymétrique à 2 centres Ruthénium

La première étape consiste à synthétiser un système dinucléaire dissymétrique de ruthénium. Il pourra être obtenu à partir d'une unité bien connue maintenant dans le groupe ; l'entité  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{pp})]^+$  (C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, *Chem. Comm.*, **1998**, 663). L'autre unité pouvant être obtenue à partir des travaux de M. Pfeffer, en partant de l'entité  $[\text{Ru}(\text{pp})(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$  (S.Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin *Organometallics*, **18**, 2390 ; A. D. Ryabov, V. S. Sukharev, L. Alexandrova, R. Le Lagadec, M. Pfeffer, *Inorg. Chem.*

2001, 40, 6529). Les groupes acétylacétonates sont présents pour stabiliser le degré d'oxydation +3 du ruthénium :

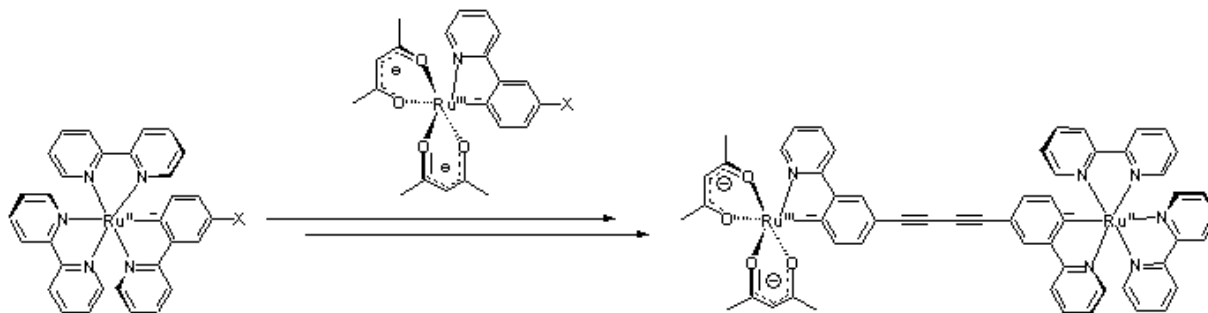


Figure 33: Complexe dinucléaire non symétrique.

### b) Système tétranucléaire avec deux branches symétriques

Des complexes tétranucléaires symétriques ont déjà été obtenus dans le groupe, en voici un exemple (E. Ishow, A. Gourdon, J.-P. Launay, P. Lecante, M. Verelst, C. Chiorboli, F. Scandola, C. Bignozzi, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3603):

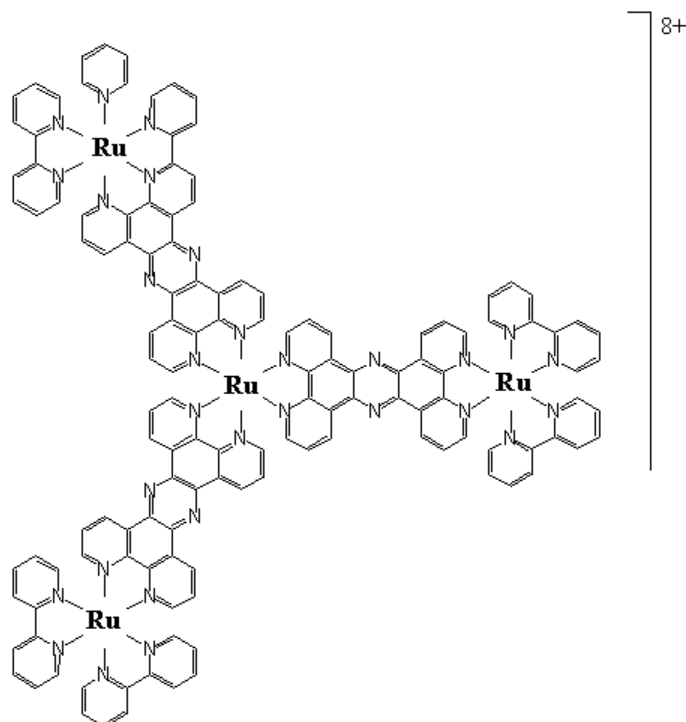


Figure 34: Exemple de complexe tétranucléaire obtenu dans le groupe GNS

Le complexe tétranucléaire cible (Figure 32) avec deux bras latéraux symétrique  $R_1 = R_2$  pourrait-être obtenu par la méthode employée par Y. Hoshino et al (Y. Hoshino, Y.

Hagihara, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 292, 64) en utilisant des groupes acétylacétonates fonctionnalisés. Par ailleurs, ces auteurs ont pu montrer que deux métaux reliés entre eux par des fonctions acétyléniques accrochés à des ligands acétylacétonato sont de très bons agents d'interaction électronique au travers des liaisons (Y. Hoshino, S. Higuchi, J. Fiedler, C-Y. Su, A. Knödler, B. Schwederski, B. Sarkar, H. Hartmann, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42,6,674).

### **c) Système tétranucléaire avec deux branches asymétriques**

Le fait de dissymétriser la molécule, *ie* de prendre des substituants  $R_1$  et  $R_2$  différents, permettra de moduler le couplage magnétique et aussi d'exciter de manière sélective et différenciée les ions Cu(II) afin de programmer optiquement la porte CNOT.

L'hamiltonien magnétique de cette molécule cible devra être proche de celui d'une porte CNOT. Les 2 qubits portés par les 2 Cu(II) interagissent au travers du Ru(III) central. Un bon choix des groupement  $R_1$  et  $R_2$  relativement au niveau électronique  $d^5$  du Ru(III), devrait permettre les échanges temporels  $|1\ 0\rangle \rightarrow |1\ 1\rangle$  et  $|1\ 1\rangle \rightarrow |1\ 0\rangle$  entre les 2 Cu(II) au travers de Ru(III).

### **d) Equipement des molécules pour être étudiées sur une surface**

Ce complexe n'a pas une structure chimique adaptée à l'adsorption sur une surface, or ce sera nécessaire pour qu'il puisse être manipulé puis observé par microscopie à champ proche, afin de permettre une programmation locale de la porte CNOT. Il faudra apporter des modifications aux sphères de coordination et ajouter des pieds sous forme de substituants notés R sur la figure 35. La partie active de la molécule sera ainsi séparée de la surface. Les groupes R pourront être des groupes tertiobutyles par exemple.

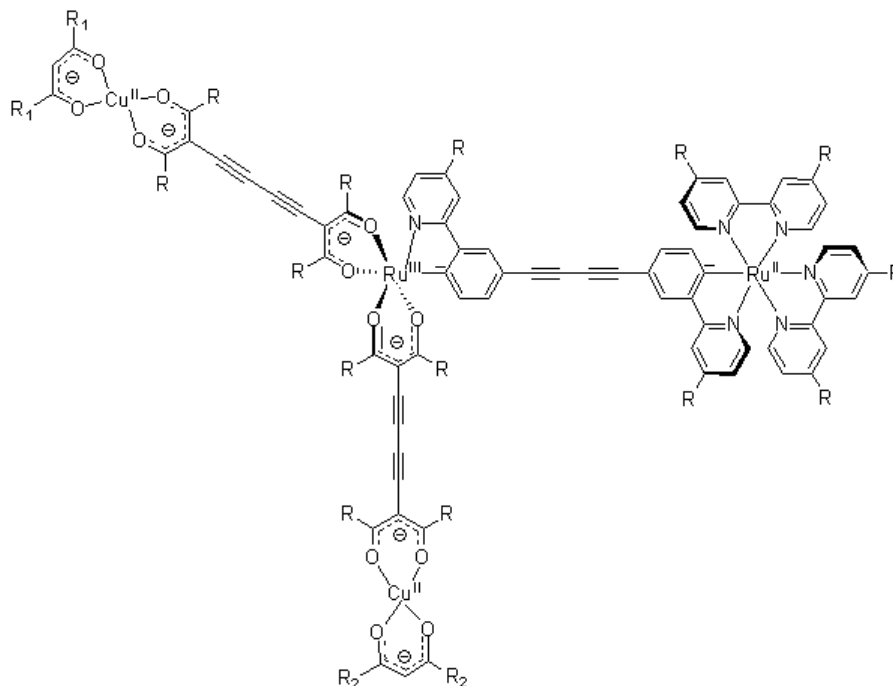


Figure 35: complexe cible possédant des substituents R pour séparer la molécule de la surface.

La surface sera choisie isolante, car une surface métallique entraînerait un quenching des états excités.

### e) Une seule molécule CNOT ?

Ces molécules sont destinées à être caractérisées magnétiquement par l'équipe du Pr. Barbara. Les premières mesures magnétiques seront effectuées sur le magnétomètre à microSQUID du laboratoire Louis Néel. Unique au monde par ses performances en sensibilité ( $10^{10}$  fois mieux qu'un magnétomètre à SQUID conventionnel), il permet aussi d'appliquer avec précision un champ magnétique pouvant atteindre 5T, dans toutes les directions de l'espace et à différentes vitesses de balayage. La gamme de températures va de 7 K à 30 mK.

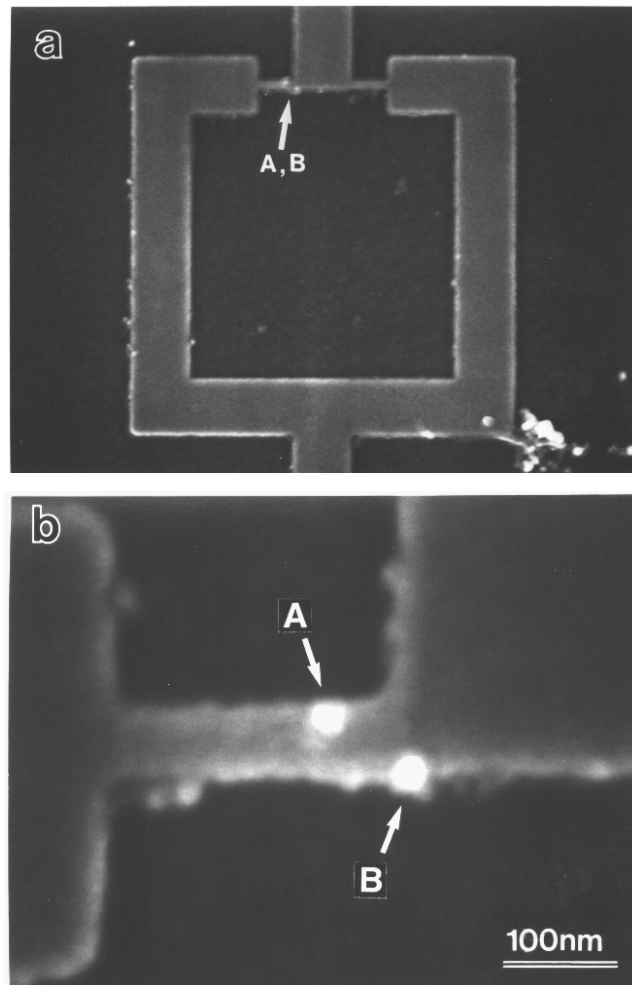
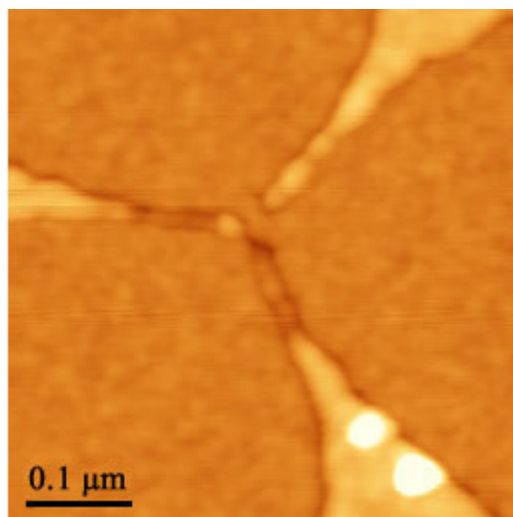


Figure 36: a) Image d'un micro-SQUID en microscopie électronique à balayage sur lequel des nanoparticules de Co sont dispersées b) Agrandissement de la figure a) faisant apparaître deux nanoparticules de 20nm couplées au SQUID.

L'utilisation de capteurs à micro-SQUIDs a récemment été complétée par celle de microsondes de Hall, d'un emploi plus facile et permettant d'atteindre la température ambiante. Au cours de ce projet, il est prévu d'étendre ces mesures ultra-sensibles au cas où l'échantillon est éclairé. Cela nous permettra de caractériser nos molécules et l'influence de l'irradiation optique sur les interactions magnétiques, à très basse température, *ie* même si les interactions sont très faibles. Les échantillons pourront être de petits grains monocristallins de taille micronique ou submicronique.

Mais dans le futur, nos molécules sont destinées, après transformation, à être adsorbées sur une surface isolante. Le groupe GNS a beaucoup travaillé la nano-lithographie électronique en collaboration avec le LAAS. Il nous est possible de fabriquer maintenant des systèmes de 3 électrodes de 20 nm de large séparées souvent de moins de 10 nm (voir figure ci dessous). Encore un effort de fabrication et ces électrodes seront prêtes à accueillir une

porte CNOT moléculaire. Il sera alors possible d'utiliser par exemple la pointe métallique d'un AFM UHV (disponible dans le groupe GNS) pour modifier (sous champ magnétique) l'état magnétique d'un des 2 Cu(II), le courant tunnel passant de la pointe vers une nano-électrode au travers par exemple d'un des 2 Cu(II).



Il existe un grand nombre de possibilités d'exciter localement une molécule. Dans le cas magnétique, les techniques dérivées du microscope à effet tunnel, MFM, STM-ESR ou SNOM sont parfaitement adaptées. Mais il nous faut d'abord développer la chimie de ces molécules et étudier leur comportement magnétique afin de bien optimiser les interactions magnétiques intramoléculaires entre les 2 Cu(II).

## **VI CONCLUSION**

Il est temps de conclure ce manuscrit, et je voudrai le faire en reprenant les points essentiels du travail évoqué ci-avant :

La première partie de ce travail évoque mon travail de thèse et celui effectué pendant mes premières années au CEMES. J'y ai appris le magnétisme concernant les systèmes moléculaires discrets, aussi bien sur les métalloprotéines que sur les complexes de la chimie de coordination et de la chimie du solide. J'ai donc travaillé sur des systèmes où les électrons étaient localisés et où les propriétés émanaient d'interactions à courtes distances.

La deuxième partie, elle, concerne mes premiers travaux dans le groupe Electronique Moléculaire, axés sur les propriétés électroniques de systèmes à valences mixtes et plus particulièrement de nature purement organique. Ce travail a permis de mettre en évidence les caractéristiques de ceux-ci par rapport à leurs analogues inorganiques. L'avantage principal des systèmes organiques est de permettre une étude théorique poussée en utilisant les méthodes semi-empirique et ab-initio. Le principal défaut de ces systèmes réside dans le fait qu'il est très difficile de définir de manière précise la nature du centre redox et sa délocalisation spatiale, rendant du même coup mal définie la distance parcourue par l'électron lors du transfert électronique.

La troisième partie est consacrée à mes tentatives pour synthétiser et étudier des systèmes possédant des électrons localisés donc magnétiques, pour voir si ces systèmes ne peuvent pas répondre aux limites posées par les systèmes à valences mixtes concernant la variation de l'interaction électronique en fonction de la distance. L'objectif est de construire une famille de complexes dinucléaires homovalents paramagnétiques avec une longueur de pont variable et croissante, pour étudier in fine la dépendance de l'interaction magnétique en fonction de la distance, pour des distances métal-métal supérieures à 25 Å. Lors de ce travail, nous avons découvert des structures de molécules particulières (molécules coudées par suite de la coordination spéciale du phénylcyanamide au ruthénium) qu'il serait intéressant de développer pour aborder des nouveaux champs d'études comme les interférences quantiques ou même les automates cellulaires.

La quatrième partie est reliée à la partie précédente dans le sens où la motivation est la même, *ie* trouver une solution alternative pour étudier la 'communication' électronique à longue distance. Elle fait appel à une méthode électrochimique, la spectroscopie d'impédance ou voltammétrie ac. Nous avons acquis et développé un savoir faire certain dans ce domaine. Ces expériences sont délicates et beaucoup de problèmes restent ouverts. Il est certain qu'un

travail important reste à faire en collaboration avec des spécialistes du domaine, par exemple pour étudier des systèmes rapides.

La cinquième partie est dévolue au projet de fabriquer des molécules remplissant une fonction logique. Elle est purement prospective et en est au stade embryonnaire. A l'instar des travaux précédents, la fonction recherchée est liée à la molécule unique et non plus liée à une assemblée de molécules. Ce projet a donc le mérite de s'inscrire franchement dans les thématiques du groupe, en ce qu'il répond à une motivation forte de travailler sur une seule molécule. Dans ce projet, les trois parties sont également importantes (chimie, théorie, caractérisation) dans le sens où tout reste à faire...

## LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

### Ordre chronologique

### Publications parues ou acceptées

- P1 “Dinuclear Manganese (II,III,IV) Model Complexes for the Active Center of the Metalloprotein Photosystem II: Synthesis, Magnetism and Crystal Structure of  $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}][\text{ClO}_4]_3$  (L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane).”  
K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss & J. Heinze. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986** 25, 1030-1031.
- P2 “Magnetization of the Oxidized and Reduced Three-iron Cluster of *Desulfovibrio gigas* Ferrédoxin II.”  
E. P. Day, J. Peterson, J. Bonvoisin, I. Moura & J. J. G. Moura. *J. Biol. Chem.* **1988** 263, 3684-3689.
- P3 “Magnetization of the Sulfite and Nitrite Complexes of Oxidized Sulfite and Nitrite Reductases: EPR Silent Spin  $S = 1/2$  States.”  
E. P. Day, J. Peterson, J. Bonvoisin, L. J. Young, J. O. Wilkerson & L. M. Siegel. *Biochemistry* **1988** 27, 2126-2132.
- P4 “Magnetization and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Reduced Uteroferrin and Its "EPR-silent" Phosphate Complex.”  
E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. Bonvoisin, R. H. Sands & L. Que Jr. *J. Biol. Chem.* **1988** 263, 15561-15567.
- P5 “Synthesis, Crystal Structures, Reactivity and Magnetochemistry of a Series of Binuclear complexes of Manganese (II),(III) and (IV) of Biological Relevance. The Crystal Structure of  $[\text{L}'\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}'][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Containing an Unprecedented Short Mn...Mn distance of 2.296 Å.”  
K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S.E. Vitols & J.-J. Girerd. *J. Am. Chem. Soc.* **1988** 110, 7398-7411.
- P6 “Voltamperometric and Spectroscopic Studies of the behaviour of Manganese (II) and Manganese (III) porphyrins with dioxygen and superoxyde ion. Evidence for the formation of a mixed-valence dimeric manganese porphyrin.”  
M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer, J. Bonvoisin, J.-J. Girerd, C. Boucly-Goester & P. Boucly. *Inorg. Chem.* **1989** 28, 3533-3538.
- P7 “Synthesis, ESR-Spectrum and Magnetic Properties of a Heterobinuclear Complex Containing the  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{III}}\}^{2+}$ -Core.”  
U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, J. Bonvoisin & J.-J. Girerd. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989** 10, 633-636.
- P8 “Spin Exchange Coupling in Asymmetric Heterodinuclear Complexes Containing the  $\mu$ -Oxo-bis( $\mu$ -acetato) dimetal Core.”

- R. Hotzelmann, K. Wieghardt, U. Flörke, H. J. Haupt, D.C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin & J.-J. Girerd. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 1681-1696.
- P9 “Theoretical study of the multiline EPR signal from the S2 state of the oxygen evolving complex of photosystem II. A new investigation.”  
J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd & J.-L. Zimmermann. *Biophys. J.* **1992** 61, 1076-1086.
- P10 “Crystal structure of monoclinic MnSe2O5 and comparative magnetic study of monoclinic and orthorhombic varieties.”  
J. Bonvoisin, J. Galy & J.-C. Trombe. *J. Solid State Chem.* **1993** 107, 171-178
- P11 “Organic-Mixed Valence Systems: Intervalence transition in partly oxidized aromatic polyamines. Electrochemical and optical Studies.”  
J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer & F. Carl De Schryver. *J. Phys. Chem.* **1994** 98, 5052-5057.
- P12 “Purely Organic Mixed-Valence Molecules with Nanometric Dimensions Showing Long-Range Electron Transfer. Synthesis, and Optical and EPR Studies of a Radical Anion Derived from a Bis(triarylmethyl)Diradical.”  
J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira & J. Veciana *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** 33, 2106-2109.
- P13 "Layered hydrogenselenites". II. Synthesis, structure studies and magnetic properties of a novel series of bimetallic hydrogenselenites:  $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , M(II) = Mn, Co, Ni, Cu, Zn.  
A.-M. Lafront, J.-C. Trombe & J. Bonvoisin *Inorg. Chim. Acta.* **1995** 238, 15-22.
- P14 “Intervalence Transitions in Mixed Valence Bis(tetrathiafulvalene) Compounds. “  
K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dives & D. Dehareng. *J. Amer. Chem. Soc.* **1995** 117, 9995-10002
- P15 “Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Measurement of two new diselenites:  $\text{M}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$  with M=Fe(III), Cr(III).”  
A.-M. Lafront, J. Bonvoisin, J.-C. Trombe. *J. Solid State Chem.* **1996** 122, 130-138.
- P16 “Organic-Mixed Valence Systems: II Two-centers and three-centers compounds with Meta-connections around a central phenylene ring.”  
J. Bonvoisin, J.-P. Launay, W. Verbouwe, M. Van der Auweraer & F. Carl De Schryver. *J. Phys Chem.* **1996** 100, 17079-17082.
- P17 “Intramolecular Electron Transfer Phenomena in Purely Organic Mixed-Valence High-Spin Ions: A Triplet Anion Case.”  
J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Adv. Mater.* **1996** 8, 748
- P18 “Exchange integrals of vanadates as revealed by magnetic susceptibility measurements of  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ .”  
F. Mila, P. Millet & J. Bonvoisin. *Phys. Rev. B* **1996** 11925-11928.

- P19 “Study of Intervalence Bands due to Reversible Electron Transfer Phenomena in Purely Organic Mixed-Valence High-Spin Molecules.”  
J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Synth. Met.* **1997** 85, 1651-1654.
- P20 “Coexistence of Ferromagnetic Coupling and Intramolecular Electron Transfer in a Purely Organic Mixed-Valence Molecule with a Triplet Ground State.”  
J. Sedo, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin & J.-P. Launay, J. Veciana. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997** 306, 125-132.
- P21 “Experimental Evidence of the Symmetry Breakdown in BIS-TTF compounds.”  
K. Pokhodnia, P. Cassoux, J. Bonvoisin, A. Mlayah, L. Brossard, S. Frenzel & K. Müllen. *J. Phys. Chem. B* **1997** 101, 3665-3670
- P22 “Synthesis, Structure and Magnetic Measurement of a new Layered Copper Hydrogenselenites:  $[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}]^- \cdot \text{NH}_4^+$ .”  
J.-C. Trombe, A.-M. Lafront & J. Bonvoisin. *Inorg. Chim. Acta.* **1997** 262, 47-51.
- P23 “Magnetic properties of  $\text{MgV}_2\text{O}_5$ , a coupled ladder system.”  
P. Millet, C. Satto, J. Bonvoisin, B. Normand, K. Penc, M. Albrecht & F. Mila. *Phys. Rev. B* **1998** 57, 5005-5008.
- P24 “Synthesis, Crystal Structure and Second-Order NLO Properties of a New phase-Matchable Pentamethinium Dye.”  
P.G. Lacroix, I. Malfant, C. Payrastre, J.G. Wolf, J. Bonvoisin & K. Nakatani. *Chem. Mater.* **1998** 10, 1135-1140.
- P25 “Generation and Study of Nanometric Organic Mixed Valence Systems derived from Triarylmethyl Diradicals. Influence of the Topology on the long Range Electron Transfer Phenomenon.”  
C Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J.-P. Launay & J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **2001** 1, 240-250
- P26 “(Bipyridine)(terpyridine)(4-iodophenylcyanamide)ruthenium(II) complex: Crystallography, Electronic Absorption Spectroscopy, Cyclic Voltammetry and ESR Measurements.”  
E. Sondaz, A. Gourdon, J.-P. Launay & J. Bonvoisin. *Inorg. Chim. Acta* **2001** 316, 79-88
- P27 “X-Ray structure of a Ruthenium dinuclear complex incorporating 4-4'-bis(cyanamidophenylethynyl)benzene as ligand, a conjugated bridge two nanometers in length.”  
E. Sondaz, J. Jaud, J.-P. Launay & J. Bonvoisin. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** 8, 1924-1927
- P28 “A New Redox Site as an Alternative to Ferrocene to Study Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers.”  
C. Hortholary, F. Minc, C. Coudret, J. Bonvoisin & J.-P. Launay *Chem. Comm.* **2002** 1932-1933
- P29 “Crystal Structure of N,N-bis-(3-Carbomethoxy-5-methyl-pyrazol-1-ylmethyl)aniline.”  
M. Daoudi, N. Ben Larbi, D. Benjelloun, A. Kerbal, J.-P. Launay, J. Bonvoisin, J. Jaud, M. Mimouni & T. Ben-Hadda. *Molecules* **2002** 7, 690-696

- P30 “Crystal Structure of N,N,N',N'-tetra-[(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl) methyl]*para*-phenylenediamine.”  
M. Daoudi, N. Ben Larbi, D. Benjelloun, A. Kerbal, J.-P. Launay, J. Bonvoisin, J. Jaud, M. Mimouni & T. Ben-Hadda. *Molecules* **2003** 8, 269-274
- P31 “(Terpyridine)(acetylacetonate)ruthenium(II) complex with a zwitterionic form of phosphoniophenylcyanamide ligand.”  
L. Dudd, M. Hart, D. Ring, E. Sondaz, J. Bonvoisin & Y. Coppel. *Inorg. Chem. Comm.* **2003** 6, 1400-1405.

## **Autres publications**

- P32 “1,1'-Dithiolenes: The good, the not bad, and the ugly.”  
P. Cassoux, C.J. Bowlas, K. Lahlil, A. Moradpour, J. Bonvoisin & J.-P. Launay. *Acta Physica Polonica A* **1995** 87, 4-5, 743-748
- P33 “L' Electronique Moléculaire, De la chimie à la physique et réciproquement. ”  
J.-P. Launay, C. Joachim, A. Gourdon, J. Bonvoisin & C. Coudret. *Sciences Chimiques, Lettre des départements scientifiques du CNRS* **1995** 54, 12-16

## **Communications à des congrès**

### **Conférences invitées**

- C1 Propriétés magnétique de systèmes polymétalliques d'origine biologique ou synthétique - C.E.N.G Grenoble (J.M. Latour) Mai 1989.
- C2 Etude magnétique de systèmes polymétallique d'origine biologique ou synthétique - C.E.A. Saclay (W. Rutherford) Septembre 1989.
- C3 Electronica Molecular - II Jornada científica del Instituto de Ciencia Molecular de la Universitat de Valencia - Valence (Espagne) Novembre 2001.
- C4 Systèmes à Valence Mixte Organique et Inorganique, Enjeux en EM - Université d'Angers, Laboratoire IMMO (A. Gorgues, P. Hudhomme) 26 Octobre 2002.
- C5 Alternatives aux Systèmes à Valences Mixtes pour l'étude de la communication électronique – CIM2 – Jussieu 12 Mai 2003.

### **Communications orales**

- C6 Transfert d'électron dans les systèmes organiques à valences mixtes - CONCOORD-GECOM 94, Grenoble, 1994.
- C7 Etude électrochimique et optique de quelques systèmes organiques à valences mixtes. Application à l'électronique moléculaire. - 2<sup>e</sup> JJPC (Journées Nationales des Jeunes Physico-Chimistes), Bordeaux, 1994.

- C8 Interest of Organic Mixed Valence Systems - 1<sup>st</sup> Meeting of the Network on Electron and Energy Transfer in Model Systems and their Implication for Molecular Electronics. Louvain, Belgique, 1995.
- C9 Electronic Structure of Molybdenum Trispyrazolylborate Complexes - J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. A. McCleverty, M. Ward. Second Meeting of the Network on Electron and Energy Transfer in Model Systems and their Implication for Molecular Electronics. Ferrare (Italie) 1996.
- C10 Interplay between Magnetic Exchange Interaction and Effective Electronic Coupling on Organic and Inorganic Homovalent and Mixed-Valence Compounds. - 1<sup>st</sup> French-Spanish Workshop on Magnetism and Molecular Electronics, Valence, Espagne, 1997.
- C11 Recents Results on Aromatic Polyamines. On the experimental limitation of the Electronic Coupling. - Third Meeting of the Network on Electron and Energy Transfer in Model Systems and their Implication for Molecular Electronics. Sitges, Espagne, 1997.
- C12 Sur l'étude de la communication électronique entre deux sites rédox - CONCOORD-GECOM 1998, Noirmoutiers, France.
- C13 Electrochemical method of electron transfer - NANOMOL Kick-off Meeting La clusaz Janvier 2000.
- C14 Report on new electrochemical measurements - NANOMOL Aspet 3-6 mai 2001.
- C15 Long Range Electron Transfer through Self-Assembled Monolayer on Gold electrode probed by Impedance Spectroscopy - Metal-containing Molecules 2<sup>nd</sup> Chianti Electrochemistry Meeting, Siena (Italy) 13-18 Juin 2002.

## **Affiches**

- C16 Transition from Ferromagnetism to Antiferromagnetism in a Manganese dimer by one electron oxidation - J. Bonvoisin, J.-J. Girerd, K. Wieghardt. 11<sup>th</sup> Midwest Photosynthesis Meeting, Indiana U.S.A, 1986.
- C17 Magnetic Properties of Manganese Clusters related to the active site of the Oxygen Evolving Complex in Photosynthesis - J.-J. Girerd, G. Blondin, J. Bonvoisin, M.F. Charlot, M. Corbella, S. Ménage, S.E. Vitols, K. Wieghardt, M. Perrée-Fauvet, J. Huet, A. Gaudemer, P. Boucly. 3<sup>rd</sup> International Conference of Bio Inorganic Chemistry, The Netherlands, 1987.
- C18 a) SQUID Magnetization Study of the [3Fe-4S] cluster in D.gigas Ferrédoxin II - J. Bonvoisin, J. Peterson, I. Moura, J.-J.G. Moura, E.P. Day
- b) Exchange coupling in the binuclear iron protein Uteroferrin. A SQUID magnetization study - J. Peterson, J. Bonvoisin, S.S. David, L. Que Jr., E.-P. Day
- c) Sulfite Complex of Sulfite Reductase: EPR Silent Spin  $S=1/2$  State - E.-P. Day, J. Bonvoisin, J. Peterson, J. Wilkerson, L.J. Young, L.M. Siegel. 194<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans U.S.A, 1988.

- C19 A spin coupling model involving valence delocalization - M.-F. Charlot, J. Bonvoisin, J.-J. Girerd. 1<sup>st</sup> European Inorganic Chemistry Seminar, Dourdan, 1988.
- C20 Biomagnétisme de clusters Fer-Soufre - J. Bonvoisin, E.-P. Day. Interface Physique biologie, Ecole polytechnique, Palaiseau, 1988.
- C21 Magnetic properties of  $[M(III)M'(III)O(CH_3CO_2)_2]^{2+}$  Units - J. Bonvoisin, J.-J. Girerd, U. Bossek, K. Wiegardt. SAMBAS II, Colloque de chimie bio-inorganique, Le Bischenberg, 1988.
- C22 Solvent-dependance of the reaction of Manganese porphyrins with superoxide ion - A. Gaudemer, M. Perrée-Fauvet, J.-J. Girerd, J. Bonvoisin, P. Boucly. 4<sup>th</sup> International Conference of Bio Inorganic Chemistry, 1988.
- C23 Magnetic exchange paths in heterobinuclear complexes containing a  $\mu$ -Oxo-bis( $\mu$ -acetato)dimetal core - K. Wiegardt, U. Bossek, R. Hotzemann, J. Bonvoisin, J.-J. Girerd, U. Flörke, H.J. Haupt, D. Weatherburn. XXVII<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry, Brisbane, Australie, 1989.
- C24 Crossed orbital interactions: relevance to magnetic properties of linear or bent M(III)-O-M'(III) units - J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd, K. Wiegardt. IV<sup>eme</sup> congrès de la société française de Chimie, Strasbourg, 1991.
- C25 Theoretical study of the multiline EPR signal for the S<sub>2</sub> state of the oxygen evolving complex of photosystem II. A new investigation - J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd, J.-L. Zimmermann. EUCHEM-EICS III, Il Ciocco, Italy, 1991.
- C26 Organic mixed valence systems: Intervalence transition in partly oxidized aromatic polyamines. Electrochemical and optical studies - J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F.C. de Schryver. 6<sup>th</sup> Symposium on Unconventional Photoactive Solids, Leuven, Belgium 1993.
- C27 Equilibre de phases dans le système Antimoine - Vanadium – Oxygène - R. Enjalbert, M. Ewanje, J. Bonvoisin, J. Galy. XXe JEEP (Journées d'Etude des Equilibres entre Phases), Bordeaux, 1994.
- C28 Sélénites à structure en feuillets: étude magnéto-structurale - A-M. Lafront, J. Bonvoisin, J.-C. Trombe. SFC, Journées Jeunes Chercheurs, Toulouse, 1994.
- C29 Dynamique du transfert d'électron dans les systèmes organiques à valences mixtes - J. Bonvoisin, J.-P. Launay. Galerie 94, Mont Sainte Odile, 1994.
- C30 Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Measurement of two new diselenites:  $M_2(Se_2O_5)_3$  with M=Fe(III), Cr(III) - A.-M. Lafront, J. Bonvoisin, J.-C. Trombe. V<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Montpellier, 1995.
- C31 Electrochemical screening of molecular wires. PartII: Electrochemical set-up - 9<sup>th</sup> MEL-ARI/NID Workshop, Catania (Italy) 6-8 février 2002.

C32 New family of Ruthenium-terpyridine-bipyridine complexes incorporating cyanamides ligands - SfC Eurochem Toulouse 2002, 8-11 Juillet 2002.

C33 New family of ruthenium complexes incorporating cyanamides ligands –ECME7, Avignon, 10-14 Septembre 2003.

### **Participation à des congrès**

C34 Participation au NATO Workshop Nanomagnetic Devices. Madrid, 1992.

C35 Participation à l'école d'Eté du C.N.R.S. Chimie de Coordination. Gujan-Mestras, 1996.

C36 Participation à la 5<sup>eme</sup> Réunion des Chimistes Théoriciens Français. Arcachon, 1996.

C37 Participation au 4<sup>th</sup> Meeting of the Network on Electron and Energy Transfer in Model System and their implication for Molecular Electronics. Toulouse, France, 1998

C38 Participation au 33<sup>rd</sup> Heyrovsky Discussion about 'Nanostructures on Electrodes'- Prague 18-22 juin 2000.

### **Participation à des réseaux**

- Human Capital and Mobility Network on 'Electron and Energy transfer in Model Systems and their implication in Molecular Electronics'

- FET Project IST NANOMOL (Manufacturing of Nano-Scale Molecular Electronic Devices) 1999-2003

## **ENCADREMENT**

### **Maîtrise & ERASMUS**

1. F. Kobbi, “Automatisation d'une balance magnétique” INSA Juin-Septembre 1991
2. R. Azzoug, “Synthèse et caractérisation de complexes à base de diméthylglyoxime” Février 1992
3. R. Wessel, “Etude électrochimique et spectroscopique de composés organiques à valence mixte” Septembre 1997
4. S. Pagnoncelli, “ Synthèse et étude de complexes de Ruthénium avec des ligands du type terpyridils et bipyridils substitués ” Juillet 1999
5. L. Dudd, “ Electron transfer in dinuclear ruthenium complexes ” Février-Mai 2000
6. M. Hart, “ Synthesis of {[Ru(tpy)(acac)]<sub>2</sub>μ-(dicyd)} ” Février-Mai 2001
7. Z. Sandlin, “ Investigation of Vab Coupling Constant ” Mai-juillet 2001
8. D. Ring, “ Synthesis of {[Ru(tpy)(acac)]<sub>2</sub>μ-(NCN-Ph<sub>2</sub>-NCN)} ” Février-Mai 2002
9. A. Baker, “ Synthesis of [Ru(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-μ-(di-phenylcyanamido-ethyne)<sub>2</sub> ” Février-Mai 2003

### **DEA**

1. A.M. Lafront, “Synthèse et étude de sélénites et disélénites de métaux de transition.” DEA de Sciences des matériaux (1991-1992)
2. S. Frau, “Synthèse et étude de complexes porphyriniques du Mn(III).” DEA de chimie moléculaire et supramoléculaire (1991-1992)
3. D. Moryusef, “Synthèse, propriétés électrochimiques et magnétiques d'un complexe dinucléaire de molybdène. Implication pour l'Electronique Moléculaire.” DEA de Chimie et Physico Chimie des Eléments de Transition. (1996-1997)
4. E. Sondaz, “Synthèse d'une nouvelle famille de molécules du type: ruthenium-cyanamide, pour l'électronique moléculaire ” DEA de Chimie et Physico-chimie des Eléments de Transition. (1997-1998)
5. N. Wirtz, “Synthèse et étude de complexe de Vanadium, leur intérêt en électronique moléculaire.” DEA de Chimie et Physico-chimie des Eléments de Transition. (1998-1999)
6. M. Fabre, “ Vers de nouveaux complexes dinucléaires ruthénium-cyanamides pour l'étude du transfert d'électrons ” DEA de Chimie et Physico-chimie des Eléments de Transition. (2002-2003)

## **Doctorat de l'Université Paul Sabatier**

1. Anne-Marie Lafront (Encadrement 50%) 1992-1995  
“Sélénites” des métaux de transition 3d de dimensionnalité variée: Synthèse, caractérisation et étude magnéto-structurale.  
Soutenue le 29 septembre **1995**. Spécialité : Sciences des matériaux. Jury : J. Galy, A. Castro-Lozano, R. Clément, A. Gleizes, J.-P. Legros, C. Rey, J. Bonvoisin & J.C. Trombe.
2. Elodie Sondaz (Encadrement 100%) 1998-2001  
“Synthèses et caractérisations de complexes Ruthénium-cyanamides : composés modèles pour l'étude de la communication électronique”  
Soutenue le 31 octobre **2001**. Spécialité : Chimie et physico-chimie Inorganiques.  
Jury : J.-P. Collin, H. Le bozec, J.-M. Latour, P.-L. Fabre, J.-P. Launay & J. Bonvoisin.
3. Cédric Hortholary (Encadrement 25%) 2000-2003  
‘Criblage de structures chimiques – modèles de composants pour l'électronique moléculaire’  
Soutenue le 3 juillet **2003**. Spécialité : Electronique moléculaire Jury : C. Amatore, J.-P. Bourgoïn, M. Pfeffer, C. Mingotaud, C. Coudret, J.-P. Launay.

## **Thèse d'Etat**

1. M. Daoudi, (Encadrement variable ~30%) 1998-2003  
“Synthèse, Caractérisation et Activités de Nouveaux Hétérocycles Azotés et de leurs complexes de Ruthéniums (II)”  
Thèse coencadrée avec les Pr. T. Ben-Hadda (Fès, Oujda) et Pr. J.-P. Launay.

## **ENSEIGNEMENT**

- TP & TD en Maîtrise de Chimie Physique (1989), Magistère de chimie (1988), DEUG 1<sup>ère</sup> année (1985) - Enseignement à l'université de Paris XI Orsay et IUT Chimie 1<sup>ère</sup> année (1988) à l'IUT d'Orsay.
- Licence de chimie-Physique – Université Paul Sabatier - Enseignement de travaux pratiques - 36H en UL2 (1990-1994)
- DEA de Sciences des matériaux – Séminaire : "Propriétés magnétiques de matériaux inorganiques moléculaires" Septembre 1990.
- Participation à l'organisation et implication dans l'enseignement pour un stage MAFPEN TCB 205 "Théories Modernes de la liaison et de la réactivité chimiques" 29-30 avril 1996 Toulouse.
- Agrégation de Sciences-Physique (Chimie) - Université Paul Sabatier - TP - 16H - Unité de Formation et de Recherche de Physique-Chimie-Automatique - Université Paul Sabatier (1998-1999)
- DEA de Chimie et Physico-chimie des Eléments de Transition - Université Paul Sabatier – cours 'Chimie Inorganique et Transfert d'électron' 12H (1999-2003)

## **AUTRES ACTIVITES**

### **Diffusion de l'information scientifique – Préparation de congrès**

- Participation à l'organisation du CONCOORD-GECOM 96, 19-23 mai 1996 Aspet Haute-Garonne

### **Participation à des jurys de thèse**

- Daniel Ruiz – Institut de Ciencia de Materials de Barcelona (CSIC), Barcelona, Spain - Février 1996  
“Sistema polirradicalarios de alto espin y naturaleza dendrimerica. Sintesis y estudio de sus propiedades magneticas y electronicas.”
- Frédéric Dumur – Université d’Angers – UFR Sciences - Octobre 2002  
“Nouveaux matériaux moléculaires fonctionnels intégrant des motifs « donneur » et « accepteur » conjugués ou fusionnés : Synthèse, propriétés et interactions électroniques.”

### **Activités d'animation et d'administration de la recherche**

- Secrétaire adjoint à la section locale SfC Midi-Pyrénées (1995-1999)
- Responsable du service de mesures physiques (1 technicien) (1994-)
- Responsable des stages en chimie au Laboratoire (1994-)
- Responsable des séminaires au Laboratoire 'Les mercredis de la boule' (1999-)
- Membre élu au conseil de Laboratoire (1990-1994)
- Membre élu au conseil de Laboratoire (2003-)
- Membre élu au conseil scientifique du Laboratoire (1998-2000)
- Membre nommé de la commission de spécialistes de l’Université Paul Sabatier pour la section 31 du CNU (1998-2001)
- Membre élu à la commission de spécialistes de l’Université Paul Sabatier pour la section 32 du CNU (2001-)
- Correspondant WEB pour le groupe Nanosciences



## **PUBLICATIONS CHOISIES**

1. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer & F. Carl De Schryver.  
*J. Phys. Chem.* **1994** 98, 5052-5057.
2. J. Bonvoisin, J.-P. Launay, C. Rovira & J. Veciana.  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** 33, 2106-2109.
3. K. Lahlil, A. Moradpour, C. Bowlas, F. Menou, P. Cassoux, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, G. Dives & D. Dehareng.  
*J. Amer. Chem. Soc.* **1995** 117, 9995-10002.
4. E. Sondaz, A. Gourdon, J.-P. Launay & J. Bonvoisin.  
*Inorg. Chim. Acta* **2001** 316, 79-88.
5. E. Sondaz, J. Jaud, J.-P. Launay & J. Bonvoisin.  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2002** 8, 1924-1927.
6. C. Hortholary, F. Minc, C. Coudret, J. Bonvoisin & J.-P. Launay.  
*Chem. Comm.* **2002** 1932-1933.