



HAL
open science

ARCHITECTURES MULTIMÉTALLIQUES FONCTIONNELLES : COMPORTEMENT DE MOLECULE-AIMANT ET PHOTO-MAGNETISME

Nathalie Bridonneau

► **To cite this version:**

Nathalie Bridonneau. ARCHITECTURES MULTIMÉTALLIQUES FONCTIONNELLES : COMPORTEMENT DE MOLECULE-AIMANT ET PHOTO-MAGNETISME. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2013. Français. NNT: . tel-01949615

HAL Id: tel-01949615

<https://hal.science/tel-01949615>

Submitted on 10 Dec 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE MOLÉCULAIRE PARIS CENTRE (ED 406)

Par **Nathalie BRIDONNEAU**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Inorganique

**ARCHITECTURES MULTIMÉTALLIQUES FONCTIONNELLES :
COMPORTEMENT DE MOLECULE-AIMANT
ET PHOTO-MAGNETISME**

Directeur de recherche : Valérie MARVAUD

Soutenue le : 21 Octobre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

| | | | |
|-----------------------|------------------------|---------------------------|--------------------|
| M. Marius ANDRUH | Professeur | Université de Bucarest | Rapporteur |
| Mme Joulia LARIONOVA | Professeur | Université Montpellier2 | Rapporteur |
| Mme Anne DOLBECQ | Directeur de recherche | Université de Versailles | Examineur |
| M. Cyrille TRAIN | Professeur | Université Joseph Fourier | Examineur |
| M. Miguel JULVE | Professeur | Université de Valence | Examineur |
| M. Bernold HASENKNOPF | Professeur | Université P. et M. Curie | Examineur |
| Mme Valérie MARVAUD | Directeur de recherche | Université P. et M. Curie | Directeur de thèse |

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à Valérie Marvaud, directrice de ce travail de thèse. Je ne peux résumer trois années (1/2) de thèse, si ce n'est en disant que j'ai désormais l'impression d'aller en bonne ligne droite vers le métier de chercheur, et que je n'aurais pu imaginer meilleure formation. Je la remercie sincèrement pour ses conseils, sa rigueur, son enthousiasme et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier les professeurs Marius Andruh et Joulia Larionova qui ont accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également la directrice de recherche Anne Dolbecq ainsi que les professeurs Cyrille Train, Miguel Julve et Bernold Hasenknopf d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Ce travail de thèse m'a amené à travailler en collaboration avec plusieurs groupes de recherche, et je tiens à adresser mes plus sincères remerciements aux chercheurs, enseignants-chercheurs et étudiants en thèse qui en font partie. Bien plus qu'une simple collaboration, tous ont eu la patience de m'expliquer les tenants et aboutissants des techniques qu'ils utilisent. J'ai énormément appris à leur contact et je les remercie de leur accueil chaleureux. Je remercie Béatrice Gillon, Grégory Chaboussant et Karl Ridier pour les expériences de diffraction de neutrons réalisées au CEA. Je remercie également Jurgen von Bardeleben, Jean-Louis Cantin et Sébastien Blanchard pour les études RPE. Je souhaite également remercier Marie-Anne Arrio, Laurent Lisnard, Christophe Cartier dit Moulin, Philippe Saintavit, Edwige Otero et Katharina Ollefs pour les études photo-magnétiques réalisées sur grands instruments (et un coucou aux nombreux lapins de l'ESRF). Enfin, je remercie Sébastien Pillet pour les études de diffraction des rayons X sous photoexcitation.

Je remercie le Pr. Talham de m'avoir accueillie dans son laboratoire, et de sa disponibilité. Merci aussi à Allison pour les conseils sur place, et surtout à Olivia (et Matt) pour tout le reste : la bonne humeur, les blagues et le kayak avec les alligators → *Go gators!*

Je souhaiterais également remercier plus spécifiquement Berni et Christophe pour m'avoir tous les deux donné le goût de la chimie supramoléculaire, ce qui a dû se ressentir dans mes propositions d'assemblages (parfois ambitieux) de lego moléculaires.

Un grand merci Lise-Marie et Geoffrey pour avoir réalisé la résolution des structures cristallographiques de ce travail, et pour avoir toujours été patients avec moi, même après une bonne dizaine de carrés hétéro-tétra ☺.

Enfin, pour une vie à la paillasse endiablée, je remercie très très chaleureusement Elodie (pour sa bonne humeur, son soutien lors d'expériences compliquées, les gâteaux au chocolat, ...), Wilfried (pour les choix musicaux douteux et les conseils en orga), Benjamin (arrête mais arrête de chanter), Ben, Vincent, Jérémy, Pierre, et mes stagiaires Valentin, Sophie, Juliette et Victoria.

Pour finir, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille, leur aide au choix (intéressé ?) de post-doc au soleil et leur (sincère) essai de comprendre le sujet de cette thèse.

Table des matières

| | |
|--------------------------|-----------|
| Introduction..... | 13 |
|--------------------------|-----------|

Partie A : Assemblages multimétalliques fonctionnels

| | |
|--|-----------|
| Partie A : Chapitre I : Architectures polymétalliques | 19 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| concepts, stratégies et résultats préliminaires..... | 19 |
|---|-----------|

| | |
|---|----|
| I. Synthèse raisonnée d'architectures discrètes | 19 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 1. Concepts et voies de synthèse | 19 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 2. Formation de carrés et supercarrés | 21 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| 3. Assemblages de plus haute nucléarité : cages moléculaires..... | 26 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| II. Le défi synthétique des composés hétéro-tri-métalliques | 30 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| III. Dendrimères multimétalliques | 32 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| 1. Concepts et voies de synthèse | 32 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 2. Dendrimères à charpente organique | 33 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| 3. Métallo-dendrimères magnétiques | 36 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 4. Vers des édifices hétéro-tri- et hétéro-tétra-métalliques..... | 38 |
|---|----|

| | |
|---------------------|----|
| IV. Conclusion..... | 40 |
|---------------------|----|

| | |
|------------------|----|
| Références | 41 |
|------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| Partie A : Chapitre II : Molécules bimétalliques à haut spin..... | 45 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| I. Stratégie de synthèse et résultats préliminaires..... | 45 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| 1. Complexes à cœur polycyanométallate : approche inorganique divergente..... | 45 |
|---|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| 2. Résultats préliminaires | 48 |
|----------------------------------|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| 3. Complexes précurseurs..... | 49 |
|-------------------------------|----|

| | |
|---|----|
| II. Complexe heptanucléaire [CoMn ₆ -valen][Co]..... | 51 |
|---|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| 1. Synthèse du complexe | 51 |
|-------------------------------|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 51 |
|------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------------|----|
| 3. Structure cristallographique..... | 52 |
|--------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 4. Propriétés magnétiques..... | 55 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| III. Complexe heptanucléaire [CrMn ₆ -valen][Cr]..... | 56 |
|--|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| 1. Synthèse du complexe | 56 |
|-------------------------------|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 56 |
|------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 3. Diffraction de poudre | 57 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| 4. Propriétés magnétiques..... | 57 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| 5. Comparaison du complexe [CrMn ₆ -valen] avec d'autres complexes [CrMn ₆] | 60 |
| IV. Complexe heptanucléaire [CoMn ₆ -valen](ClO ₄) ₃ | 63 |
| 1. Synthèse du complexe | 63 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 63 |
| 3. Structure cristallographique..... | 64 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 66 |
| V. Complexe trinuéaire [(Co/Cr)Mn ₂ -valen] | 67 |
| 1. Synthèse du complexe | 67 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 68 |
| 3. Structure cristallographique..... | 68 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 70 |
| VI. Conclusion..... | 72 |
| Références | 74 |

Partie A : Chapitre III : Assemblages hétéro-tri-métalliques 75

| | |
|---|-----|
| I. Stratégie de synthèse et complexes précurseurs..... | 75 |
| 1. Vers des complexes hétéro-tri-métalliques | 75 |
| 2. Précurseurs bimétalliques 3d-4f | 76 |
| 3. Synthèse des précurseurs [Cu-L-Tb] ³⁺ (L = valen, valpn)..... | 77 |
| II. Complexes trinuéaires [M(Cu-valpn-Tb)], M = Cr, Fe, Co | 78 |
| 1. Synthèse des complexes | 78 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 79 |
| 3. Structure cristallographique..... | 80 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 84 |
| III. Chaîne de pentagones {M(Cu-valpn-Tb)} _n , M = Cr, Fe, Co..... | 89 |
| 1. Synthèse des complexes | 90 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 90 |
| 3. Structure cristallographique..... | 92 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 94 |
| IV. Complexes hexanucléaires [M(Cu-valen-Tb)] ₂ , M = Cr, Fe, Co | 100 |
| 1. Synthèse des complexes | 100 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 101 |
| 3. Structure cristallographique..... | 102 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 107 |
| V. Conclusion..... | 113 |
| Références | 115 |

| | |
|---|------------|
| Partie A : Chapitre IV : Architectures hétéro-tétra-métalliques | 117 |
| I. Stratégie de synthèse et résultats préliminaires | 117 |
| 1. Complexes hétéro-tétra-métalliques reportés dans la littérature | 117 |
| 2. Stratégie de synthèse | 118 |
| 3. Résultats préliminaires | 119 |
| II. Combinaison de briques bimétalliques de type 3d-4f | 121 |
| 1. Addition d'un quatrième métal au carré $\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4$ | 121 |
| 2. Mélange d'ions métalliques au sein de la brique $[\text{M-valen-Ln}]^{3+}$ | 122 |
| 3. Différencier les ions métalliques par l'utilisation de ligands spécifiques | 127 |
| III. Assemblage hétéro-tétra-métallique $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valen-Tb})_2][\text{M}''(\text{terpy})_2]_2$ | 129 |
| 1. Synthèse des complexes | 129 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 130 |
| 3. Structures cristallographiques | 131 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 139 |
| IV. Assemblage hétéro-tétra-métallique $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valpn-Ln})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ | 146 |
| 1. Synthèse des complexes | 146 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 147 |
| 3. Structures cristallographiques | 148 |
| 4. Propriétés magnétiques..... | 151 |
| 5. Comparaison des propriétés magnétiques de l'ensemble des complexes de la famille | |
| $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-L-Ln})_2][\text{M}'']_2(\text{A})_2$ | 159 |
| V. Conclusion..... | 160 |
| Références | 163 |

Partie B : Composés photo-magnétiques de type "Molybdène-Cuivre"

| | |
|--|------------|
| Partie B : Chapitre I : Matériaux magnétiques photo-commutables | 167 |
| I. Composés magnétiques commutables | 167 |
| 1. Tautomérisme de valence | 167 |
| 2. Bistabilité magnétique en l'absence de centre métallique..... | 168 |
| 3. Transition magnétique induite par la pression..... | 168 |
| II. Complexes à transition de spin : effet LIESST | 169 |
| III. Le Bleu de Prusse et ses analogues | 170 |
| IV. Photomagnétisme dans les composés « Molybdène-Cuivre » | 172 |
| 1. Propriétés de la brique octacyanométallate | 172 |
| 2. Composés photo-magnétiques à base d'octacyanométallates | 173 |

| | |
|---|-----|
| 3. Composés moléculaires photomagnétiques de type « Molybdène-Cuivre »..... | 174 |
| V. Molécules-aimants photo-commutables..... | 176 |
| VI. Dépôt de molécules (photo)magnétiques sur surface..... | 177 |
| 1. Types de dépôts..... | 177 |
| 2. Dépôt de molécules-aimants sur surface..... | 178 |
| 3. Transition de spin photo-induite sur surface..... | 179 |
| 4. Dépôt de Bleu de Prusse sur surface..... | 180 |
| VII. Conclusion..... | 180 |
| Références..... | 182 |

Partie B : Chapitre II : Caractérisation des états photo-induits..... 187

dans les complexes MoCu_x..... 187

| | |
|---|-----|
| I. Résultats précédents : composés moléculaires photomagnétiques..... | 187 |
| 1. Complexe heptanucléaire MoCu ₆ -tren..... | 187 |
| 2. Complexes trinucéaires MoCu ₂ -tren et MoCu ₂ -Me ₂ en..... | 189 |
| II. Synthèse des composés modèles [MoZn ₂ -tren] et [Mo(Zn _(1-x) Cu _x) ₂ -tren]..... | 192 |
| 1. Stratégie de synthèse..... | 192 |
| 2. Synthèse des complexes..... | 193 |
| 3. Spectroscopie Infra-Rouge..... | 194 |
| 4. Structure cristallographique..... | 194 |
| III. Etude des propriétés photomagnétiques par magnétométrie SQUID..... | 196 |
| 1. Etude du complexe MoZn ₂ -tren..... | 196 |
| 2. Etude du complexe Mo(Zn _{0,95} /Cu _{0,05}) ₂ -tren..... | 200 |
| IV. Spectroscopie RPE..... | 203 |
| 1. Etude du complexe MoZn ₂ -tren..... | 203 |
| 2. Etude du complexe Mo(Zn _{0,95} Cu _{0,05}) ₂ -tren..... | 205 |
| V. Spectroscopie d'absorption X et XMCD..... | 208 |
| 1. Etude du complexe MoZn ₂ -tren..... | 209 |
| 2. Etude des complexes MoZn ₂ -tren dopés à 5 % et 20 % de Cu ^{II} | 210 |
| VI. Diffraction de neutrons..... | 212 |
| 1. Etude du complexe MoZn ₂ -tren..... | 212 |
| 2. Etude du complexe Mo(Zn _{0,8} /Cu _{0,2}) ₂ -tren..... | 212 |
| VII. Diffraction des rayons X sous photoexcitation..... | 214 |
| VIII. Récapitulatif des résultats du chapitre..... | 215 |
| IX. Mécanisme à l'origine du comportement photomagnétique dans les composés de type « Molybdène-Cuivre »..... | 215 |

| | |
|------------------|-----|
| Références | 218 |
|------------------|-----|

Partie B : Chapitre III : Architectures Molybdène-Cuivre de haute nucléarité 219

| | |
|---|-----|
| I. Exemples bibliographiques et stratégie de synthèse | 219 |
| 1. Quelques exemples d'architectures | 219 |
| 2. Stratégie de synthèse et formation de complexes précurseurs | 223 |
| II. Complexe $[\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}]^{4+}$ | 224 |
| 1. Synthèse du complexe | 224 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 225 |
| 3. Structure cristallographique..... | 225 |
| 4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques..... | 230 |
| III. Complexe $[\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}]^{2+}$ | 234 |
| 1. Synthèse du complexe | 234 |
| 2. Spectroscopie Infra-Rouge | 235 |
| 3. Structure cristallographique..... | 235 |
| 4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques..... | 239 |
| IV. Conclusion..... | 244 |
| Références | 246 |

Partie B : Chapitre IV : Dépôt de molécules photomagnétiques sur surface 247

| | |
|---|-----|
| I. Dépôt par méthode Langmuir-Blodgett | 247 |
| 1. Stabilité d'une monocouche de Langmuir..... | 247 |
| 2. Microscopie à angle Brewster | 248 |
| 3. Formation des films Langmuir-Blodgett..... | 249 |
| 4. Greffage de réseaux de coordination sur surface..... | 250 |
| 5. Greffage de clusters et de molécules sur surface..... | 250 |
| 6. Films Langmuir-Blodgett multifonctionnels..... | 252 |
| II. Stratégie de dépôt de clusters $[\text{MoCu}_x]$ sur surface | 252 |
| 1. Résultats préliminaires | 252 |
| 2. Nouvelles stratégies de dépôt de complexes $[\text{MoCu}_x]$ | 253 |
| III. Etude du tensioactif $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tacn-C}_{18})]^{2+}$ | 256 |
| 1. Isothermes | 256 |
| IV. Complexation du tensioactif $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ avec le $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ | 257 |
| 1. Isothermes des tensioactifs..... | 257 |
| 2. Stratégie 1 : addition du tensioactif $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ avec le $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ | 257 |
| V. Complexation du $[\text{Cu-trenC}_{18}]^{2+}$ avec le complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ | 260 |

| | |
|--|------------|
| 1. Stratégie 2 : utilisation du tensioactif $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-trenC}_{18})]^{8+}$ | 260 |
| 2. Stratégie 3 : $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ (sous-phase) + $[\text{Cu-trenC}_{18}]^{2+}$ | 261 |
| 3. Spectroscopie Infra-Rouge | 263 |
| 4. Etude photomagnétique des films par spectroscopie RPE | 263 |
| VI. Conclusion..... | 266 |
| Références | 268 |
| | |
| Conclusion | 269 |
| | |
| Annexe I : Sécurité..... | 271 |
| I. Dangers du ligand cyanure | 271 |
| II. Les sels de perchlorate | 271 |
| Annexe II : Magnétisme et fonctions d'ajustement | 273 |
| I. Propriétés magnétiques | 273 |
| 1. Origine du phénomène | 273 |
| 2. Molécules-aimants..... | 275 |
| II. Calculs des fonctions d'ajustement | 276 |
| 1. Complexes $[\text{CoMn}_6\text{-valen}][\text{Co}]$ et $[\text{CoMn}_6\text{-valen}](\text{ClO}_4)$ | 276 |
| 2. Complexe $[\text{Co}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_2\text{-valen}]$ | 276 |
| 3. Complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Gd})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ | 277 |
| Annexe III : Méthodes de caractérisation | 279 |
| I. Spectroscopie Infra-Rouge | 279 |
| II. Magnéto-métrie SQUID | 280 |
| III. Diffraction des rayons X | 284 |
| IV. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) | 285 |
| V. Spectroscopie d'absorption X et XMCD..... | 285 |
| VI. Diffraction de neutrons polarisés | 286 |
| Annexe IV : Quelques composés supplémentaires... .. | 289 |
| I. Partie A, Chapitre I : Assemblages polymétalliques..... | 289 |
| 1. Chaîne $\text{MoNi}_2\text{-cyclen}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_4 \{(\mu\text{-CN})\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)\}_2]$ | 289 |
| 2. Chaîne $\text{MoCu}_2\text{-Me}_3\text{tacn}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_4 \{(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)\}_2]$ | 290 |
| 3. Chaîne $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en}(\text{asym})$ $[\text{Mo}(\text{CN})_4 \{(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\}_2]$ | 292 |
| 4. $\text{CpCoMn}_2\text{-valen}$ $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CN})\{(\mu\text{-CN})\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)\}_2]$ | 293 |
| 5. CpCoCu-cyclen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CN})_2\{(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)\}_2]$ | 295 |
| 6. $\text{TbCu}_4\text{-apox}$ $[\text{Tb}\{(\mu\text{-O})\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2)_4\}(\text{PF}_6)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ | 296 |

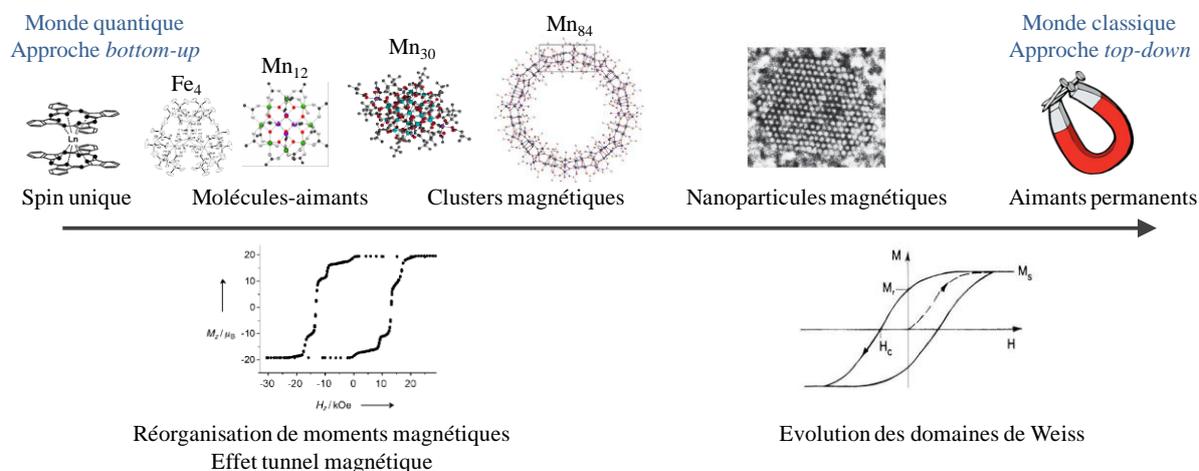
| | |
|---|------------|
| II. Autres composés | 298 |
| 1. MoNi ₅ K ₃ [Mo(CN) ₇ {(μ-CN)K ₂ (NiC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄) ₃ }] [K(NiC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄) ₂] | 298 |
| 2. MoNi ₇ K ₄ [Mo(CN) ₇ {(μ-CN)K ₂ (Ni(C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄) ₃)] [K ₂ (NiC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄) ₃] [NiC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄] | 299 |
| 3. Chaîne MoNi ₄ K ₄ -valbn [Mo(CN) ₆ {(μ-CN)K ₂ (Ni ₂ C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₄) ₂ }] | 299 |
| 4. NiCu ₂ -valen [Ni(CN) ₃ {(μ-CN)CuC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₂] | 301 |
| 5. NaNi ₂ -valen [Na{NiC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₂] | 302 |
| 6. Spectroscopie Infra-Rouge | 302 |
| Annexe V : Partie expérimentale..... | 303 |
| I. Précurseurs cyanés | 303 |
| II. Ligands | 305 |
| III. Partie A, Chapitre II : Molécules à haut spin bimétalliques..... | 306 |
| IV. Partie A, Chapitre III : Assemblages hétéro-tri-métalliques | 307 |
| V. Partie A, Chapitre IV : Assemblages hétéro-tétra-métalliques | 309 |
| VI. Partie B, Chapitre II : Caractérisation des états photo-induits dans les complexes MoCu _x | 312 |
| VII. Partie B, Chapitre III : Architectures « Molybdène-Cuivre » de haute nucléarité..... | 313 |
| VIII. Partie B, Chapitre IV : Dépôt de molécules photo-magnétiques sur surface | 314 |
| Publication | 315 |

Introduction

Le domaine du magnétisme moléculaire connaît un intérêt croissant depuis le début des années 1990, fortement motivé par le problème de la miniaturisation du stockage de l'information ainsi que par la compréhension des phénomènes mis en jeu, qui intéressent à la fois chimistes et physiciens.

Actuellement, la miniaturisation des domaines magnétiques atteint une limite liée au volume des particules magnétiques, correspondant à une température critique en dessous de laquelle la conservation de l'aimantation n'est plus assurée. Ainsi, la recherche de nouveaux matériaux à comportement bistable s'avère nécessaire.

Afin d'obtenir des composés magnétiques de faible dimension, deux approches sont aujourd'hui suivies. L'approche *top-down* consiste à réduire la taille d'un composé classique à une échelle nanométrique, engendrant la synthèse de nanoparticules magnétiques. A l'inverse, l'approche *bottom-up* utilise la chimie moléculaire pour former de nouveaux matériaux, appelés nano-aimants moléculaires, et c'est cette démarche qui est engagée au laboratoire. Les molécules-aimants sont capables, comme un aimant classique, de conserver une aimantation après l'application d'un champ magnétique. Cependant, cette hystérèse magnétique a une origine moléculaire qui résulte de phénomènes quantiques, influencés notamment par la valeur du spin de l'état fondamental S et la composante anisotrope D du système. De ce fait, la synthèse de molécules à haut spin anisotropes permet d'espérer un comportement de molécule-aimant.



*Echelle des domaines magnétiques*¹⁻⁶

Un des objectifs de ce travail de thèse est donc de poursuivre l'approche engagée au laboratoire, pour développer de nouvelles architectures polymétalliques supramoléculaires fonctionnelles telles que des molécules à haut spin et des molécules-aimants. C'est l'objet de la première partie de ce manuscrit : l'utilisation de briques moléculaires de topologie spécifique (*Chapitre A-I*) a ainsi permis la synthèse d'architectures hétéro bi-, tri- et tétra-métalliques, présentées dans les *Chapitres A-II, A-III* et *A-IV* respectivement. La synthèse des édifices se base sur la chimie de coordination par la stratégie de synthèse « *complexe comme ligand* ». L'idée est de poursuivre cette voie pour obtenir des architectures plus sophistiquées, par une stratégie désormais appelée « *complexe polynucléaire comme ligand* ». Le design précis des briques élémentaires à base de polycyanométallates permet de contrôler

les interactions d'échange entre porteurs de spins. D'autre part, la multiplication des centres métalliques a pour but la synthèse d'entités multifonctionnelles, combinant par exemple des propriétés de molécule-aimant, de luminescence ou de photo-commutabilité.

Pour obtenir de nouveaux matériaux bistables, les composés photo-commutables sont également très étudiés. Si les molécules-aimants peuvent servir de support de stockage, il est nécessaire de pouvoir moduler l'information qu'elles comportent, et dans ce but l'application d'un stimulus lumineux semble particulièrement prometteuse. En ce sens, les complexes à transition de spin thermo ou photo-induite (effet LIESST^{7,8}) sont parmi les plus étudiés, de même que les composés qui présentent des transferts électroniques photo-induits. Les analogues du Bleu de Prusse⁹ sont ainsi connus pour présenter un comportement photo-magnétique, et des analogues moléculaires sont désormais reportés¹⁰.

Au laboratoire, une nouvelle famille de composés moléculaires photo-magnétiques a été développée ces dernières années¹¹, basée sur la paire « Molybdène-Cuivre ». C'est sur cet axe de travail que se focalise la deuxième partie de ce manuscrit. Contrairement aux analogues du Bleu de Prusse, dont le comportement photo-magnétique est rationalisé depuis plusieurs années, l'origine du phénomène photo-magnétique dans les composés « Molybdène-Cuivre » n'a pas encore été établie avec certitude, même si des hypothèses (transfert électronique du molybdène au cuivre¹², transition de spin centrée sur le molybdène¹³) ont été proposées. Après un bref chapitre introductif (*Chapitre B-I*), le *Chapitre B-II* se focalise sur la compréhension de l'origine des mécanismes engendrant le comportement photo-magnétique dans les complexes de type $[\text{MoCu}_x]$, par la synthèse et la caractérisation de composés modèles. Par la suite, le *Chapitre B-III* s'intéresse à la synthèse de composés moléculaires de haute nucléarité formés à partir de la paire « Molybdène-Cuivre », et enfin le *Chapitre B-IV* montre le dépôt sur surface d'entités moléculaires de type $[\text{MoCu}_x]$ par la méthode Langmuir-Blodgett.

Références

1. Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; de Biani, F. F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L., *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (22), 5302-10
2. Caciuffo, R.; Amoretti, G.; Murani, A.; Sessoli, R.; Caneschi, A.; Gatteschi, D., *Physical Review Letters* **1998**, 81, (21), 4744-7
3. Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (3), 268-97
4. Soler, M.; Wernsdorfer, W.; Foltling, K.; Pink, M.; Christou, G., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (7), 2156-65
5. Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (16), 2117-21
6. Wernsdorfer, W., *Comptes Rendus Chimie* **2008**, 11, (10), 1086-109
7. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, (1), 1
8. Gütlich, P.; Hauser, A., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, (97), 1
9. Holden, A. N.; Matthias, B. T.; Anderson, P. W.; Lewis, H. W., *Physical Review* **1956**, 102, (6), 1463-
10. Zhang, Y. Z.; Li, D. F.; Clerac, R.; Kalisz, M.; Mathoniere, C.; Holmes, S. M., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, (22), 3752-6
11. Herrera, J. M.; Marvaud, V.; Verdaguer, M.; Marrot, J.; Kalisz, M.; Mathoniere, C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (41), 5468-71
12. Ohkoshi, S.; Machida, N.; Zhong, Z. J.; Hashimoto, K., *Synthetic Metals* **2001**, 122, (3), 523-7
13. Arrio, M. A.; Long, J.; Moulin, C. C. D.; Bachschmidt, A.; Marvaud, V.; Rogalev, A.; Mathoniere, C.; Wilhelm, F.; Sainctavit, P., *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (1), 593-600

Partie A

Assemblages multimétalliques fonctionnels

Partie A : Chapitre I

Architectures polymétalliques : concepts, stratégies et résultats préliminaires

L'objectif de ce premier chapitre est de montrer la diversité des espèces moléculaires utilisables pour former des édifices multimétalliques, ainsi que les principales stratégies de synthèse qui seront envisagées par la suite. Dans un premier temps, les concepts de ces synthèses seront abordés ainsi que les premiers résultats obtenus concernant l'élaboration d'architectures multimétalliques. Une deuxième partie portera sur les composés hétéro-tri-métalliques et pour finir l'axe de synthèse dendritique sera présenté.

I. Synthèse raisonnée d'architectures discrètes

1. Concepts et voies de synthèse

Le design rationnel d'édifices moléculaires tire son origine de la chimie supramoléculaire, initiée par *J.-M. Lehn* (prix Nobel de chimie en 1987)¹. Cette chimie est basée sur les interactions de reconnaissance et d'organisation de molécules entre elles (auto-assemblage), à travers des interactions faibles de type Van der Waals, électrostatiques, liaisons H, des interactions π - π , cation- π ou encore des effets hydrophobes. Dans le cadre de ce travail, seules les liaisons de coordination seront abordées, avec pour but de former des édifices multimétalliques par une approche bottom-up ; approche appelée chimie métallosupramoléculaire.

La stratégie de synthèse envisagée ici se base donc sur l'utilisation de complexes métalliques comme assembleurs pour former des édifices finis (carrés, cubes) ou infinis (réseaux, MOFs), stratégie appelée « *complexe comme ligand* ». Ainsi, l'élaboration des structures se fait sur des considérations géométriques, dont les règles générales sont décrites dans la littérature²⁻⁶. En choisissant les ligands avec attention il est possible d'amener les ions métalliques à former des liaisons rigides et directionnelles pour obtenir des entités multimétalliques de structures diverses. Les ligands utilisés peuvent être de type très variés : amine, pyridyl, carboxylate, *etc.* Suivant le mode de coordination du métal (sa géométrie) et le ligand qui lui est associé, on obtient ainsi une brique métallique de topologie spécifique. Des vecteurs de coordination sont définis ainsi que l'angle formé entre ceux-ci. Suivant cet angle et la stœchiométrie des précurseurs il devient possible de prévoir la nature des édifices formés (Figure 1).

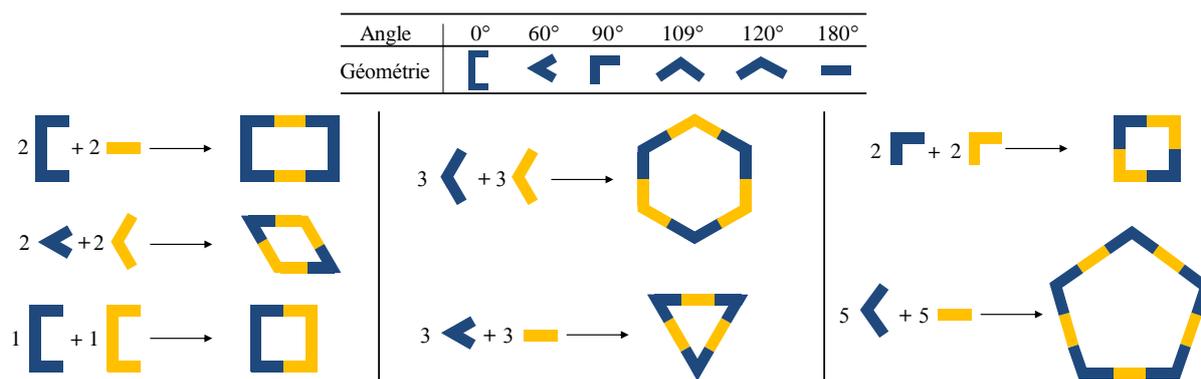


Figure 1: Edifices moléculaires possibles en fonction de la topologie des complexes assembleurs

Les liaisons engagées entre les précurseurs étant des liaisons de coordination, leur formation est réversible et le système peut donc s'auto-corriger afin d'obtenir le produit le plus stable thermodynamiquement. Ce sont donc des réactions qui conduisent en général à de hauts rendements. De plus, des considérations entropiques permettent d'éviter les réactions de polymérisation. Ces différents aspects amènent ainsi une réelle prédiction des structures.

Enfin, il est aussi possible de gérer la topologie d'un édifice en le pré-organisant autour d'une autre molécule, c'est l'effet template⁷. L'équipe de *K. Dunbar*⁸ a par exemple montré que suivant la nature des contre-ions utilisés un complexe de fer peut passer d'une forme carrée à un pentagone (Figure 2).

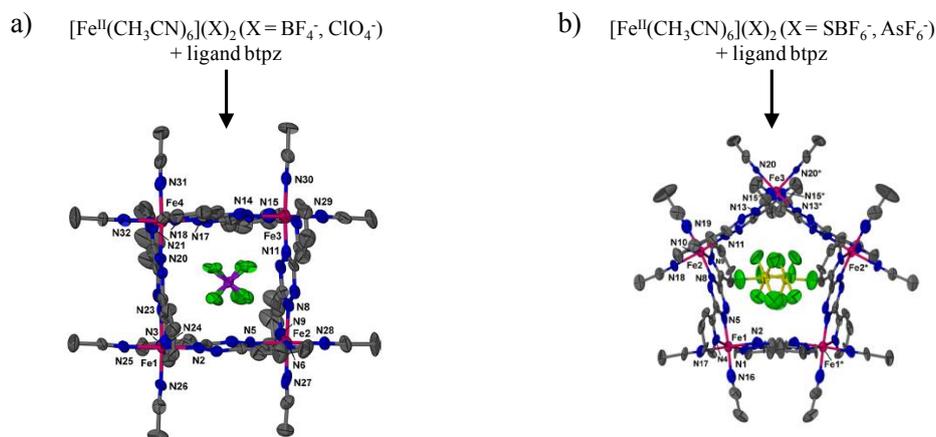


Figure 2: Influence de la nature du contre-ion sur la structure finale : a) Architecture carrée et b) Pentagone (travaux de *K. Dunbar*⁸)

Ces architectures trouvent leur intérêt pour des applications diverses. La formation de cages moléculaires permet par exemple d'envisager des applications en catalyse⁹. Par ailleurs, il est difficile de former de très larges cavités par des méthodes de synthèse plus classiques. En suivant la stratégie de synthèse décrite précédemment, le groupe de *M. Fujita* a réussi à former des cavités de toutes tailles, allant jusqu'à permettre l'encapsulation d'une protéine¹⁰. Ces édifices peuvent également stabiliser des intermédiaires réactionnels non accessibles par ailleurs¹¹.

En ce qui concerne le domaine du magnétisme moléculaire, les mêmes concepts sont appliqués. Mais cette fois, le design des édifices est fortement motivé par les couplages possibles entre centres métalliques. Les ligands sont donc également choisis pour faciliter les interactions d'échange magnétique entre porteurs de spin. De plus, imposer une certaine géométrie à un édifice moléculaire

permet d'amener une composante anisotrope pour ainsi essayer d'imposer un axe d'aimantation facile au composé. C'est pourquoi la stratégie de « *complexe comme ligand* » a été fortement utilisée dans ce domaine, notamment par *O. Kahn*. Les ligands traditionnellement utilisés sont les cyanures (dont des exemples sont donnés par la suite) et les fonctions oxamides qui permettent d'accéder à de multiples géométries comme par exemple des *helicats*¹², plans en nid d'abeille¹³, chaînes^{14,15} ou réseaux¹⁶⁻¹⁸ retrouvées notamment dans les travaux de *M. Julve*, *M. Verdaguer* (Figure 3).

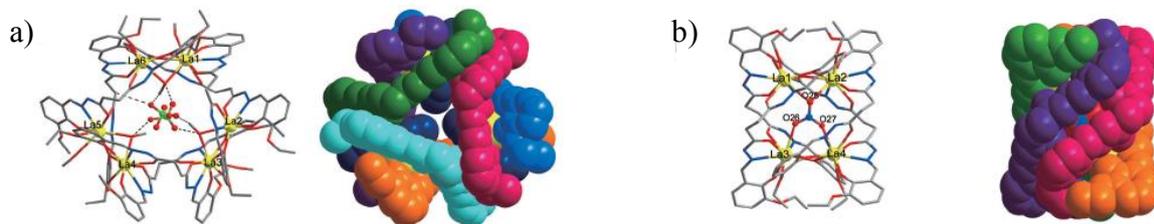


Figure 3: Architectures moléculaires à base d'helicats (travaux de *J. Zhou*¹²)

2. Formation de carrés et supercarrés

Les premiers exemples d'architectures métalliques carrées ont été développés en utilisant l'approche *building-block* (étape par étape), en particulier par *M. Fujita*^{4,19}. Les « coins » des carrés sont formés à partir d'ions métalliques comme le palladium ou le platine possédant des ligands laissant deux positions disponibles à 90° l'une de l'autre. Les métaux sont ensuite complexés à des ligands rigides comme la *bipyridine* qui servent de côtés au carré (Figure 4).

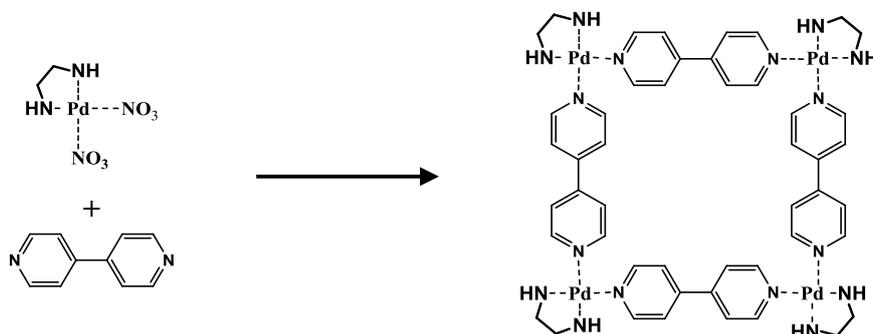


Figure 4 : Exemple de synthèse de carré moléculaire à base de platine (travaux de *M. Fujita*¹⁹)

Des assemblages carrés sont également étudiés dans le domaine du magnétisme moléculaire, parce qu'ils amènent un contrôle précis des interactions entre porteurs de spin. Le ligand *cyanure* est souvent utilisé, car il permet un fort couplage magnétique entre les métaux. De plus, son caractère ambidentate permet la coordination de centres métalliques de nature différente, et sa rigidité permet de prévoir une géométrie donnée (*cf Chapitre A-II*). Ainsi, un carré $[Fe_2Mn_2]$ a par exemple été synthétisé par le groupe de *S. Holmes*²⁰, montrant une interaction $Fe^{III}-Mn^{II}$ antiferromagnétique et une forte anisotropie. En ce qui concerne les propriétés de photomagnétisme, ces assemblages discrets peuvent également permettre de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu. Dans ce but, des complexes comportant des atomes de Fe et Co permettent d'obtenir des analogues moléculaires du Bleu de Prusse (Figure 5).

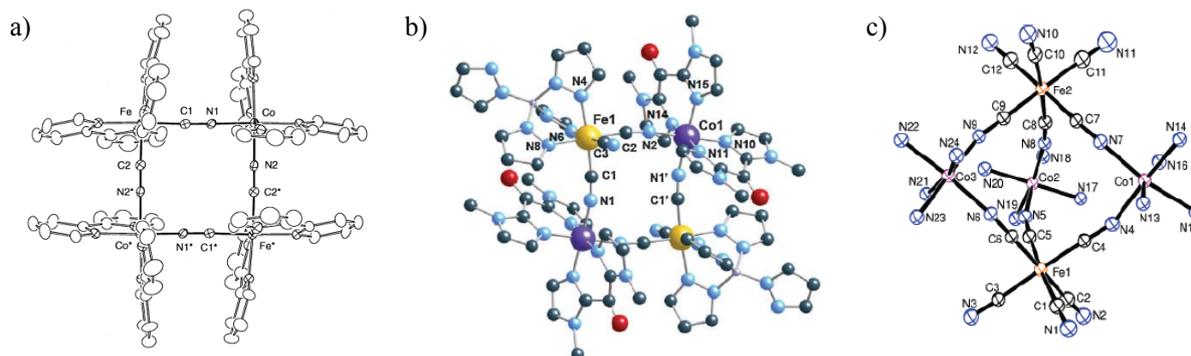


Figure 5: Architectures photomagnétiques à base de la paire Fe-Co :
 a) Groupe de H. Oshio²¹ ; b) Travaux de R. Lescouezec et M. Julve²² ; c) Groupe de K. Dunbar²³⁻²⁵

La stratégie de synthèse engagée au laboratoire consiste à synthétiser des espèces comprenant un plus grand nombre de centres métalliques, en vue d'aller vers des édifices multifonctionnels. L'idée est alors de partir de complexes bimétalliques préformés, pour obtenir des espèces hétéro-trimétalliques par une approche qui peut ainsi être qualifiée de « *complexe polynucléaire comme ligand* ». Une des structures envisagées est la formation de carrés comportant des métaux pendants. Un tel assemblage a déjà été obtenu au laboratoire²⁶ sous la forme d'un réseau **MoMnCu₂**, composé de sous-unités [MoMn]⁻ reliées entre elles par un complexe linéaire [Cu-cyclam]²⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane). L'idée serait ensuite de modifier la topologie des complexes polynucléaires pour obtenir sous forme discrète cette nouvelle architecture appelée « *supercarré* » (Figure 6a).

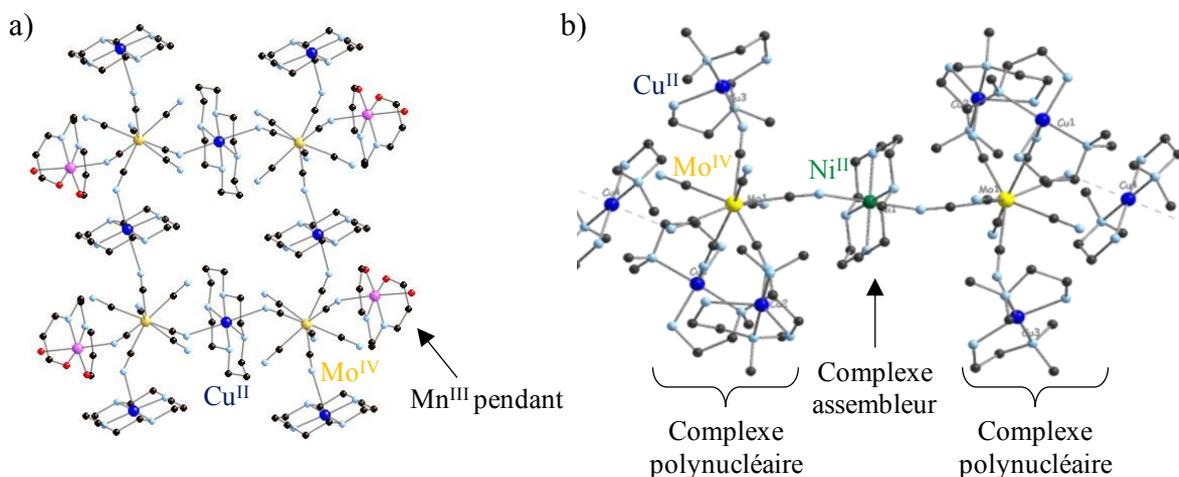


Figure 6: a) Réseau **MoMnCu₂** formé du précurseur [MoMn]⁻ et d'un complexe assembleur [Cu-cyclam]²⁺²⁶
 b) Assemblage hétéro-trimétallique obtenu²⁷ à partir d'un complexe polynucléaire [MoCu₄]⁴⁺ et d'un complexe assembleur [Ni-cyclam]²⁺

L'obtention du réseau **MoMnCu₂** démontre la possibilité d'utiliser le complexe précurseur [Cu-cyclam]²⁺ comme connecteur entre deux sous-unités, ce complexe étant alors appelé « *complexe assembleur* ». En utilisant la même stratégie de synthèse, un composé hétéro-trimétallique **NiMo₂Cu₇** a été obtenu²⁷ au laboratoire par addition des précurseurs [MoCu₄-Me₂en]⁴⁺ (Me₂en = N,N-diméthyléthylènediamine) et [Ni-cyclam]²⁺ (Figure 6b). Les propriétés de cet assemblage sont explicitées au *Chapitre A-IV*.

D'autres architectures peuvent être synthétisées à partir du ligand *cyclam*. En particulier, des assemblages carrés ont été obtenus à partir de complexes de nickel utilisant des ligands *cyclam* méthylés associés à des complexes hexacyanométallates tels que le $K_4[Fe^{III}(CN)_6]$ ou $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$ ^{28,29} (Figure 7).

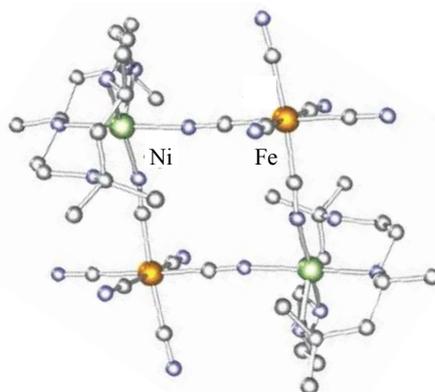


Figure 7 : Assemblage carré obtenu à partir de précurseurs de nickel et de fer (travaux de E. Colacio²⁸)

La position des groupements méthyl sur le ligand *cyclam* déforme le cycle, imposant à l'ion nickel la formation de deux liaisons du même côté du cycle et non plus de part et d'autre comme c'était le cas dans les exemples précédents.

Premiers résultats

Au cours de ce travail de thèse, trois nouvelles architectures carrées ont été obtenues. Elles sont ici brièvement présentées, afin de mettre en avant les différentes topologies accessibles des complexes assembleurs. Une caractérisation plus complète (structure cristallographique, propriétés magnétiques) est disponible en annexe (*cf Annexe IV*).

Dans un premier temps, un nouveau complexe assembleur a été utilisé, le $[Ni-cyclen]^{2+}$. Le ligand *cyclen* (1,4,7,10-tétraazacyclododecane) forme un cycle plus petit que le *cyclam* et contraint le nickel à former ses deux liaisons du même côté du cycle (comme pour le *cyclam* méthylé). Lorsque ce précurseur est additionné à un complexe octacyanomolybdate la structure carrée **MoNi₂-cyclen** est obtenue (Figure 8).

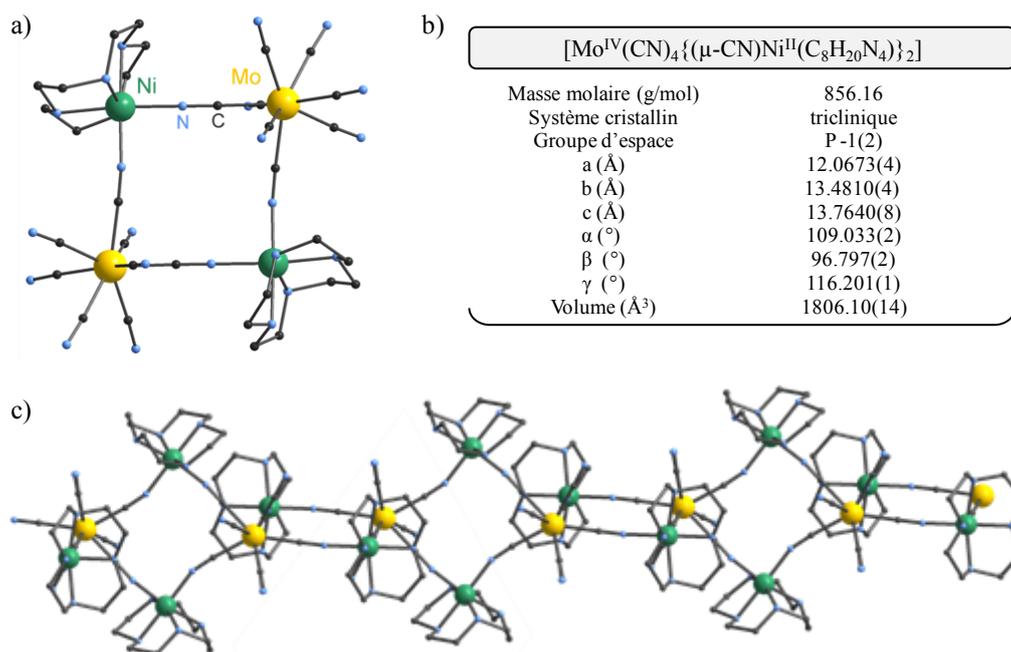


Figure 8: a) Structure cristallographique de l'entité élémentaire **MoNi₂-cyclen**
 b) Principales données cristallographiques ; c) Arrangement de la chaîne de carrés

Les angles de la structure sont assez proches du carré, avec un angle N-Ni-N de $88.282(74)^\circ$ et un angle C-Mo-C de $81.344(74)^\circ$. Cependant, le carré obtenu n'est pas une entité moléculaire. Contrairement au carré Fe_2Ni_2 montré plus haut formé à partir d'hexacyanométallate, les cyanures supplémentaires du précurseur de molybdène amènent ici la formation d'une chaîne de carrés Mo_2Ni_2 pontés par les atomes de molybdène.

Une deuxième architecture carrée a été obtenue à partir du même précurseur octacyanomolybdate et d'un complexe de cuivre $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Me}_3\text{tacn}]^{2+}$ ($\text{Me}_3\text{tacn} = 1,4,7\text{-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane}$). Le ligand utilisé Me_3tacn est une triamine cyclique, qui bloque trois des positions de coordination du cuivre lui permettant de former deux liaisons supplémentaires. Additionné à l'octacyanomolybdate, l'entité obtenue est un carré **MoCu₂-Me₃tacn** (Figure 9). La synthèse de ce carré est similaire à celle d'un autre composé $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ obtenu avec le même ligand et dont l'assemblage et les propriétés sont décrits plus loin (*Partie B : Chapitre B-III*). Les deux composés sont obtenus sélectivement en fonction du mode de cristallisation : évaporation lente de la solution mère pour le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ et diffusion lente à l'aide d'un co-solvant pour le carré **MoCu₂-Me₃tacn**.

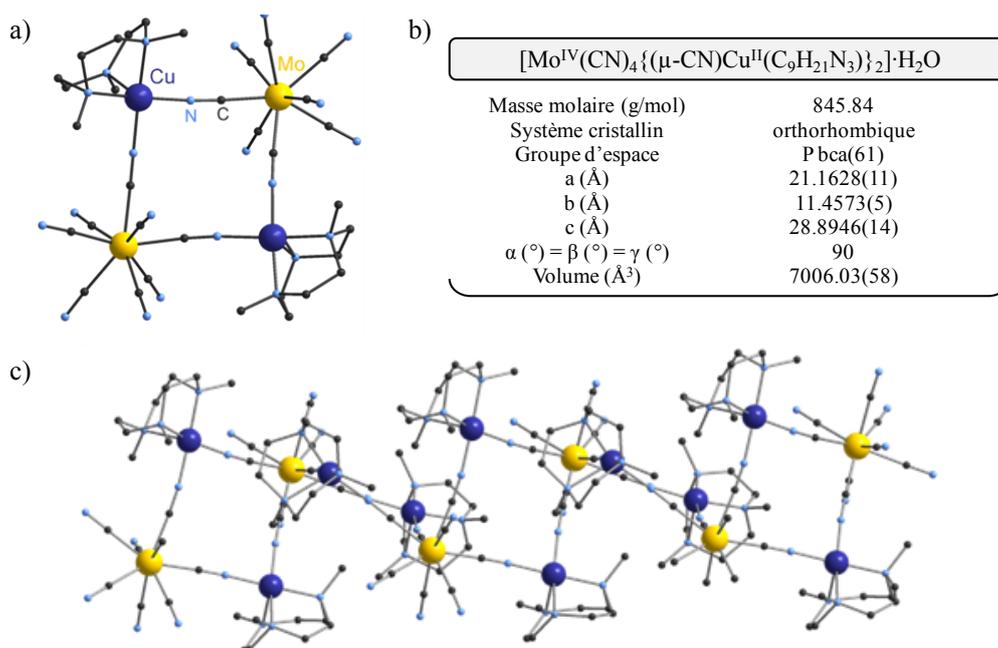


Figure 9 : a) Structure cristallographique de l'entité élémentaire **MoCu₂-Me₃tacn**
 b) Principales données cristallographiques ; c) Arrangement de la chaîne de carrés

Les angles obtenus sont cette fois-ci très proches du carré, avec des valeurs pour N-Cu-N de 90.270(69)° et 89.393(78)° et pour l'angle C-Mo-C de 74.743(72)° et 76.191(72)°. De la même manière que pour la structure précédente, l'atome de molybdène est coordonné à quatre ions Cu^{II} différents et forme une chaîne de carrés.

Enfin, une troisième architecture carrée a été obtenue à partir d'octacyanomolybdate et d'un complexe de cuivre [Cu^{II}-Me₂en]²⁺ en utilisant comme ligand une amine asymétrique, le *Me₂en(asym)* (N,N-diméthyléthylènediamine). La structure obtenue est encore une fois une chaîne de carrés connectés par les ions molybdène mais montre la complexation d'un complexe de cuivre supplémentaire pendant au carré (Figure 10).

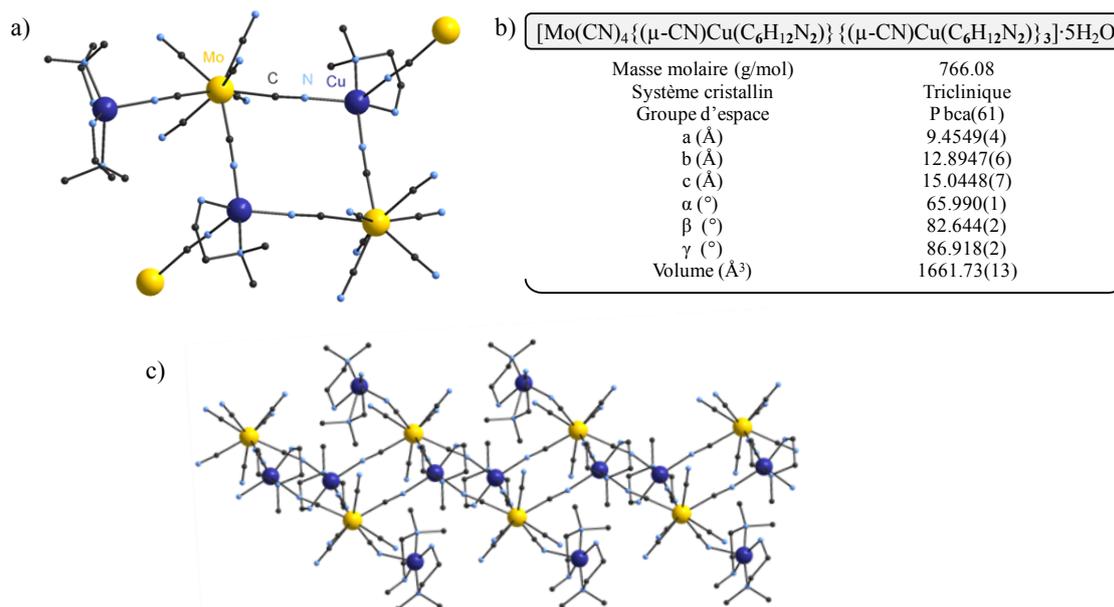


Figure 10 : a) Structure cristallographique de l'entité élémentaire **MoCu₂-Me₂en(asym)**
 b) Principales données cristallographiques ; c) Arrangement de la chaîne de carrés

L'addition des deux précurseurs est connue pour former le complexe $[\text{MoCu}_4\text{-Me}_2\text{en}]^{4+}$ décrit plus haut (paragraphe 2). Ce nouveau complexe carré a été obtenu de manière fortuite par la formation du complexe $[\text{MoCu}_4\text{-Me}_2\text{en}]^{4+}$ in situ (par addition de quatre équivalents de complexe de cuivre à un équivalent de précurseur de molybdène), en présence d'un deuxième précurseur CoMn_2 -valen décrit plus loin, lui-même préparé in situ. Dans ce nouveau complexe, l'atome de molybdène est complexé à trois atomes de cuivre pour former les carrés, et à un atome de cuivre supplémentaire pendant à la chaîne.

L'environnement du ligand autour des atomes de cuivre est particulièrement intéressant. Autour de l'atome de cuivre pendant, les deux ligands $\text{Me}_2\text{en}(\text{asym})$ sont orientés en opposition. De plus, un désordre du ligand (non représenté sur la figure) amène un environnement autour de cet atome qui s'apparente au ligand *cyclam*. Les autres ions Cu^{II} (formant les carrés) sont également pentacoordonnés et reliés à trois atomes de molybdène environnants. Les deux autres liaisons sont formées avec le ligand et montrent un deuxième type de désordre autour des ions cuivre. Le ligand adopte deux positions (occupées de manière équiprobable) ce qui permet aux atomes de cuivre d'adopter une géométrie s'apparentant presque à un coin de cube légèrement ouvert. On voit donc l'intérêt de ce type de ligand aminé : il peut, dans une même structure, induire des environnements différents autour d'un centre métallique (ce qui complexifie la prédiction des structures !).

3. Assemblages de plus haute nucléarité : cages moléculaires

Le paragraphe précédent a montré qu'il est possible d'utiliser des précurseurs métalliques à la topologie bien définie pour imposer des assemblages spécifiques : carrés, triangles, *etc.* De la même manière, des architectures beaucoup plus complexes peuvent être obtenues : cubes, octaèdres ou autres. Quelques exemples d'assemblages sophistiqués sont présentés ci-dessous, obtenus à partir de briques carboxylates et/ou aminées³⁰ (Figure 11).

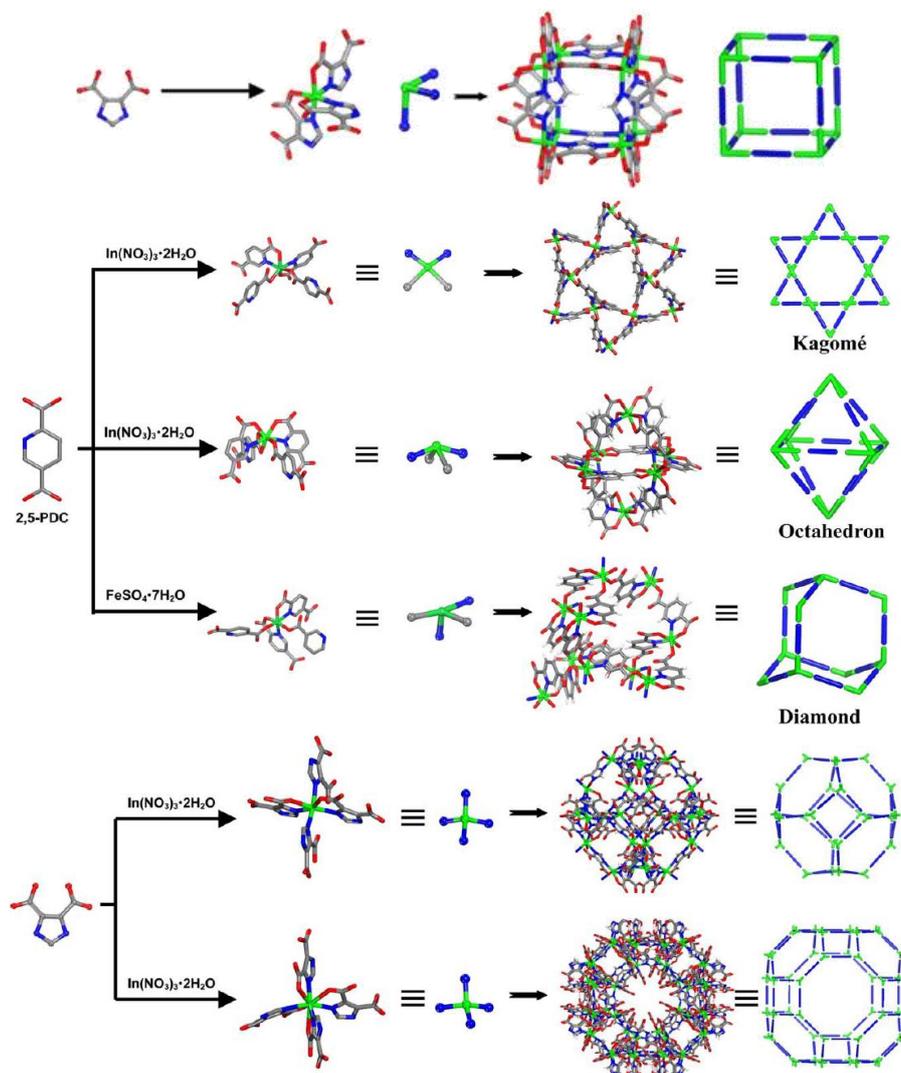


Figure 11 : Exemples d'architectures polymétalliques tridimensionnelles (d'après une revue de M. Eddaoudi³⁰)

L'intérêt principal de telles structures, outre leur complexité, est qu'elles permettent de former des cages moléculaires monodisperses³¹. Les cavités permettent l'encapsulation de molécules réactives et peuvent donc être utilisées pour des propriétés de reconnaissance moléculaire ou des applications catalytiques. La taille de ces cages, et donc leur réactivité, est dictée par la topologie des précurseurs mais aussi par effet template, joliment illustré par les travaux de *J. Nitschke*³².

Une des architectures les plus représentées dans la littérature est l'arrangement en cube, dont la formation est peut-être plus aisée que pour d'autres assemblages. En effet, partant de briques métalliques octaédriques, il suffit d'utiliser des ligands ditopiques rigides (comme la *4,4'-bipyridine*) dans des proportions stœchiométriques pour former un cube (8 coins métalliques pour 12 ligands rigides formant les arêtes du cube)³³. Afin d'éviter les réactions de polymérisation *J. Long* a montré qu'il est possible d'utiliser un ligand bloquant trois des positions réactives du métal. C'est cette stratégie qui est généralement employée³⁴⁻³⁶ pour l'élaboration de cubes (Figure 12).

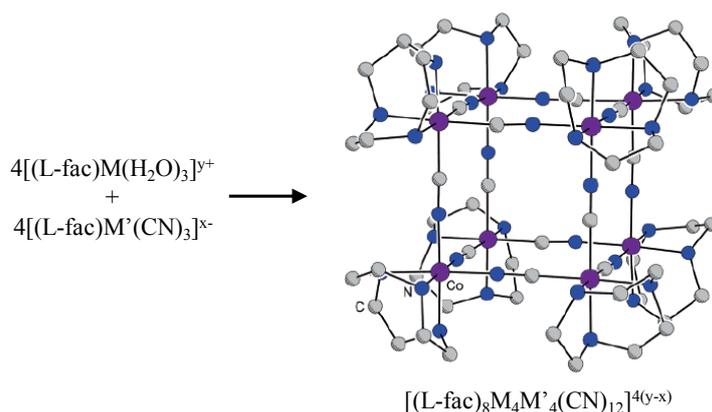


Figure 12 : Formation de cube moléculaire à partir de briques métalliques spécifiques (travaux de J. Long³⁴⁻³⁶)

Certaines synthèses utilisent également l'effet template pour l'obtention de cubes, avec par exemple l'aide d'un ion césium, qui permet le rapprochement des réactifs en se plaçant au centre de la structure.

Premiers résultats

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois nouveaux complexes pouvant servir de « coin » pour l'élaboration de cubes ont été synthétisés. Deux d'entre eux sont des complexes cyanés : $K[CpCo^{III}(CN)_3]$ et $[Cr^{III}(Me_3tacn)(CN)_3]$; le troisième est le complexe $[Cr^{III}(Me_3tacn)](CF_3SO_3)_3$ (Figure 13).

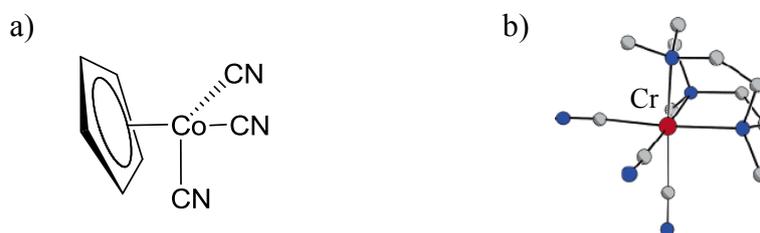


Figure 13 : Complexes cyanés utilisés pour la formation de cubes a) $K[CpCo^{III}(CN)_3]$; b) $[Cr^{III}(Me_3tacn)(CN)_3]$

Ces trois complexes sont décrits dans la littérature et connus pour former des cubes (travaux de J. Long et T. Rauchfuss³⁶⁻⁴⁵). De plus, un complexe **CrNi₃-dipropy₂** et son équivalent **CoNi₃-dipropy₂** ont précédemment été synthétisés au laboratoire (*cf* Chapitre A-II) et possèdent également trois ligands cyanures disponibles orientés de manière à permettre la synthèse de cubes. Des essais de synthèse ont ainsi été réalisés, en partant de ces briques et en les associant à d'autres coins métalliques potentiels : métaux aqueux comme le $[Ni^{II}(H_2O)_6](ClO_4)_2$ ou $[Co^{II}(H_2O)_6](ClO_4)_2$, métaux en présence de ligands bloquants : $[Co^{II}(bpy)_2](ClO_4)_2$, $[Cu^{II}(terpy)_2](ClO_4)_2$ ou encore des complexes assembleurs dans le but d'obtenir des super-carrés $[Cu^{II}(cyclam)](ClO_4)_2$, $[Mn^{III}(valen)](BF_4)$. A ce jour aucun nouvel assemblage sous forme de cube n'a été obtenu, mais des cristallisations sont toujours en cours.

Néanmoins, ces essais de cristallisation ont permis d'isoler deux nouvelles briques bimétalliques : les complexes **CoMn₂-valen** et **CoCu-cyclen**. Ces composés sont ici brièvement décrits, leur caractérisation complète se trouvant en annexe (*cf* Annexe IV).

La cristallisation de ces nouveaux composés donne des renseignements utiles pour l'élaboration de nouveaux carrés ou cubes. La structure du complexe **CoMn₂-valen** (Figure 14) montre par exemple qu'il sera difficile d'ajouter plus de deux complexes de type [Mn-valen]⁺ au précurseur de cobalt pour cause d'encombrement stérique. Il paraît donc difficile d'envisager la synthèse de cubes avec ce complexe de manganèse. En revanche, l'angle C-Co-C entre les deux manganèse est de 90.197(9)°, il semble donc prometteur d'utiliser ce type de précurseurs pour l'élaboration de carrés ou de supercarrés.

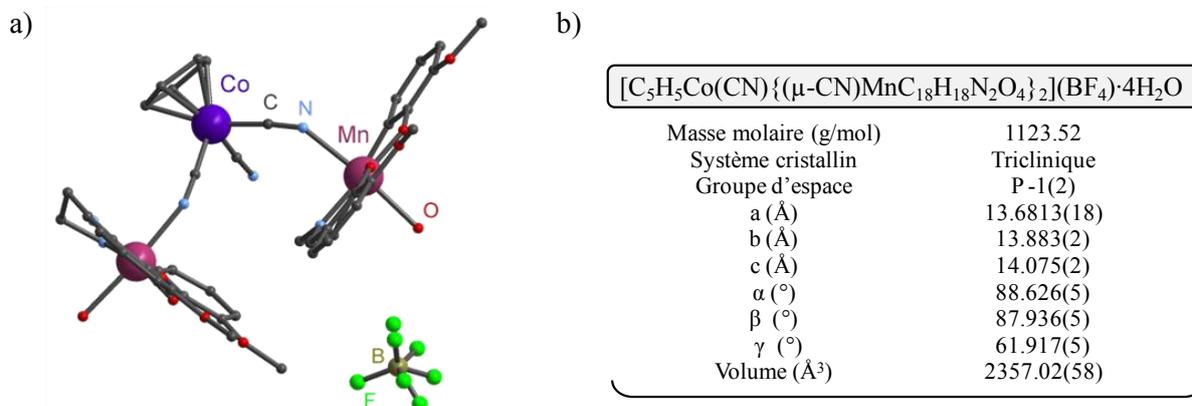


Figure 14: a) Structure cristallographique du composé **CoMn₂-valen** ;
b) Principales données cristallographiques

La structure du **CoCu-cyclen** (Figure 15) montre quant à elle que la position disponible sur le cuivre est réactive, mais qu'un seul complexe de cuivre se coordonne au précurseur de cobalt, malgré des essais de synthèse à différentes stœchiométries.

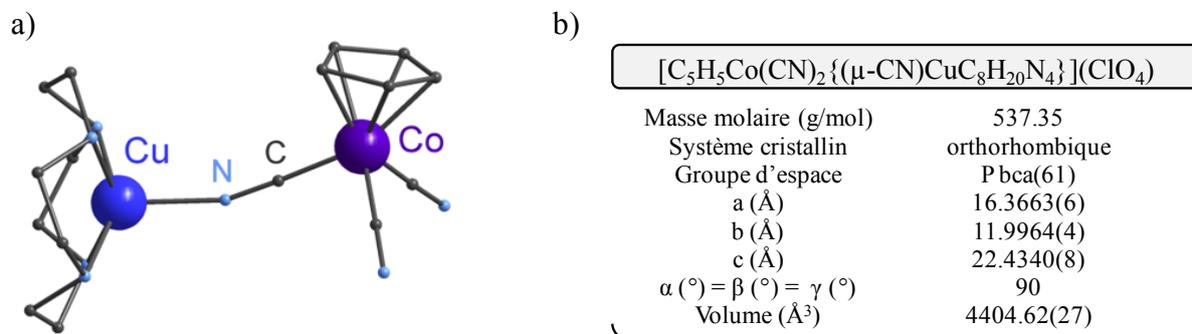


Figure 15: a) Structure cristallographique du composé **CoCu-cyclen** ;
b) Principales données cristallographiques

L'angle entre les deux cyanures restés disponibles C-Co-C est de 91.134(7)°, encore une fois très proche du carré. Ce complexe bimétallique pourrait donc servir à nouveau de précurseur pour l'élaboration de carrés possédant des cuivre en périphérie (schématisé sur la Figure 16), en gardant à l'idée la stratégie « *complexe polynucléaire comme ligand* ». Des essais de cristallisation sont toujours en cours.

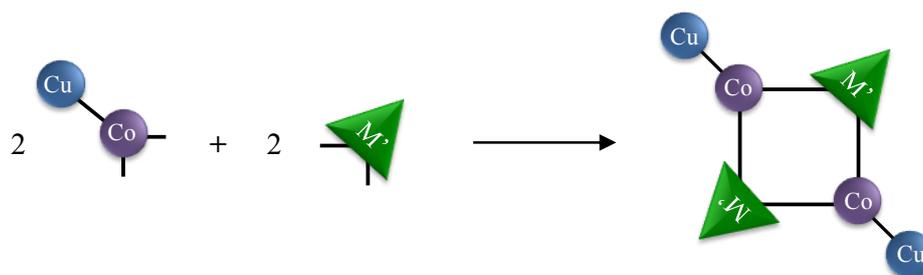


Figure 16: Assemblage carré possible à partir du nouveau précurseur *CoCu-cyclen* et d'un troisième métal *M*

II. Le défi synthétique des composés hétéro-tri-métalliques

La synthèse de complexes comportant trois métaux différents (ou plus) reste un challenge en chimie de coordination. Le peu d'exemples relevés dans la littérature traduit le défi synthétique engagé. La manière la plus simple de concevoir de telles espèces est d'utiliser un même type d'environnement chimique pour des métaux différents. Un exemple de composé a été obtenu par addition de précurseurs de Ni, Co et Cu associés au 2-(diméthylamino)éthanol⁴⁶. Cependant dans ce type de composés la répartition des ions métalliques se fait de manière statistique.

Une autre approche de synthèse d'espèces hétéro-tri-métalliques consiste à s'affranchir d'éventuels échanges en solution grâce à l'utilisation de ligands spécifiques. L'idée est alors de différencier les environnements des ligands pour qu'ils complexent sélectivement un ion métallique donné. Quelques exemples d'architectures hétéro-tri-métalliques sont donnés ci-dessous, incorporant des métaux 3d, 4d ou encore 4f^{47,48}.

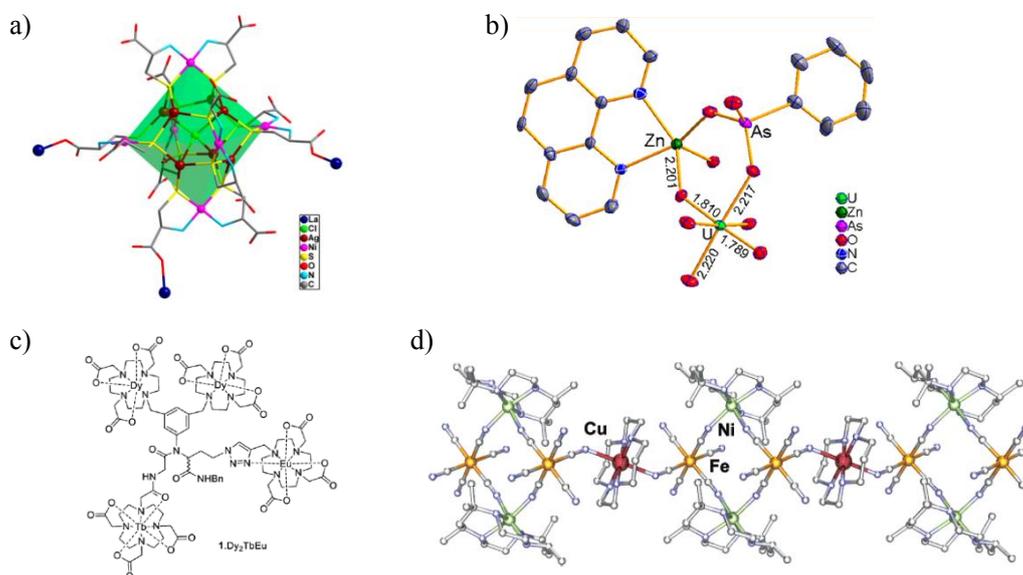


Figure 17: Exemples d'architectures hétéro-tri-métalliques
 a) *NiAgLa* (C.-Y. Duan⁴⁹); b) *ZnUAs* (Z. Sun⁵⁰); c) *EuTbDy* (S. Faulkner⁵¹); d) *CuNiFe* (E. Colacio²⁸)

Pour obtenir des composés hétéro-tri-métalliques, une voie de synthèse consiste à utiliser des précurseurs bimétalliques puis à ajouter dans une deuxième étape un cation métallique différent. La stratégie de synthèse qui s'est révélée la plus fructueuse consiste à utiliser des ligands ditopiques et en particulier ceux formés à partir de base de Schiff. Ces ligands permettent de complexer deux métaux différents (3d-3d ou 3d-4f) de manière spécifique (Figure 18). Les métaux conservent des positions

réactives (molécules de solvant substituables), ce qui permet de réengager le complexe bimétallique pour former des édifices hétéro-tri-métalliques.

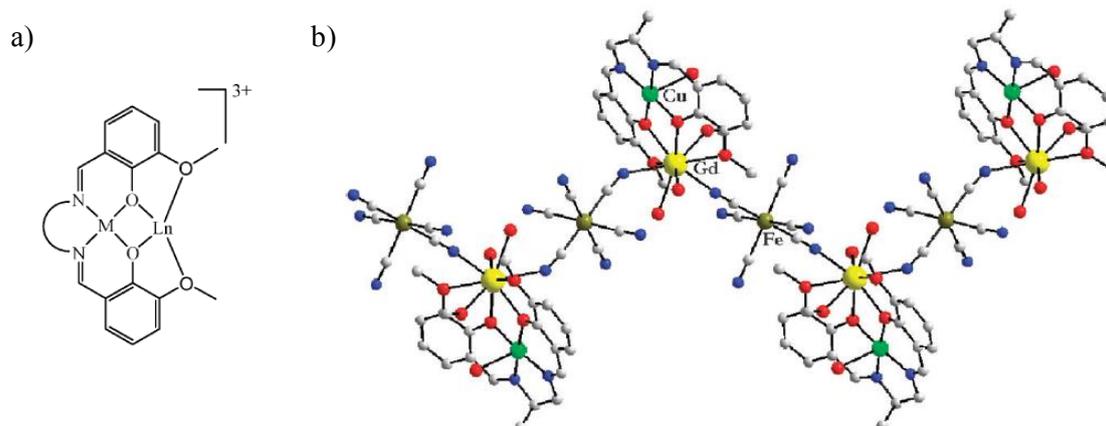


Figure 18 : a) Structure générale de complexe bimétallique 3d-4f ; b) Chaîne FeCuGd (travaux de M. Andruh⁵²)

En utilisant ce type de ligands les ions métalliques sont complexés de manière sélective : le métal 3d se place préférentiellement dans l'environnement N₂O₂ du ligand, alors que le lanthanide est plus oxophile. Ainsi, une large famille de composés a pu être obtenue⁵²⁻⁶⁴ par les groupes de M. Andruh, J.-P. Costes et J.-P. Sutter, A. Powell, S. Brooker. Cette famille de ligand a été utilisée dans les chapitres suivants (cf Chapitre A-III et A-IV) où ils seront décrits plus spécifiquement.

Un remarquable exemple d'architecture hétéro-tri-métallique a également été obtenu par l'équipe de K. Dunbar⁶⁵ (Figure 19).

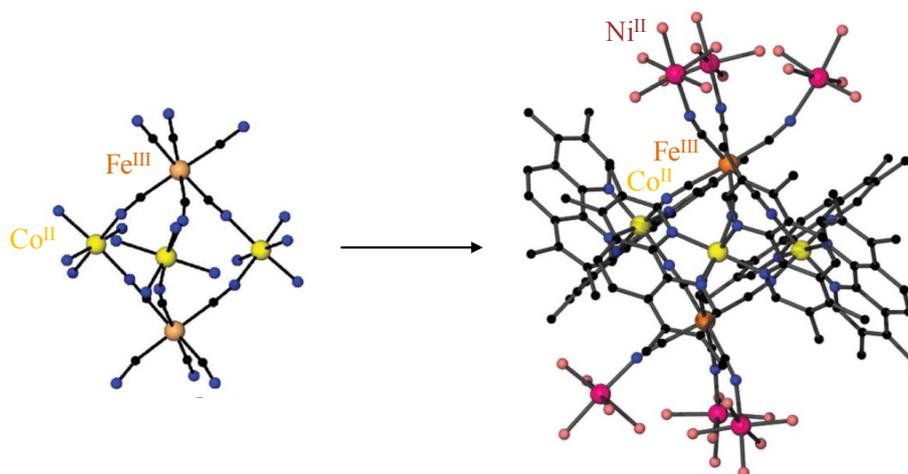


Figure 19: Synthèse par étape d'assemblage hétéro-tri-métallique (travaux de K. Dunbar⁶⁵)

La synthèse de cet assemblage consiste à obtenir dans un premier temps un complexe bimétallique [Co^{II}(tmphen)₂]₃[Fe^{III}(CN)₆]₂ (tmphen = 3,4,7,8-tetraméthyl-1,10-phenanthroline). Ce complexe possède six ligands cyanures orientés vers l'extérieur de la structure, qui peuvent servir de nouveaux sites de coordination pour un troisième centre métallique. Ainsi, le complexe bimétallique [Co₃Fe₂], obtenu sous forme de cristaux, est redissout dans le méthanol en présence de [Ni^{II}(ClO₄)₂], permettant l'obtention d'un composé hétéro-tri-métallique à onze centres métalliques [Co₃Fe₂Ni₆]. Cette synthèse étape par étape (approche building-block) démontre la faisabilité de l'approche « complexe polynucléaire comme ligand » pour l'obtention d'édifices multimétalliques.

Outre le défi synthétique, incorporer trois ions métalliques différents au sein d'une même architecture permettrait d'obtenir des complexes qui combinent plusieurs fonctions, ou encore une même fonction répondant à deux stimuli différents. En ce qui concerne les objectifs du laboratoire, cette approche synthétique peut permettre d'obtenir des assemblages combinant par exemple des propriétés magnétiques et de photo-commutation.

III. Dendrimères multimétalliques

1. Concepts et voies de synthèse

Le design d'architectures dendritiques est une voie de synthèse élégante dans le but de multiplier le nombre de centres métalliques au sein d'une même structure. Cette stratégie permet d'obtenir des édifices moléculaires à haut spin, mais également d'aller vers des entités multifonctionnelles. Les édifices formés sont des molécules arborescentes discrètes (monodisperses), de grandes dimensions et formées par des processus itératifs.

La synthèse de telles entités peut être abordée selon plusieurs axes. L'approche divergente consiste à partir d'un cœur polyfonctionnel sur lequel sont additionnés des monomères eux-mêmes polyfonctionnels, puis à répéter n fois l'opération pour obtenir un dendrimère de génération G_n (Figure 20).

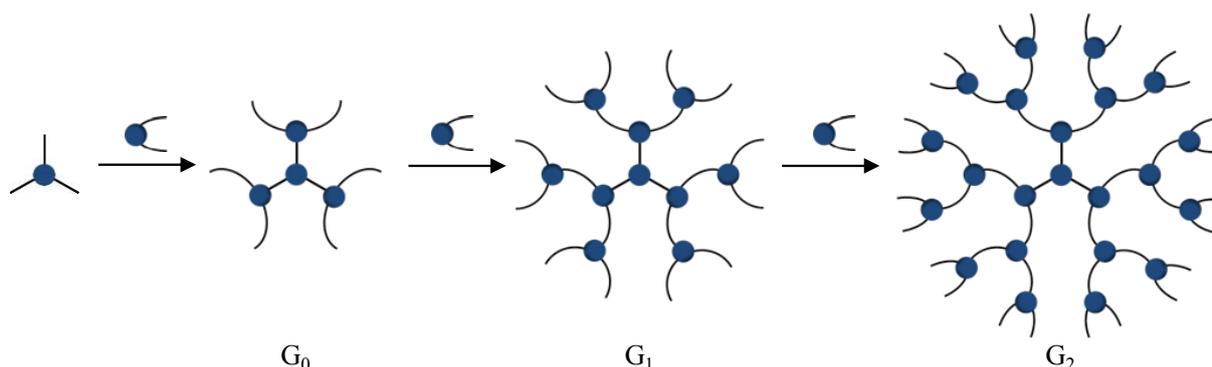


Figure 20: Synthèse divergente de dendrimère (avec n le nombre de génération).

La deuxième voie de synthèse dite convergente consiste cette fois à synthétiser le cœur dendritique d'une part et les dendrons (branches de l'édifice) d'autre part, puis à additionner les deux précurseurs (Figure 21).

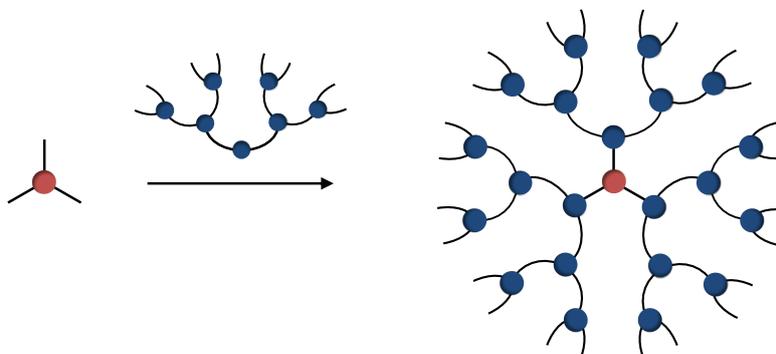


Figure 21: Synthèse de dendrimère par voie convergente

L'intérêt principal des dendrimères consiste en leur grand contrôle structural et la régularité des édifices formés. Cependant, cette monodispersité a un coût puisqu'elle impose d'obtenir de très hauts rendements synthétiques et des facilités de purification. L'autre problème inhérent à la chimie des dendrimères est la caractérisation des architectures. En effet, il faut pouvoir différencier le dendrimère souhaité de génération G_n de ses homologues de génération précédente. Les méthodes de caractérisation privilégiées sont donc la spectrométrie de masse et la chromatographie d'exclusion stérique.

Enfin, la synthèse de dendrimères permet de varier les sites sélectifs disponibles pour incorporer des fonctionnalités différentes dans un même édifice. La différenciation des fonctions peut se faire au niveau des sites périphériques ou des dendrons (Figure 22). De plus, la structure branchée des édifices forme des cavités qui peuvent également incorporer des espèces réactives.

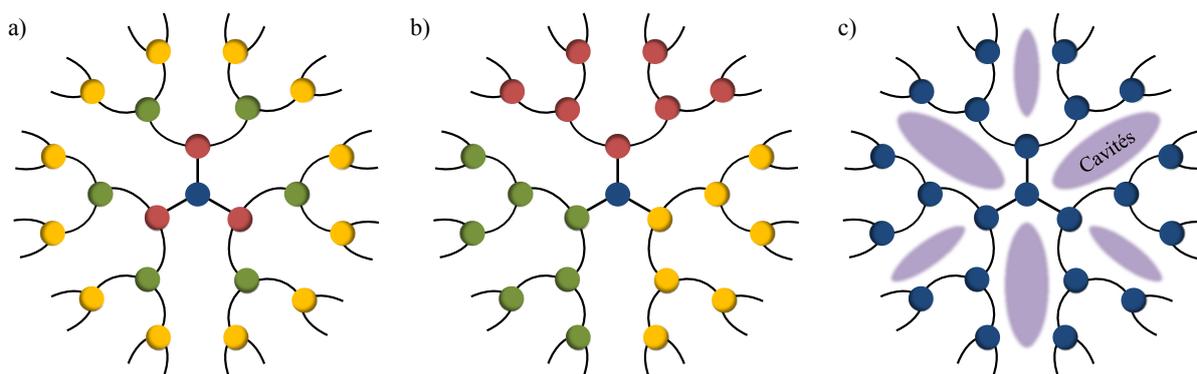


Figure 22 : Edifices dendritiques de différentes topologies
a) Sites différents à chaque génération ; b) Dendrons de fonctionnalité différente
c) Utilisation des cavités du dendrimère

2. Dendrimères à charpente organique

La synthèse des premiers dendrimères date des années 1980 et est basée sur la chimie des polymères. La faisabilité de la synthèse dendritique à base organique a été tout d'abord démontrée sur des poly(amidoamine) (PAMAM) qui ont permis d'atteindre un dendrimère de 10^{ème} génération^{66,67} (Figure 23).

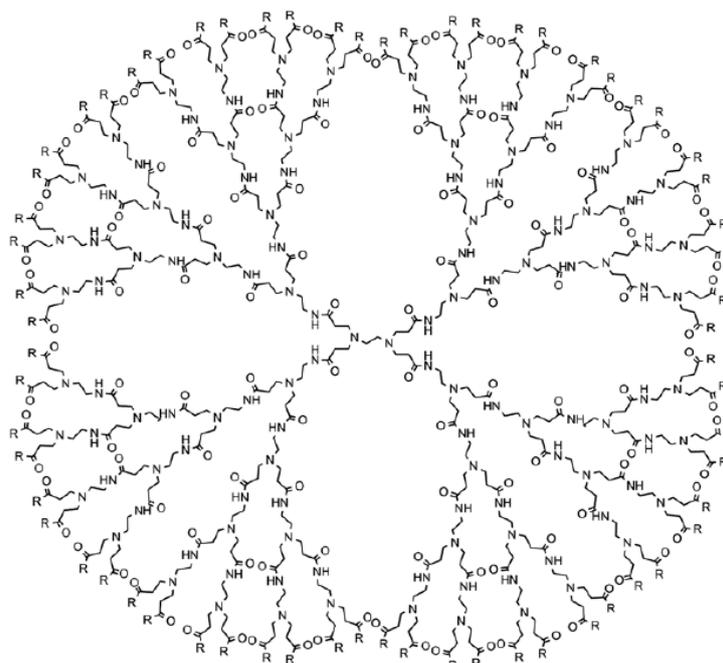


Figure 23: Dendrimère formé à partir de poly(amidoamine) (PAMAM)

Par la suite, bien d'autres dendrimères purement organiques ont été synthétisés, notamment par les groupes de *D. Tomalia* et *D. Astruc*⁶⁸⁻⁷², dans lesquels il est possible d'incorporer des métaux. Les premiers exemples ont concerné l'incorporation d'ions Cu^{II} dans un dendrimère de PAMAM⁷³⁻⁷⁵ dans le but de former des architectures polymétalliques dont les propriétés pourraient être comparables à celles des nanoparticules (Figure 24).

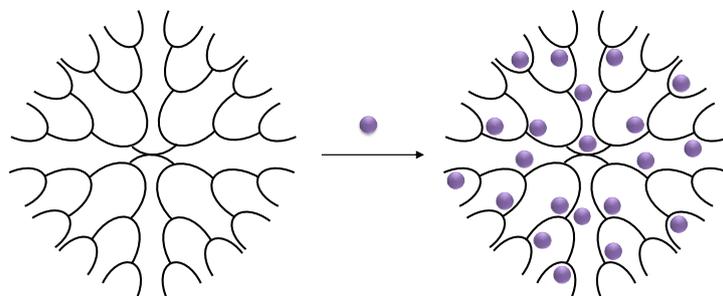


Figure 24: Incorporation de métaux dans un dendrimère organique

En contrôlant le design de cette charpente organique il est possible d'incorporer des métaux via des connecteurs spécifiques de type pyrazine, pyrimidine, triazine, bipyridine, terpyridine⁷⁶, etc. Cette fonctionnalisation peut se faire au sein même du dendrimère ou sur la périphérie des macromolécules⁷⁷ comme le dendrimère présenté sur la Figure 25 qui comporte 81 ferrocènes sur sa couche externe.

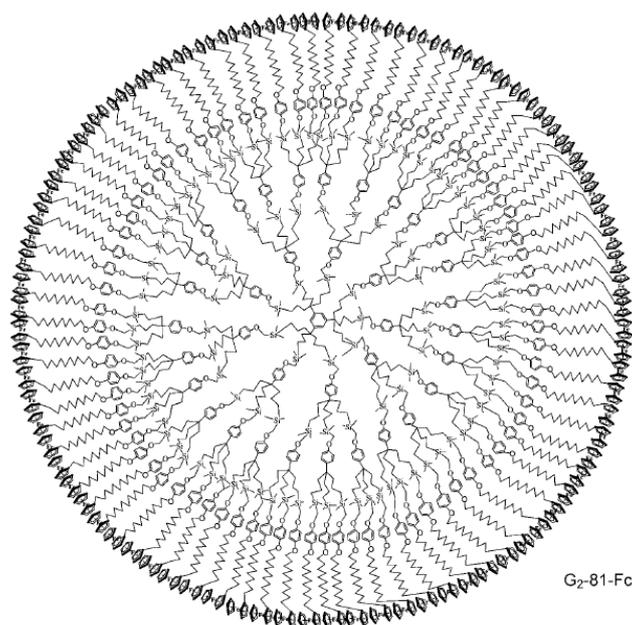


Figure 25: Dendrimère incorporant 81 ferrocènes (travaux de K. Chen)⁷⁸

Bien d'autres types d'architectures dendritiques ont été développés au cours des dernières années, par exemple par V. Balzani⁷⁹, pour des domaines qui vont du biomédical (imagerie^{80,81}, délivrance de médicaments) à la chimie supramoléculaire⁸², avec des applications aussi variées que la catalyse, les effets d'antenne, les piles, la photochimie, les nanoréacteurs (en tirant partie des cavités), etc.

Au laboratoire, de nouveaux dendrimères de cinq générations ont précédemment été obtenus en s'inspirant des travaux de F. Vögtle datant des années 1980⁶⁷. Ces dendrimères comportent des sites spécifiques pour la complexation d'atomes de cuivre ou de nickel : *bisdipropy*₂, *tetradipropy*₂, *octadipropy*₂, *16-dipropy*₂, *32-dipropy*₂ (Figure 26).

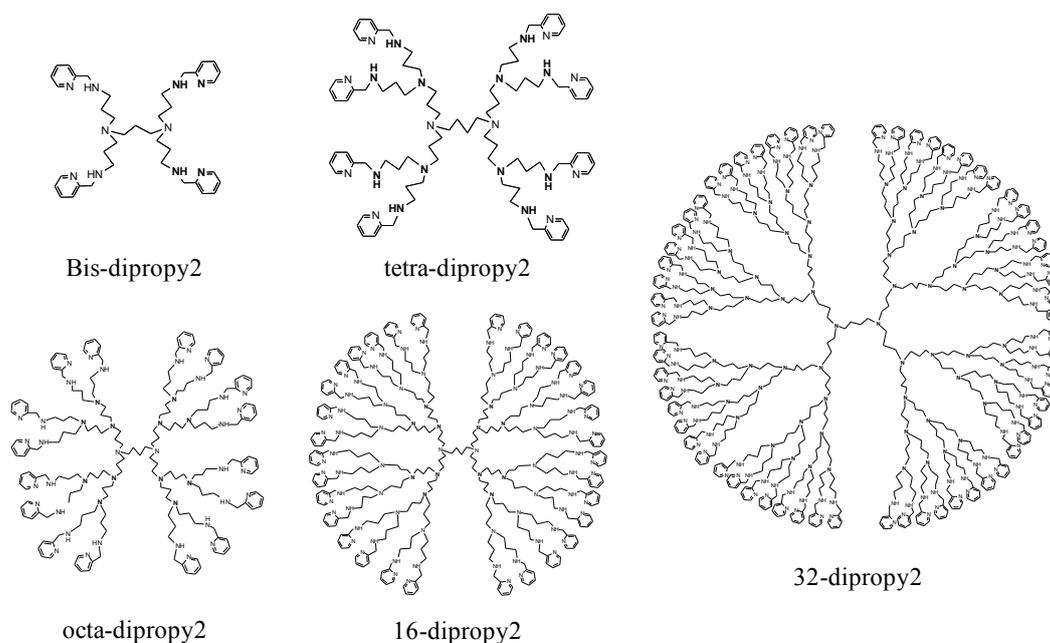


Figure 26: Dendrimères organiques synthétisés au laboratoire

Les composés ont été caractérisés par spectrométrie de masse, et il a été possible d'obtenir la structure cristallographique du complexe de première génération. De plus, les études de complexation ont montré que la totalité des sites disponibles (internes et externes) étaient métallés, démontrant l'intérêt et la faisabilité de la démarche.

3. Métallo-dendrimères magnétiques

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la stratégie dendritique permet d'incorporer un nombre important de porteurs de spin dans une molécule unique ce qui amène un spin total élevé pour l'édifice, même en présence d'interactions antiferromagnétiques.

Les métallo-dendrimères sont synthétisés de plusieurs manières. Il a été vu précédemment que les métaux peuvent être complexés à une charpente dendritique organique, mais ils peuvent également faire partie intégrante de l'architecture⁸³. Ainsi on trouve des métaux formant le cœur de dendrimères (complexant les dendrons)⁷⁸, en tant qu'unités branchées (travaux de *V. Balzani*^{84,85}), ou encore comme complexe assembleur⁸⁶. Afin d'obtenir des dendrimères magnétiques, il est nécessaire de multiplier les centres métalliques tout en assurant une forte interaction d'échange magnétique (Figure 27).

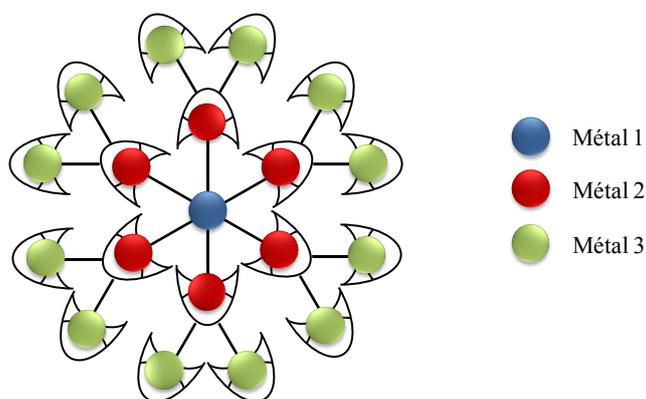


Figure 27: Architecture dendritique multimétallique

Le ligand pont entre porteurs de spin doit donc être choisi judicieusement pour répondre à ces critères. Deux voies de synthèse sont actuellement engagées au laboratoire. La première utilise des cœurs dendritiques polycyanométallates et sera détaillée dans le *Chapitre A-II*. La deuxième approche s'est basée sur des systèmes à pont oxamide, connus pour leur très bonne capacité à assurer une forte interaction d'échange magnétique.

Au cours de ce travail de thèse, et dans la continuité du travail engagé par *F. Tuyeras* et *C. Paraschiv*, des résultats prometteurs ont été obtenus concernant les systèmes à pont oxamide. En particulier un nouveau cœur dendritique pentanucléaire a été cristallisé, le complexe **TbCu₄-apox*** (Figure 28) (*apox* = N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide), analogue d'un complexe GdCu₄-apox précédemment synthétisé. Ce complexe est ici brièvement décrit mais une caractérisation complète (structure cristallographique, propriétés magnétiques) est disponible en *Annexe IV*.

* La synthèse du complexe TbCu₄-apox a été réalisée par *E. Rousset* (stage de Master2)

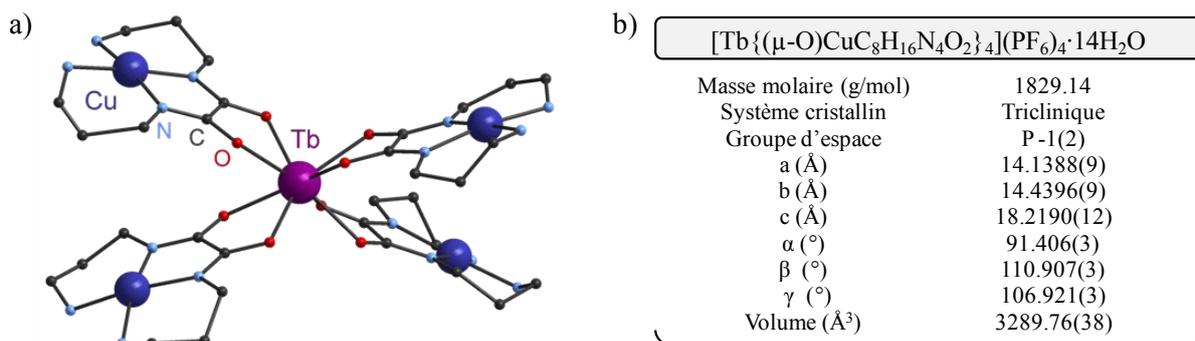


Figure 28: a) Structure du composé **TbCu₄-apox** ; b) Principales données cristallographiques

La structure du complexe **TbCu₄-apox** illustre la faisabilité de la stratégie « *complexe comme ligand* » puisqu'ici les quatre complexes $[\text{Cu-apox}]^{2+}$ coordonnent l'ion Tb^{III} pour former la structure pentamétallique. L'interaction entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} (ou Gd^{III}) est ferromagnétique ; le remplacement de l'ion Gd^{III} par l'ion Tb^{III} confère à l'édifice un spin élevé et augmente l'anisotropie du complexe.

Le complexe **GdCu₄-apox** a ensuite été lui-même utilisé comme nouveau cœur dendritique pour la formation d'un assemblage de plus haute nucléarité, suivant la nouvelle approche « *complexe polymétallique comme ligand* ». L'idée est alors d'ajouter deux précurseurs : le complexe **GdCu₄-apox** utilisé comme cœur de la structure, et un complexe **GdCu₃-apox** jouant le rôle de fragment dendritique. Afin d'assurer la complexation des deux entités, une première étape consiste à refermer les ligands *apox* du cœur dendritique par réaction des fonctions amines avec un dérivé de l'acide oxalique. L'addition de ces deux précurseurs a permis de synthétiser le complexe supposé **Gd₅Cu₁₆** ($S = 51/2$) (Figure 29a).

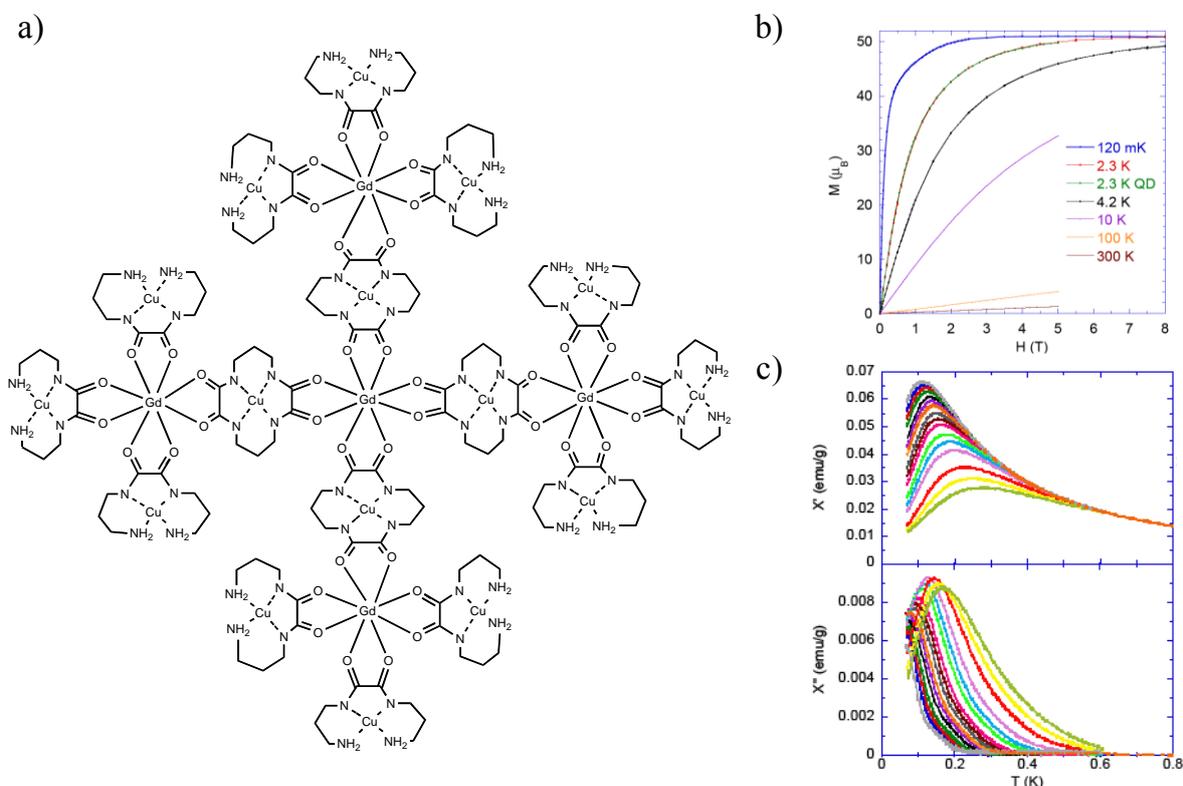


Figure 29: a) Dendrimère magnétique **Gd₅Cu₁₆** ($S = 51/2$) ; b) Courbe de première aimantation
c) Comportement de molécule-aimant pour le complexe équivalent **Dy₅Cu₁₆**

Cependant, la synthèse et la caractérisation de telles espèces posent problème. Les liaisons engagées sont labiles et la synthèse de ce type d'édifices se heurte donc à des équilibres en solutions. Ceux-ci rendent difficiles la caractérisation par spectrométrie de masse et il n'est donc pas possible de connaître précisément la nucléarité de l'espèce formée. Néanmoins, des informations sur la nature de l'assemblage peuvent être apportées par spectroscopie Infra-Rouge (déplacement des bandes d'élongation ν_{N-C-O} du pont oxamide), l'analyse élémentaire (ratio molaire %Cu/%Gd) ou encore des mesures de magnétométrie SQUID. Ces dernières suggèrent que le nombre total de porteurs de spin est supérieur au cœur dendritique seul : la courbe de pré-aimantation a une pente très forte à bas champ et semble saturer pour une valeur de $S_{tot} = 51/2$ (Figure 29b). De plus, le complexe équivalent incorporant des ions Dy^{III} montre un comportement de molécule-aimant du composé (Figure 29c), avec des propriétés supérieures à celles observées pour les briques du dendrimère seules. En dépit ces différentes techniques de caractérisation, il n'a pas été possible d'obtenir une preuve formelle de l'existence de l'assemblage Gd_5Cu_{16} .

D'autres types de structures multimétalliques ont ensuite été envisagés à partir du nouveau cœur dendritique **TbCu₄-apox** et sont décrits au paragraphe 4. Le fait de pouvoir cristalliser ce précurseur et l'analyser par diffraction des rayons X est très encourageant pour l'élaboration de nouveaux assemblages.

4. Vers des édifices hétéro-tri- et hétéro-tétra-métalliques

Dans le but d'obtenir des assemblages discrets comportant trois à quatre métaux différents, une des approches engagées consiste à combiner des précurseurs des différentes familles dendritiques présentées ci-dessus.

La première stratégie de synthèse testée a été de partir des cœurs inorganiques $GdCu_4$ -apox et $TbCu_4$ -apox précédemment décrits pour les faire réagir avec des complexes à cœur hexacyanométallate ($CoNi_x$, $CrNi_x$, $CrMn_x$, $x = 2-6$) ou octacyanométallates ($MoCu_x$, WCu_x , $x = 2-6$) (Figure 30). La forte motivation de cet axe de synthèse est qu'il serait alors possible de combiner des entités à haut spin comme le **TbCu₄-apox** avec des briques photocommutables comme le **MoCu₆-tren**.

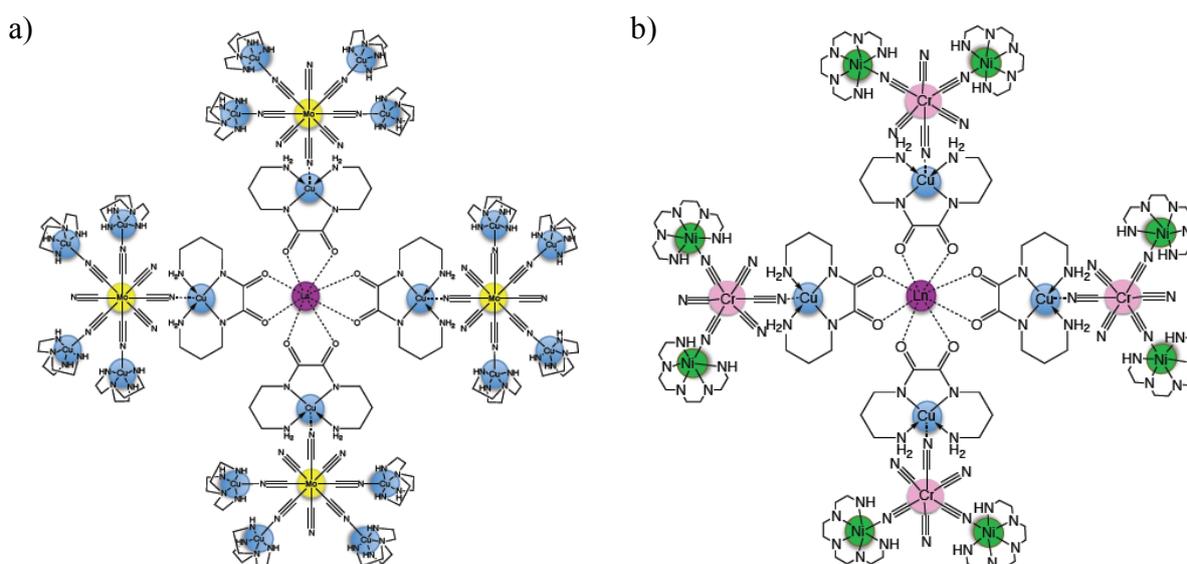


Figure 30: Design d'architectures hétéro-tri-métalliques et hétéro-tétra-métalliques combinant les entités
a) $LnCu_4 + MoCu_4$; b) $LnCu_4 + CrNi_2$

Un tel design d'architecture peut paraître aventureux, cependant de grandes variétés de briques bimétalliques ont été obtenues au laboratoire et sont très bien caractérisées. De plus, un système trimétallique très similaire GdCuCr est décrit dans la littérature par R. Wang⁸⁷ et montre qu'il est possible d'ajouter un complexe hexacyanochromate sur un précurseur GdCu₄ formé à partir d'un ligand de la même famille que le ligand *apox* (Figure 31).

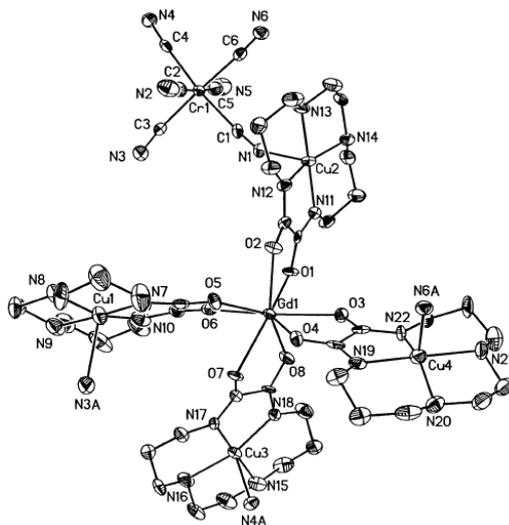


Figure 31: Complexe GdCu₄Cr (travaux de R. Wang⁸⁷)

Malgré de nombreux essais aucune espèce nouvelle n'a pu être synthétisée, du fait notamment de problèmes de solubilité (formation de laques, précipités). Néanmoins, l'utilisation de sites réactifs très sélectifs associée au fait que chaque brique bimétallique soit très bien caractérisée (et cristallisée !) permet d'espérer dans le futur l'obtention d'un tel composé.

Une deuxième approche testée a été de partir de cœurs dendritiques déjà décrits dans la littérature⁸⁸, constitués de complexes de ruthénium et d'hexacyanoferrate couplés par des ligands de type *pyrazine* ou *bipyrimidine* ; puis de leur ajouter une troisième couche métallique (Figure 32).

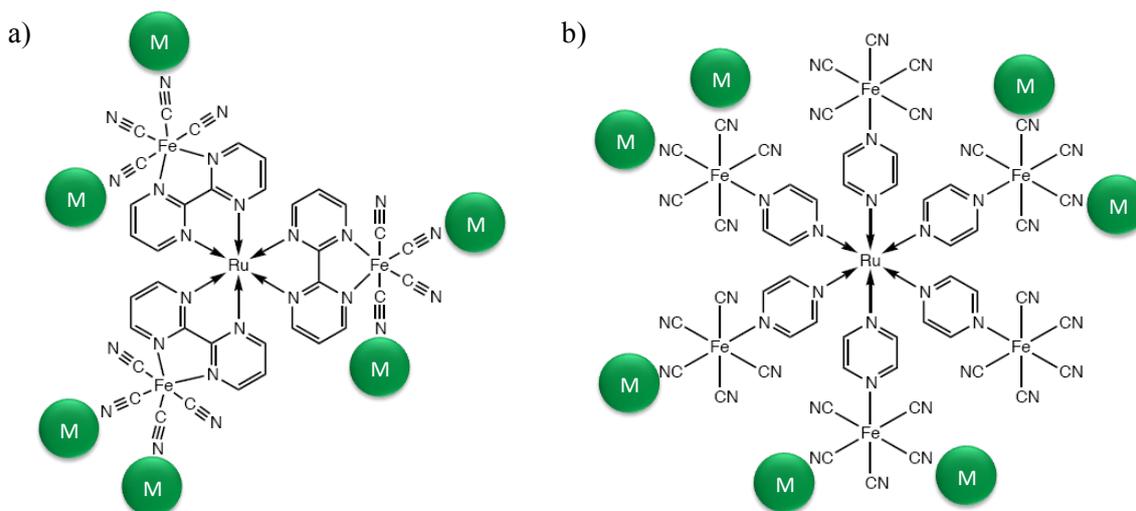


Figure 32: Stratégie de synthèse hétéro-tri-métallique
 a) Cœur Ru(*bipyrimidine*)-Fe(CN)₄; b) Cœur Ru(*pyrazine*)-Fe(CN)₅ (travaux de A. Lever⁸⁸)

Encore une fois des problèmes de solubilité sont advenus et aucun nouveau composé n'a pu être identifié. Mais la grande quantité de cyanures disponibles sur les précurseurs permet de rester optimiste quant à l'addition de nouveaux centres métalliques.

IV. Conclusion

Les exemples présentés dans ce chapitre ont montré qu'en se basant sur les principes de la chimie métallosupramoléculaire et en synthétisant des complexes précurseurs de topologie bien définie, il est possible d'obtenir différentes familles de composés multimétalliques. Au sein du laboratoire, différentes approches spécifiques sont suivies pour la synthèse d'architectures sophistiquées :

- L'approche « *complexe polynucléaire comme ligand* » permet de combiner de manière rationnelle des briques métalliques pour obtenir de nouvelles architectures.
- La combinaison de précurseurs mono- ou bimétalliques permet d'ores et déjà d'obtenir des complexes incorporant trois métaux différents et laisse envisager de pousser le défi synthétique vers la synthèse d'édifices hétéro-tétra-métalliques.
- Le design de précurseurs métalliques de topologie spécifique doit permettre d'accéder de manière contrôlée à des architectures telles que des cubes ou des carrés comportant des ions métalliques pendants.
- La stratégie de synthèse dendritique permet la multiplication très rapide du nombre de centres métalliques dans une même architecture.

Les exemples et les premiers résultats présentés dans ce chapitre démontrent que, si ces stratégies énoncées peuvent parfois paraître ambitieuses, elles ne reposent pas moins sur des bases solides. L'expertise du laboratoire a permis de synthétiser de nombreux complexes mono ou polynucléaires de topologie variée, utilisés dans des édifices comme cœur dendritique, branche, coin de carré ou de cube, arête, et la liste est non exhaustive ! L'ensemble de ces résultats préliminaires laisse envisager la faisabilité d'obtenir de manière rationnelle de nouvelles architectures multimétalliques pour la synthèse de complexes multifonctionnels.

Références

1. Siegel, J. S., *Science* **1996**, 271, (5251), 949
2. Caulder, D. L.; Raymond, K. N., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, (8), 1185-200
3. Bruckner, C.; Powers, R. E.; Raymond, K. N., *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, (13-14), 1837-9
4. Fujita, M.; Umemoto, K.; Yoshizawa, M.; Fujita, N.; Kusukawa, T.; Biradha, K., *Chemical Communications* **2001**, (6), 509-18
5. Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J., *Chemical Reviews* **2013**, 113, (1), 734-77
6. Chakrabarty, R.; Mukherjee, P. S.; Stang, P. J., *Chemical Reviews* **2011**, 111, (11), 6810-918
7. Hasenknopf, B.; Lehn, J. M.; Boumediene, N.; DupontGervais, A.; VanDorsselaer, A.; Kneisel, B.; Fenske, D., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (45), 10956-62
8. Chifotides, H. T.; Giles, I. D.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, (8), 3039-55
9. Samanta, D.; Mukherjee, S.; Patil, Y. P.; Mukherjee, P. S., *Chemistry-a European Journal* **2012**, 18, (39), 12322-9
10. Fujita, D.; Suzuki, K.; Sato, S.; Yagi-Utsumi, M.; Yamaguchi, Y.; Mizuno, N.; Kumasaka, T.; Takata, M.; Noda, M.; Uchiyama, S.; Kato, K.; Fujita, M., *Nature Communications* **2012**, 3,
11. Kawano, M.; Kobayashi, Y.; Ozeki, T.; Fujita, M., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (20), 6558-9
12. Wang, B.; Zang, Z. P.; Wang, H. H.; Dou, W.; Tang, X. L.; Liu, W. S.; Shao, Y. L.; Ma, J. X.; Li, Y. Z.; Zhou, J., *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, 52, (13), 3756-9
13. Stumpf, H. O.; Ouahab, L.; Pei, Y.; Grandjean, D.; Kahn, O., *Science* **1993**, 261, (5120), 447-9
14. Pei, Y.; Verdaguer, M.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, (23), 7428-30
15. Simoes, T. R. G.; Mambrini, R. V.; Reis, D. O.; Marinho, M. V.; Ribeiro, M. A.; Pinheiro, C. B.; Ferrando-Soria, J.; Deniz, M.; Ruiz-Perez, C.; Cangussu, D.; Stumpf, H. O.; Lloret, F.; Julve, M., *Dalton Transactions* **2013**, 42, (16), 5778-95
16. Bentama, A.; Schott, O.; Ferrando-Soria, J.; Stiriba, S. E.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Julve, M., *Inorganica Chimica Acta* **2012**, 389, 52-9
17. Dul, M. C.; Lescouezec, R.; Chamoreau, L. M.; Journaux, Y.; Carrasco, R.; Castellano, M.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C.; Fabelo, O.; Pardo, E., *Crystengcomm* **2012**, 14, (17), 5639-48
18. Ferrando-Soria, J.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Stiriba, S. E.; Vallejo, J.; Castro, I.; Julve, M.; Lloret, F.; Amoros, P.; Pasan, J.; Ruiz-Perez, C.; Journaux, Y.; Pardo, E., *Chemistry-a European Journal* **2012**, 18, (6), 1608-17
19. Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (14), 5645-7
20. Li, D. F.; Parkin, S.; Wang, G. B.; Yee, G. T.; Holmes, S. M., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (5), 1951-9
21. Oshio, H.; Onodera, H.; Tamada, O.; Mizutani, H.; Hikichi, T.; Ito, T., *Chemistry-a European Journal* **2000**, 6, (14), 2523-30
22. Mercurol, J.; Li, Y.; Pardo, E.; Risset, O.; Seuleiman, M.; Rousseliere, H.; Lescouezec, R.; Julve, M., *Chemical Communications* **2010**, 46, (47), 8995-7
23. Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Galan-Mascaros, J. R.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (20), 6222-3
24. Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (18), 6766-79
25. Shatruk, M.; Dragulescu-Andrasi, A.; Chambers, K. E.; Stoian, S. A.; Bominaar, E. L.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (19), 6104-16
26. Long, J. *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, France, 2009.
27. Long, J.; Chamoreau, L.-M.; Mathoniere, C.; Marvaud, V., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (1), 22-4
28. Rodriguez-Dieguez, A.; Kivekas, R.; Sillanpaa, R.; Cano, J.; Lloret, F.; McKee, V.; Stoeckli-Evans, H.; Colacio, E., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (26), 10537-51
29. Colacio, E.; Dominguez-Vera, J. M.; Lloret, F.; Rodriguez, A.; Stoeckli-Evans, H., *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (22), 6962-4

30. Brant, J. A.; Liu, Y.; Sava, D. F.; Beauchamp, D.; Eddaoudi, M., *Journal of Molecular Structure* **2006**, 796, (1-3), 160-4
31. Amouri, H.; Desmarests, C.; Moussa, J., *Chemical Reviews* **2012**, 112, (4), 2015-41
32. Ronson, T. K.; Giri, C.; Beyeh, N. K.; Minkinen, A.; Topic, F.; Holstein, J. J.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R., *Chemistry-a European Journal* **2013**, 19, (10), 3374-82
33. Roche, S.; Haslam, C.; Adams, H.; Heath, S. L.; Thomas, J. A., *Chemical Communications* **1998**, (16), 1681-2
34. Heinrich, J. L.; Berseth, P. A.; Long, J. R., *Chemical Communications* **1998**, (11), 1231-2
35. Beltran, L. M. C.; Long, J. R., *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, (4), 325-34
36. Yang, J. Y.; Shores, M. P.; Sokol, J. J.; Long, J. R., *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (5), 1403-19
37. King, R. B., *Inorganic Chemistry* **1966**, 5, (1), 87
38. Heck, R. F., *Inorganic Chemistry* **1965**, 4, (6), 855-&
39. Boyer, J. L.; Kuhlman, M. L.; Rauchfuss, T. B., *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, (4), 233-42
40. Boyer, J. L.; Ramesh, M.; Yao, H.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, (7), 1931-6
41. Boyer, J. L.; Yao, H.; Kuhlman, M. L.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, (18), 2721-8
42. Ryu, C. K.; Lessard, R. B.; Lynch, D.; Endicott, J. F., *Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, (5), 1752-9
43. Sokol, J. J.; Shores, M. P.; Long, J. R., *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (12), 3052-4
44. Berseth, P. A.; Sokol, J. J.; Shores, M. P.; Heinrich, J. L.; Long, J. R., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (40), 9655-62
45. Wieghardt, K.; Schmidt, W.; Herrmann, W.; Kueppers, H. J., *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, (20), 2956
46. Nesterov, D. S.; Graiff, C.; Tiripicchio, A.; Pombeiro, A. J. L., *Crystengcomm* **2011**, 13, (17), 5348-53
47. Kuwata, S.; Kabashima, S.; Ishii, Y.; Hidai, M., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (16), 3826-7
48. Long, J.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, (29), 4545-9
49. Li, Z.-Y.; Huang, H.-Q.; Xu, L.; Liu, R.-B.; Zhang, J.-J.; Liu, S.-Q.; Duan, C.-Y., *Crystal Growth & Design* **2013**, 13, (2), 918-25
50. Tian, T.; Yang, W.; Pan, Q. J.; Sun, Z. M., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (20), 11150-4
51. Sorensen, T. J.; Tropicano, M.; Blackburn, O. A.; Tilney, J. A.; Kenwright, A. M.; Faulkner, S., *Chemical Communications* **2013**, 49, (8), 783-5
52. Andruh, M., *Chemical Communications* **2011**, 47, (11), 3025-42
53. Yao, M. X.; Zheng, Q.; Qian, K.; Song, Y.; Gao, S.; Zuo, J. L., *Chemistry-a European Journal* **2013**, 19, (1), 294-303
54. Madalan, A. M.; Avarvari, N.; Fourmigue, M.; Clerac, R.; Chibotaru, L. F.; Clima, S.; Andruh, M., *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (3), 940-50
55. Palacios, M. A.; Mota, A. J.; Ruiz, J.; Hanninen, M. M.; Sillanpaa, R.; Colacio, E., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (13), 7010-2
56. Shiga, T.; Mishima, A.; Sugimoto, K.; Okawa, H.; Oshio, H.; Ohba, M., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, (16), 2784-91
57. Wang, H.; Wang, K.; Cao, W.; Bai, M.; Bian, Y.; Jiang, J., *Science China-Chemistry* **2012**, 55, (6), 978-86
58. Andruh, M.; Costes, J.-P.; Diaz, C.; Gao, S., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (8), 3342-59
59. Costes, J.-P.; Vendier, L.; Wernsdorfer, W., *Dalton Transactions* **2011**, 40, (8), 1700-6
60. Feltham, H. L. C.; Clerac, R.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K.; Brooker, S., *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, (6), 3236-40
61. Sutter, J. P.; Dhers, S.; Rajamani, R.; Ramasesha, S.; Costes, J. P.; Duhayon, C.; Vendier, L., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (13), 5820-8
62. Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T., *Chemical Communications* **2011**, 47, (7), 2110-2
63. Verani, C. N.; Weyhermuller, T.; Rentschler, E.; Bill, E.; Chaudhuri, P., *Chemical Communications* **1998**, (22), 2475-6
64. Visinescu, D.; Sutter, J. P.; Ruiz-Perez, C.; Andruh, M., *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (2), 433-40
65. Berlinguette, C. P.; Dunbar, K. R., *Chemical Communications* **2005**, (19), 2451-3
66. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P., *Polymer Journal* **1985**, 17, (1), 117-32

67. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F., *Synthesis-Stuttgart* **1978**, (2), 155-8
68. Newkome, G. R.; Yao, Z. Q.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., *Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50, (11), 2003-4
69. Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, (21), 7638-47
70. Sartor, V.; Djakovitch, L.; Fillaut, J. L.; Moulines, F.; Neveu, F.; Marvaud, V.; Guittard, J.; Blais, J. C.; Astruc, D., *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, (12), 2929-30
71. Frechet, J. M. J., *Science* **1994**, 263, (5154), 1710-5
72. Gao, C.; Yan, D., *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, (3), 183-275
73. Zhao, F. G.; Li, W. S., *Science China-Chemistry* **2011**, 54, (2), 286-301
74. Zhao, M. Q.; Sun, L.; Crooks, R. M., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (19), 4877-8
75. Balogh, L.; Tomalia, D. A., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (29), 7355-6
76. Marvaud, V.; Astruc, D., *Chemical Communications* **1997**, (8), 773-4
77. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J., *Chemistry-a European Journal* **2009**, 15, (36), 8936-44
78. Gorman, C. B.; Parkhurst, B. L.; Su, W. Y.; Chen, K. Y., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, (5), 1141-2
79. He, Z.; Ishizuka, T.; Jiang, D., *Polymer Journal* **2007**, 39, (9), 889-922
80. Rolland, O.; Turrin, C.-O.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P., *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, (9), 1809-24
81. Bryson, J. M.; Reineke, J. W.; Reineke, T. M., *Macromolecules* **2012**, 45, (22), 8939-52
82. Zeng, F. W.; Zimmerman, S. C., *Chemical Reviews* **1997**, 97, (5), 1681-712
83. van Manen, H. J.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D. N., *Dendrimers Iv* **2001**, 217, 121-62
84. Balzani, V.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Marchi, E., *New Journal of Chemistry* **2011**, 35, (10), 1944-54
85. Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M., *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, (1), 26-34
86. Newkome, G. R.; He, E. F.; Godinez, L. A., *Macromolecules* **1998**, 31, (13), 4382-6
87. Kou, H.-Z.; Zhou, B. C.; Gao, S.; Wang, R.-J., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (28), 3291
88. Toma, H. E.; Lever, A. B. P., *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, (2), 176-81

Partie A : Chapitre II

Molécules bimétalliques à haut spin

Dans le but de stocker de l'information à l'échelle moléculaire, les molécules-aimants font aujourd'hui l'objet d'une attention croissante. En suivant la stratégie de synthèse développée au laboratoire, de nouveaux composés bimétalliques à haut spin ont été obtenus à partir de cœurs hexacyanométallates. Ce chapitre décrit leur synthèse ainsi que leurs propriétés magnétiques.

I. Stratégie de synthèse et résultats préliminaires

1. Complexes à cœur polycyanométallate : approche inorganique divergente

Pour obtenir des entités discrètes à haut spin, une des stratégies de synthèse possible est d'adopter une approche dendritique (*cf* Chapitre A-I). L'approche suivie au laboratoire consiste à utiliser des cœurs polycyanométallates ; stratégie qui a été initiée par *T. Mallah*¹ puis développée par *V. Marvaud*^{2,3}. La stratégie de synthèse consiste ainsi à utiliser un cœur cyané $[M(CN)_6]$ sur lequel sont additionnés des complexes mononucléaires $[M'L]$. Le ligand L est choisi pour ne laisser qu'une position réactive disponible, permettant ainsi d'obtenir des entités de basse dimensionnalité (Figure 33). Cette addition peut également être vue comme une réaction acido-basique (au sens de Lewis) où le cœur joue le rôle de base et le complexe mononucléaire celui d'acide.

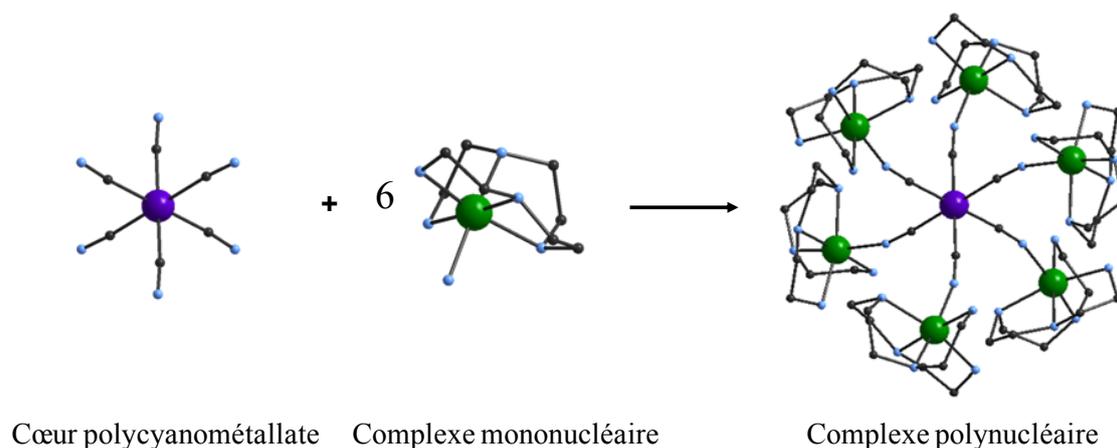


Figure 33 : Stratégie de synthèse de composés à haut spin hétérobimétalliques

L'intérêt de cette synthèse réside dans sa grande modularité. Beaucoup de paramètres synthétiques peuvent être changés : la nature des métaux, les ligands bloquants, les contre-ions, la stœchiométrie des espèces, le solvant, *etc.* L'influence de quelques paramètres est précisée ci-dessous.

Le ligand cyanure

Pour la synthèse d'édifices multimétalliques l'utilisation du ligand cyanure n'est pas anodine. L'intérêt principal de ce ligand est qu'il est non symétrique et qu'il peut être monodente ou ambident, ce qui lui permet de coordiner deux métaux de nature différente. Il possède un caractère σ -donneur (du côté du carbone) et forme donc des liaisons de type M-CN à partir de l'orbitale 5σ (Figure 34). Les liaisons bimétalliques M-CN-M' sont elles formées à partir de l'orbitale 4σ , principalement localisée sur l'azote. L'ion cyanure a également un caractère π -accepteur et peut donc accepter des électrons d'une orbitale d d'un métal de transition par un effet de rétrodonation, même si son intensité est plus faible que celle du ligand carbonyle. La liaison entre le carbone et l'azote est triple, d'une longueur d'environ 114 pm.

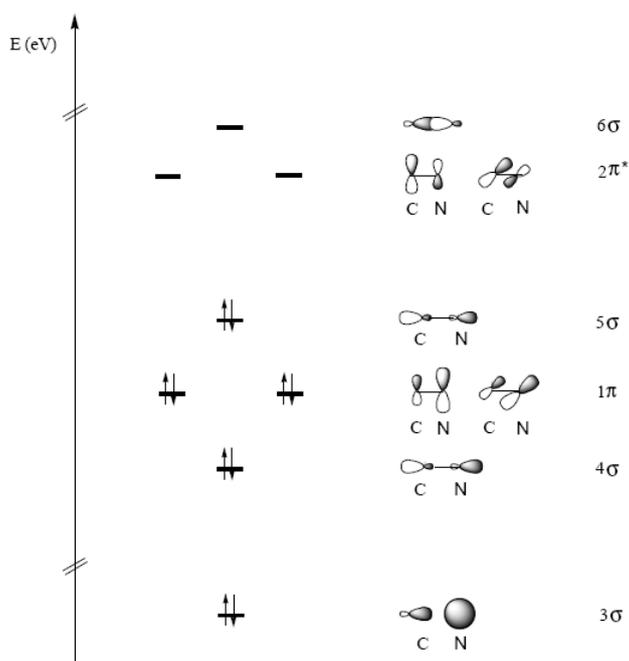


Figure 34 : Diagramme d'orbitale moléculaire de l'ion cyanure

Ce ligand est également utilisé en spectroscopie Infra-Rouge comme sonde des nouvelles molécules synthétisées. Ainsi, la fréquence du ligand donne avec une bonne fiabilité des informations sur le type de structure obtenue : elle est plus élevée quand le ligand sert de pont entre deux métaux ($\sim 2140 \text{ cm}^{-1}$) que lorsque le cyanure est libre ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$, cf Annexe III). Dans certains cas, cette technique peut même révéler des informations sur le type de métal coordonné au ligand ainsi que son degré d'oxydation. Le fait que ce ligand soit linéaire s'avère intéressant à plusieurs niveaux. Premièrement, cela facilite a priori la prévision de l'organisation des métaux dans des édifices moléculaires de haute nucléarité. Mais il permet aussi, dans une certaine mesure, de prédire la nature de l'interaction d'échange $|J|$ entre les centres métalliques (voir ci-dessous).

Précurseurs hexacyanométallates

Les hexacyanométallates sont des briques stables et souvent inertes, en particulier le $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Leur utilisation évite une potentielle perte de cyanure et donc l'échange de ligands entre précurseurs. Pour les deux cœurs étudiés par la suite, $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ et $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, les angles M-C \equiv N sont très proches de la linéarité (respectivement 178.0° et 177.7°). Cette linéarité du pont

cyanure (diamagnétique) permet ainsi de connaître l'orientation des orbitales magnétiques considérées. Il est ainsi possible de prévoir les interactions magnétiques entre porteurs de spin. Pour cela, deux modèles sont appliqués : le modèle de *Hoffman*⁴ et celui de *Kahn et Briat*^{5,6}, qui prédisent un comportement ferromagnétique lorsque les orbitales sont orthogonales entre elles, et un comportement antiferromagnétique lorsqu'elles se recouvrent. En revanche, les interactions d'échange *via* un pont cyanure sont moins intenses que celles observées pour des ponts de type oxo/hydroxo. Le choix des ions métalliques permet donc un contrôle de la valeur du spin de l'état fondamental de l'édifice. En utilisant par exemple un cœur métallique de Cr^{III} ($3d^3$, $S = 3/2$), l'addition de métaux tels que le Ni^{II} (d^8 , $S = 1$) ou le Cu^{II} (d^9 , $S = 1/2$) favorise un couplage ferromagnétique. En revanche, si le même cœur Cr^{III} est couplé à des ions Mn^{II} (d^5 haut spin, $S = 5/2$) le couplage est antiferromagnétique (présence de recouvrement orbitalaire). D'autre part, les ions métalliques périphériques peuvent être choisis de manière à apporter une composante anisotrope au système, par l'utilisation d'ions tels que le Co^{II} , le Ni^{II} ou le Mn^{III} .

Rôle des ligands bloquants

Les ligands bloquants utilisés pour complexer les ions métalliques périphériques sont généralement des ligands polyaminés. Le caractère basique des amines (au sens de Brønsted) permet de s'affranchir de contraintes acido-basiques, contrairement à l'utilisation des polyacides, ce qui permet de contrôler la charge du complexe mononucléaire. De plus, beaucoup d'amines sont commerciales (ou aisément synthétisables), ce qui amène une grande flexibilité de synthèse. Les ligands sont sélectionnés en fonction du mode de coordination de l'ion métallique, afin de ne laisser qu'une position réactive possible, dans le but d'éviter la formation de chaînes ou de réseaux. Cette position réactive est généralement occupée par une molécule de solvant facilement substituable. Par exemple, un ligand tétraaminé sera retenu pour complexer un ion Cu^{II} et un ligand pentaaminé dans le cas de l'ion Ni^{II} . Les ligands sont choisis pour être peu labiles et former des complexes à constantes de complexation élevées afin de garantir la stabilité des espèces en solution (Tableau 1). Les ligands couramment utilisés sont donc généralement tétra- ou penta-coordinants, comme le *tren* (tris-2-aminoéthyl)amine ou le *tetren* (tétraéthylènepentamine). La géométrie des ligands peut également permettre d'induire des effets stériques entre les complexes périphériques.

| | | | | |
|------------------|-----------------------------------|---|--|---|
| Complexes | $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{tetren})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{dienpy}2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{dipropy}2)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ |
| K | $1.0 \cdot 10^{21}$ | $2.5 \cdot 10^{17}$ | $1.6 \cdot 10^{19}$ | $2.4 \cdot 10^{15}$ |
| Complexes | $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ | $[\text{Ni}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ | $[\text{Cu}(\text{trien})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ |
| K | $1.0 \cdot 10^{26}$ | $1.0 \cdot 10^{20}$ | $1.0 \cdot 10^{14}$ | $1.0 \cdot 10^{20}$ |

Tableau 1 : Quelques constantes de stabilité de complexes précurseurs

Influence des contre-ions

Du fait du grand nombre de cations métalliques présents dans les édifices formés, la charge totale des complexes est élevée. Les assemblages sont alors séparés les uns des autres par des contre-ions dont les caractéristiques géométriques doivent être prises en compte. En effet, il n'est pas rare d'obtenir des espèces de nucléarité différente suivant la nature du sel utilisé. Les anions les plus utilisés sont les ions chlorures, nitrate et tétrafluoroborates. L'utilisation des sels de perchlorate n'est envisagée qu'en dernier recours, du fait de sa dangerosité, mais permet souvent une cristallisation plus aisée.

Nature du solvant

Enfin, la nature du solvant a également un rôle à jouer. En particulier, un solvant polaire permet de solubiliser et de stabiliser les espèces. En fonction de la nature des précurseurs des mélanges de solvants peuvent être utilisés, ce qui permet de varier les conditions de cristallisation. La vitesse d'évaporation du solvant peut également être modulée, par l'utilisation d'un bain de sable par exemple. Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétonitrile, le méthanol ou l'éthanol.

2. Résultats préliminaires

La stratégie de synthèse évoquée précédemment s'est révélée très fructueuse puisqu'elle a permis d'obtenir toute une famille de composés basés sur les cœurs hexacyanométallates $K_3[Co^{III}(CN)_6]$ et $K_3[Cr^{III}(CN)_6]^{2,3}$. En particulier, le choix du ligand bloquant qui coordine les atomes périphériques rend possible un contrôle de la nucléarité des espèces (Figure 35).

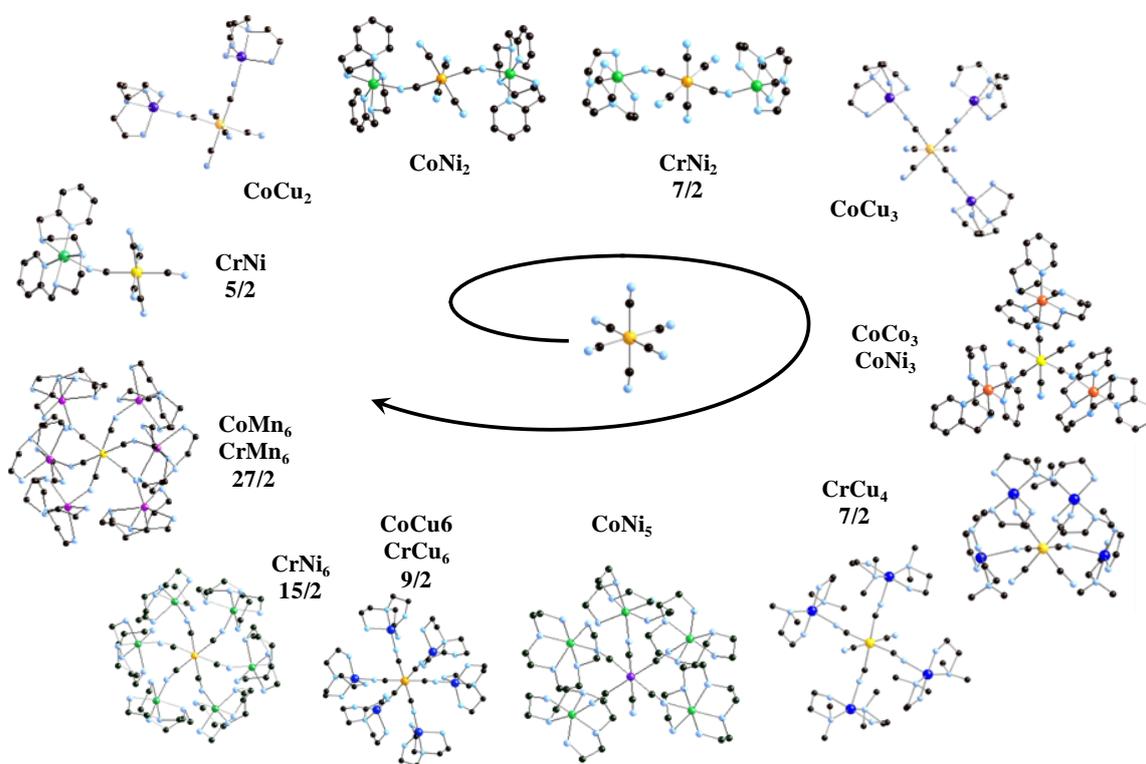


Figure 35 : Famille de composés à cœur hexacyanométallate

Parmi les complexes précédents, l'assemblage $CrMn_6$ (formé à partir d'un précurseur de Mn^{II}) s'est révélé particulièrement intéressant, puisque la molécule obtenue possède alors un spin total de $S = 27/2$, résultant de l'interaction antiferromagnétique entre le chrome central et les ions manganèse périphériques. Cependant, la grande symétrie des espèces de haute nucléarité ($CrMn_6$, $CrNi_6$, $CrCu_6$) ne permet pas d'observer une ouverture de cycle d'hystérèse à basse température, et ces molécules ne sont donc pas des molécules-aimants. L'anisotropie recherchée est obtenue pour les composés de plus faible nucléarité, moins symétriques ($CrNi$, $CrNi_2$). Cependant, la présence d'interactions intermoléculaires pour ces complexes ne permet pas non plus d'observer le comportement de molécule-aimant. En revanche, il a été montré que lorsque le complexe $CrNi_2$ est dilué dans une matrice diamagnétique (composée de l'analogue $CoNi_2$) le comportement de molécule-aimant pouvait être observé.

La synthèse de cette famille de composés a mis en évidence le caractère crucial des conditions de synthèses. En modulant la nature des contre-ions, du solvant et la stœchiométrie des précurseurs il est possible d'obtenir sélectivement chaque composé décrit ci-dessus.

La majorité des complexes de cette famille, du fait de leur charge élevée, peuvent être remis en solution. Il a donc été possible de réutiliser les composés de plus basse nucléarité comme nouveaux précurseurs pour des assemblages plus complexes. En particulier, le composé **CrNi₂-trenen** a été remis en solution puis additionné, soit à un complexe de [Mn-tetren] pour donner le complexe hétéro-tri-métallique [Cr(Ni-trenen)₂(Mn-tetren)₄], soit à un complexe de [Ni-tetren] pour donner le complexe [Cr(Ni-trenen)₂(Ni-tetren)₄] (Figure 36a).

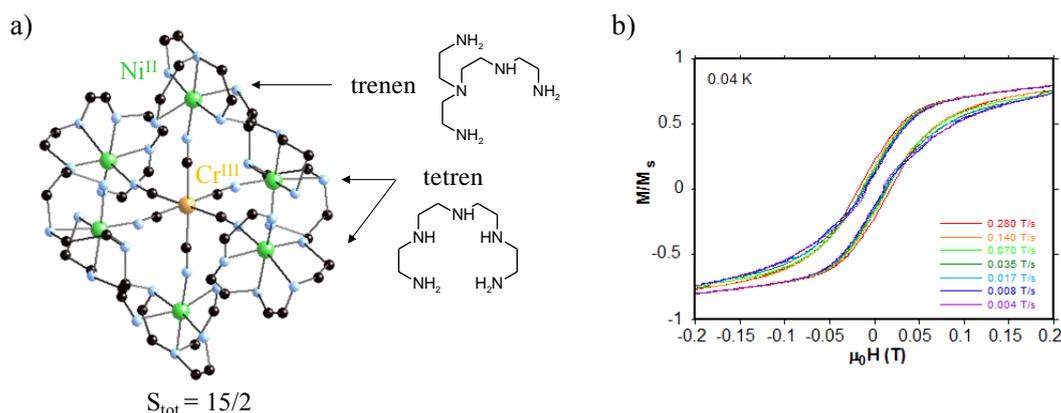


Figure 36 : a) Structure du complexe $CrNi_2Ni_4$; b) Cycle d'hystérèse du complexe (micro-squid, 0.04 K)

Ce dernier complexe **CrNi₂Ni₄** possède un spin total de $S = 15/2$. La différenciation des ligands amène une anisotropie dans la molécule ce qui provoque l'ouverture de cycle à basse température (observée par micro-squid à 0.04 K) (Figure 36b).

3. Complexes précurseurs

Les précurseurs cyanés utilisés dans ce chapitre sont le $K_3[Co^{III}(CN)_6]$ et le $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$. Le complexe de cobalt est commercial, celui de chrome a été synthétisé au laboratoire. Sa synthèse se décompose en quatre étapes et fait intervenir un complexe intermédiaire de Cr^{II} isolé sous forme acétate (*cf Annexe V*).

a) L'ion manganèse

L'ion périphérique qui a été utilisé dans ce chapitre est le Mn^{III} , de configuration électronique $[Ar]3d^4$ (haut spin, $S = 2$). Cet ion est largement utilisé dans la littérature, et ce pour différentes raisons. La première est historique, puisque le manganèse a permis d'obtenir la toute première molécule-aimant étudiée, le Mn_{12} -acétate⁷⁻⁹, ainsi que par la suite beaucoup d'autres molécules-aimants et chaînes-aimants. L'ion manganèse forme des complexes octaédriques qui montrent très souvent une distorsion axiale due à un effet Jahn-Teller important qui lève la dégénérescence des termes spectroscopiques $^5T_{2g}$ et 5E_g en ($^5B_{2g}$, 5E_g) et ($^5A_{1g}$, $^5B_{1g}$) respectivement. Cette distorsion amène une composante anisotrope importante qui se traduit par un paramètre D négatif, recherché pour la synthèse de composés moléculaires magnétiques.

Le ligand employé pour le précurseur de manganèse est le *valen* (N, N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine) (Figure 37a), un dérivé du *salen* (1,2-bis(salicylidèneamino)éthane) couramment utilisé dans la littérature pour stabiliser l'ion Mn au degré d'oxydation +III¹⁰. Les dérivés du *salen* sont intéressants de par leur grande (et facile) modularité, ainsi que pour leurs différents modes de coordination (Figure 37b et c).

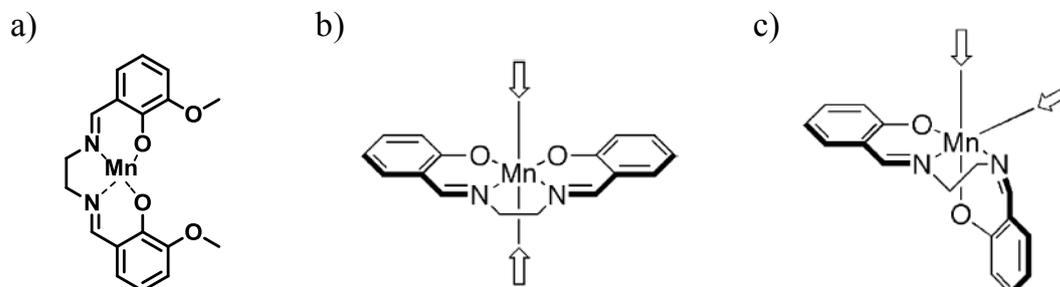


Figure 37 : a) Ligand *valen* ; b) Mode de coordination quasiplanaire du $[Mn^{III}(salen)]$; c) Mode de coordination stéréoscopique

Suivant le précurseur utilisé, l'ion manganèse se présente à différents degrés d'oxydation (Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^V) ce qui permet de moduler les propriétés magnétiques de l'assemblage. Ces complexes sont donc souvent utilisés comme complexe assembleurs pour la formation de molécules¹¹ ou chaînes-aimants¹²⁻¹⁴ ou encore de réseaux^{15,16}. En particulier, la formation de chaînes-aimant permet de tirer parti de l'axe d'élongation Jahn-Teller du manganèse pour imposer un axe d'aimantation facile à la chaîne elle-même.

b) Synthèse du précurseur $[Mn^{III}-valen](BF_4)$

Le complexe utilisé par la suite est le $[Mn^{III}-valen](BF_4)$. L'environnement N_2O_2 du ligand de type base de Schiff amène une géométrie octaédrique à l'ion manganèse. Les deux positions restantes (positions apicales) sont occupées par des molécules d'eau. Celles-ci sont donc substituables et sont connues pour permettre la formation d'assemblages^{12,17}.

La synthèse du ligand *valen* est réalisée par condensation de l'éthylènediamine avec deux équivalents d'ortho-vanilline, au reflux de l'éthanol (Schéma 1). Le ligand *valen* est ensuite additionné à de l'acétate de manganèse dans un mélange eau/méthanol et chauffé une heure à 60°C. Le complexe est ensuite précipité par ajout de sel $NaBF_4$ puis filtré sur fritté et séché à l'éther (rendement 75 %).

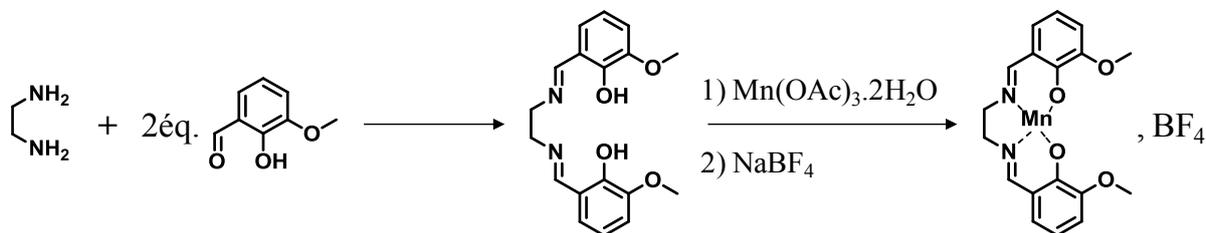


Schéma 1 : Schéma réactionnel de la synthèse du précurseur $[Mn^{III}-valen](BF_4)$

L'intérêt particulier du ligand *valen* est qu'il est compartimenté. L'ion manganèse se coordonne préférentiellement dans l'environnement N_2O_2 du ligand, mais le deuxième type d'environnement O_2O_2 peut également permettre la complexation d'un centre métallique supplémentaire. C'est dans cette optique que ce ligand a été choisi pour l'élaboration de nouvelles structures.

II. Complexe heptanucléaire [CoMn₆-valen][Co]

En suivant la stratégie de synthèse présentée plus haut, un nouveau composé heptanucléaire **CoMn₆** a été obtenu. La synthèse du complexe, sa caractérisation ainsi que ses propriétés magnétiques sont présentées ci-dessous.

1. Synthèse du complexe

Le complexe heptanucléaire hétérobimétallique **CoMn₆** est obtenu par addition de deux équivalents du complexe précurseur [Mn^{III}-valen](BF₄) sur le cœur hexacyanocobaltate K₃[Co^{III}(CN)₆] dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. Des cristaux marron (aiguilles) sont obtenus après quelques jours d'évaporation lente de la solution (rendement 25 %).

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 2 :

| [Co{ (μ-CN)MnC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₆][Co(CN) ₆]·19H ₂ O | | | | | |
|--|------|------|-------|------|------|
| | % Co | % Mn | % C | % N | % H |
| Théorique | 3.37 | 9.43 | 41.25 | 9.62 | 4.21 |
| Expérimental | 3.57 | 9.74 | 34.03 | 7.79 | 3.20 |

Tableau 2 : Analyses élémentaires du composé **CoMn₆**

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe **CoMn₆** est détaillé ci-dessous (Figure 38). Dans la région des cyanures une principale bande de vibration est visible à 2125 cm⁻¹ montrant un épaulement vers 2137 cm⁻¹, et une faible bande supplémentaire est visible à 2151 cm⁻¹.

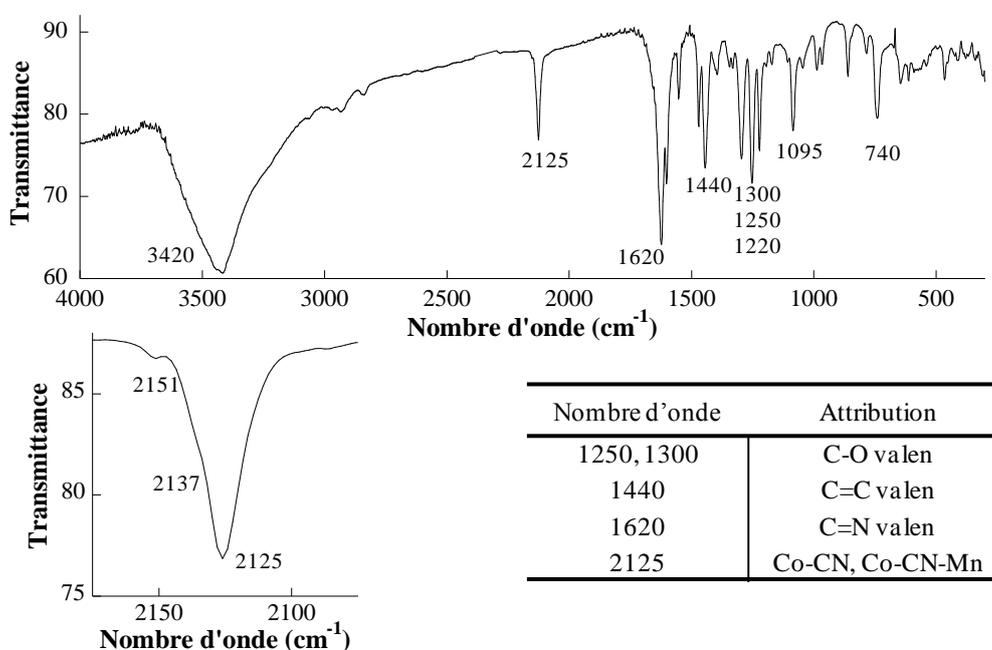


Figure 38 : Spectre Infra-Rouge du complexe **CoMn₆** et principales attributions

La présence du ligand *valen* est mise en évidence par les bandes de vibrations présentes à 1620, 1440 et 1300 cm⁻¹ correspondant respectivement à la fonction imine (ν_{C=N}), aux liaisons doubles

carbone-carbone ($\nu_{C=C}$) ainsi qu'aux liaisons carbone-oxygène des substituants méthoxy (ν_{C-O}). La faible intensité des bandes de vibration des cyanures en comparaison des bandes du ligand suggère une proportion plus importante de complexe $[Mn\text{-valen}]^+$ par rapport à la brique cyanée.

3. Structure cristallographique

Les cristaux obtenus ont été de qualité suffisante pour permettre une résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3).

| $[Co\{(\mu\text{-CN})MnC_{18}H_{18}N_2O_4\}_6][Co(CN)_6]\cdot 19H_2O$ | |
|---|-------------|
| Masse molaire (g/mol) | 3179.91 |
| Système cristallin | Triclinique |
| Groupe d'espace | P-1(2) |
| a (Å) | 14.6932(5) |
| b (Å) | 14.8487(5) |
| c (Å) | 16.8973(6) |
| α (°) | 100.543(2) |
| β (°) | 95.906(2) |
| γ (°) | 94.326(2) |
| Volume (Å ³) | 3588.31(22) |
| Nb réflexions | 64257 |
| θ_{\max} | 27.60 |
| R_{int} | 0.0279 |
| R1 (all data) | 0.0957 |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.1876 |

Tableau 3 : Principales données cristallographiques du complexe $CoMn_6$

Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1*. L'entité moléculaire est un complexe heptanucléaire $[CoMn_6]^{3+}$ composé d'un cœur hexacyanocobaltate lié par des ponts cyanures à six complexes octaédriques de manganèse. Le complexe heptanucléaire est donc chargé trois fois positivement et cette charge est compensée par la présence d'un complexe hexacyanocobaltate supplémentaire $[Co(CN)_6]^{3-}$ qui joue le rôle de contre-ion. 19 molécules d'eau complètent la structure. La structure cristallographique du complexe est représentée ci-dessous (Figure 39).

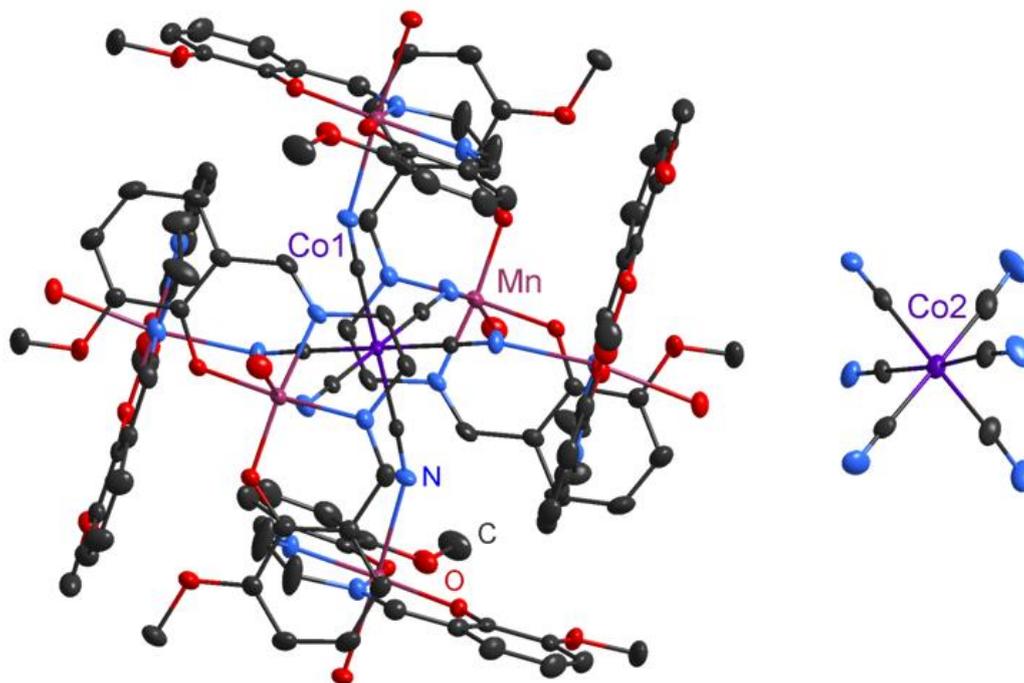


Figure 39 : Représentation du complexe $\text{CoMn}_6\text{-valen}$ (probabilité d'ellipsoïdes 30 %)

Les deux atomes de cobalt ont des environnements similaires. L'atome Co1 correspond à l'ion cobalt de la molécule CoMn_6 et l'atome Co2 à l'ion cobalt du contre-ion. Ces deux atomes adoptent une géométrie octaédrique, avec des angles C-Co-C (trans) proches de 180° et des angles C-Co-C (cis) proches de 90° . Les distances Co-C sont comparables pour les deux atomes de cobalt ; comprises entre 1.8888 \AA et 1.9001 \AA pour Co1 et entre 1.8813 \AA et 1.9360 \AA pour Co2. De même, les distances C-N sont comparables pour les deux métaux, comprises entre 1.1460 \AA et 1.1456 \AA pour Co1 et entre 1.0658 \AA et 1.2181 \AA pour Co2. Du côté de l'ion cobalt les angles Co-C \equiv N des ponts cyanures sont proches de la linéarité, variant entre 177.12° et 179.36° pour Co1-C \equiv N, entre $172.718(5)^\circ$ et $177.774(6)^\circ$ pour Co2-C \equiv N.

La structure du complexe CoMn_6 comporte trois ions manganèse différents, mais les trois complexes de manganèse sont sensiblement identiques. Chaque ion manganèse adopte une géométrie octaédrique étirée, dont les positions équatoriales sont occupées par l'environnement N_2O_2 du ligand *valen*. Les angles correspondant aux positions équatoriales O-Mn-O, O-Mn-N et N-Mn-N sont proches de 90° et les distances associées sont en accord avec les données reportées dans la littérature pour les ligands de type base de Schiff¹⁸. La coordination entre l'atome Co1 et l'ion manganèse Co1-C \equiv N-Mn est réalisée au niveau d'une des positions apicales de l'ion manganèse. La deuxième position apicale est occupée par une molécule d'eau. Les angles correspondant à ces deux positions apicales sont proches de 180° , et les distances Mn-N et Mn-O sont de l'ordre de 2.30 \AA . Ces distances montrent la distorsion de l'octaèdre, due à un effet Jahn-Teller prononcé, typique de l'ion manganèse dans ce type d'environnement. La conséquence directe de cette élongation est qu'il n'y a probablement qu'une très faible rétrodonation de la part de l'ion manganèse sur le ligand cyanure. De plus, il existe un encombrement stérique entre les ligands *valen* de deux complexes de manganèse adjacents. Ces deux remarques expliquent ainsi que les angles C \equiv N-Mn soient fortement coudés, avec des valeurs situées entre $145.722(4)^\circ$ et $153.425(5)^\circ$.

Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 4.

| CoMn ₆ -valen | | | |
|------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co1-C | 1.8888 - 1.9001 | C-Co1-C (trans) | 180 |
| C-N (Co1) | 1.1460 - 1.1456 | C-Co1-C (cis) | 88.475(3) - 91.015(3) |
| Co2-C | 1.8813 - 1.9360 | Co1-C-N | 177.124(6) - 179.365(4) |
| C-N (Co2) | 1.0658 - 1.2181 | C-Co2-C (trans) | 174.559(4) - 178.73(3) |
| Mn1-O (équatorial) | 1.8790 - 1.8825 | C-Co2-C (cis) | 88.670 - 90.006(3) |
| Mn1-N (équatorial) | 1.9779 - 1.9795 | Co2-C-N | 172.718(5) - 177.774(6) |
| Mn1-O (axial) | 2.3068 | C-N-Mn1 | 153.425(5) |
| Mn1-N (axial) | 2.2825 | C-N-Mn2 | 147.172(5) |
| Mn2-O (équatorial) | 1.8689 - 1.8832 | C-N-Mn3 | 145.722(4) |
| Mn2-N (équatorial) | 1.9711 - 1.9819 | O-Mn1-O | 93.932(3) |
| Mn2-O (axial) | 2.2701 | N-Mn1-N | 82.026(3°) |
| Mn2-N (axial) | 2.2773 | O-Mn1-N (équatorial) | 91.902(3) - 92.101(3) |
| Mn3-O (équatorial) | 1.8691 - 1.8748 | O-Mn1-N (axial) | 176.321(3) |
| Mn3-N (équatorial) | 1.9796 - 1.9857 | O-Mn2-O | 92.413(3) |
| Mn3-O (axial) | 2.2701 | N-Mn2-N | 83.413(3) |
| Mn3-N (axial) | 2.3643 | O-Mn2-N (équatorial) | 92.022(3) - 92.123(3) |
| Mn1-Mn1 (intermoléculaire) | 4.9874(2) | O-Mn2-N (axial) | 167.877(3) |
| Mn2-Mn2 (intermoléculaire) | 4.7372(2) | O-Mn3-O | 92.363(3) |
| Mn3-Mn3 (intermoléculaire) | 8.5791(3) | N-Mn3-N | 82.309(3) |
| | | O-Mn3-N (équatorial) | 92.280(3) - 93.256(3) |
| | | O-Mn3-N (axial) | 167.971(3) |

Tableau 4 : Principales distances interatomiques et angles du composé **CoMn₆**

Dans le cristal, la présence des contre-ions $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ permet d'isoler les molécules de **CoMn₆** les unes des autres. Cependant, cette séparation ne se fait que dans une direction de l'espace, suivant l'axe cristallographique *c*. Dans cette direction particulière, les distances intermoléculaires entre deux ions manganèse (Mn3-Mn3) sont comprises entre 8.5791 Å et 10.969 Å. Dans les deux autres directions de l'espace les complexes **CoMn₆** ne sont donc pas isolés ce qui provoque la formation de dimères de manganèse (Mn1-Mn1 et Mn2-Mn2). En effet, les distances entre deux ions manganèse sont alors situées entre 4.7372 Å et 4.9874 Å, traduisant la présence d'interactions intermoléculaires (Figure 40).

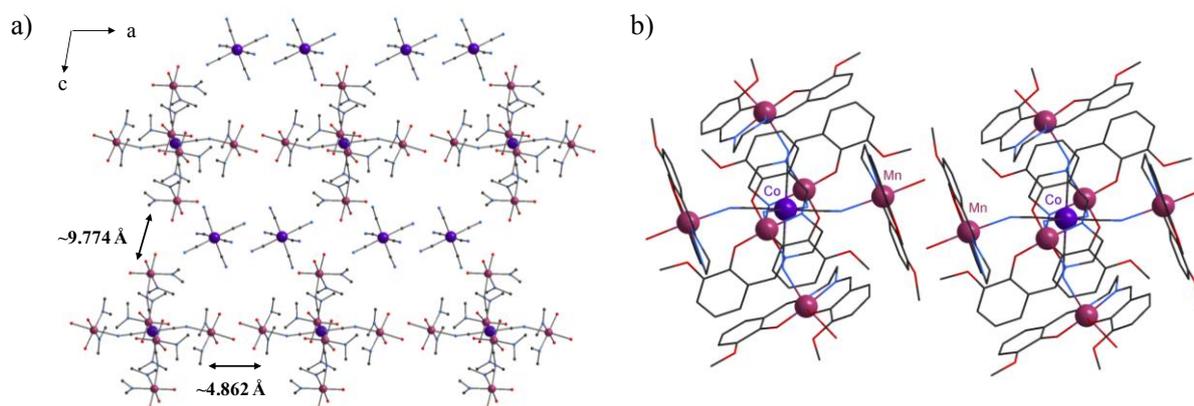


Figure 40 : a) Alignement des complexes **CoMn₆** dans le cristal
 b) Présence de dimères de manganèse selon les axes cristallographiques *a* et *b*

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé **CoMn₆** a été étudié par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous (Figure 41).

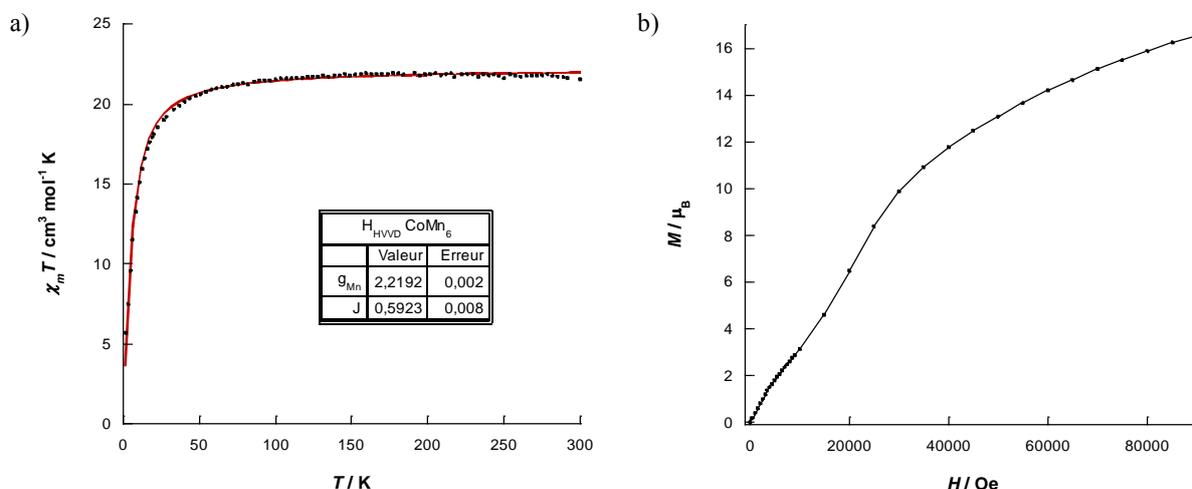


Figure 41 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température à 500 Oe et fit (courbe rouge)
b) Courbe de première aimantation du composé **CoMn₆** à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré sur l'intervalle 2 K – 300 K sous un champ de 500 Oe (Figure 41a). A haute température le produit $\chi_m T$ est constant, avec une valeur de $21.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ enregistrée à 300 K. Cette valeur est en bon accord avec la valeur attendue de $20.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les 6 ions paramagnétiques Mn^{III} (d^4 , $S = 2$) en prenant une valeur de $g_{\text{Mn}} = 2.15$, le cœur de cobalt étant diamagnétique Co^{III} (d^6 , $S = 0$) :

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} [6 S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1)]$$

Lorsque la température descend en dessous de 50 K une chute du produit $\chi_m T$ est observée pour atteindre une valeur de $5.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 1.9 K. D'après la structure cristallographique du composé, cette brusque décroissance peut être imputée à des interactions entre les ions manganèse, à travers le centre diamagnétique de cobalt (via les ponts cyanures) ou aux interactions intermoléculaires présentes (dimères de manganèse). Les complexes de type $[\text{Mn}_2]$ décrits dans la littérature montrent que l'interaction entre les ions manganèse peut être de nature ferro- ou antiferromagnétique¹⁹⁻²². Pour le complexe **CoMn₆** les données expérimentales ont été simulées de manière satisfaisante en considérant des interactions au sein des dimères de manganèse (Figure 41a, courbe rouge) et permettent d'accéder aux valeurs $g_{\text{Mn}} = 2.22$ et $J = -0.59 \text{ cm}^{-1}$ (le détail du calcul est précisé en *Annexe II*). Il est à noter que les valeurs des paramètres g_{Mn} et J restent sensiblement identiques lorsque la simulation considère la somme de deux dimères de manganèse et de deux ions manganèse indépendants. La valeur obtenue pour la constante d'échange J montre donc des interactions faiblement antiferromagnétiques au sein des dimères de manganèse.

La courbe de première aimantation du complexe (Figure 41b) montre une allure particulière avec une première augmentation à bas champ suivie d'un ralentissement vers 15 kOe, puis une seconde augmentation de l'aimantation d'amplitude plus importante jusqu'à 90 kOe. Cette allure sigmoïde est décrite dans la littérature comme révélatrice d'un comportement métamagnétique²³⁻²⁶ traduisant le passage d'interactions antiferromagnétiques à ferromagnétiques sous l'application d'un fort champ.

Dans le cas du complexe **CoMn₆** l'allure de la courbe de première aimantation peut donc s'expliquer par les interactions intermoléculaires antiferromagnétiques (dimères de manganèse). La courbe d'aimantation ne montre pas de saturation claire, ce qui peut être dû à ces interactions intermoléculaires ainsi qu'à la forte anisotropie de l'ion manganèse. L'aimantation maximale relevée est de 16.52 μ_B à 90 kOe, loin de la valeur attendue de 24 μ_B pour six ions Mn^{III} (d^4 , $S = 2$). D'autre part, aucune ouverture de cycle d'hystérèse n'a été observée pour ce complexe, ni de comportement de molécule-aimant.

III. Complexe heptanucléaire [CrMn₆-valen][Cr]

A partir d'un cœur hexacyanocobaltate et d'un complexe de manganèse la structure heptanucléaire précédente **CoMn₆** a été synthétisée. Cependant, le cœur de Co^{III} étant diamagnétique, il n'est pas possible d'avoir un couplage intramoléculaire entre les porteurs de spin. C'est pourquoi la même synthèse a ensuite été réalisée à partir du précurseur de chrome K₃[Cr^{III}(CN)₆] (d^3 , $S = 3/2$).

1. Synthèse du complexe

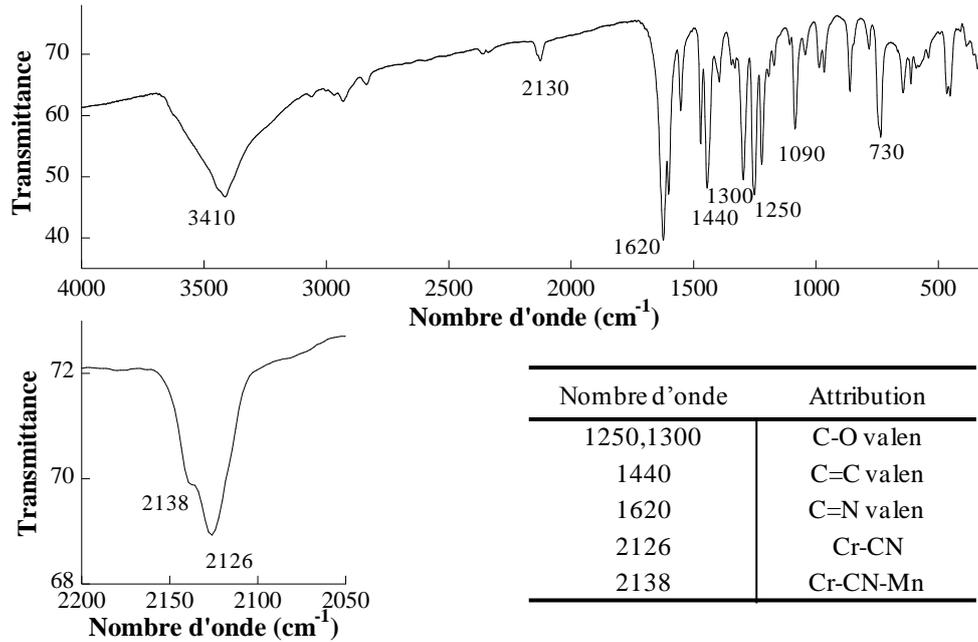
La synthèse du composé est obtenue de la même manière que son équivalent au cobalt, par addition d'un équivalent de K₃[Cr(CN)₆] à trois équivalents de complexe [Mn-valen](BF₄) dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. Des cristaux marron (aiguilles) du complexe **CrMn₆** sont récoltés quelques jours plus tard (rendement 25 %). Ceux-ci n'ont malheureusement pas permis la détermination de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal, cependant d'autres preuves semblent attester de la similitude du composé avec l'analogue au cobalt : analyses élémentaires (Tableau 5), spectre Infra-Rouge et caractérisations magnétiques.

| [Cr{(μ-CN)MnC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₆][Cr(CN) ₆]·19H ₂ O | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|------|
| | % Cr | % Mn | % C | % N | % H |
| Théorique | 3.41 | 10.82 | 47.31 | 11.03 | 4.83 |
| Expérimental | 4.39 | 10.43 | 48.43 | 12.61 | 4.24 |

Tableau 5 : Analyses élémentaires du composé **CrMn₆**

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe **CrMn₆** est détaillé ci-dessous (Figure 42). Ce spectre met en évidence deux bandes de vibration attribuées aux liaisons cyanures à 2138 cm^{-1} et 2126 cm^{-1} . Ces valeurs sont identiques à celles reportées pour le complexe **CoMn₆** précédent, il semblerait donc qu'elles correspondent aux deux atomes de chrome différents : l'atome du chrome du complexe **CrMn₆** (2138 cm^{-1}) et celui du contre-ion [Cr(CN)₆]³⁻ (2126 cm^{-1}). De même que précédemment, la présence du ligand *valen* se manifeste par les vibrations présentes à 1620, 1440 et 1300 cm^{-1} .

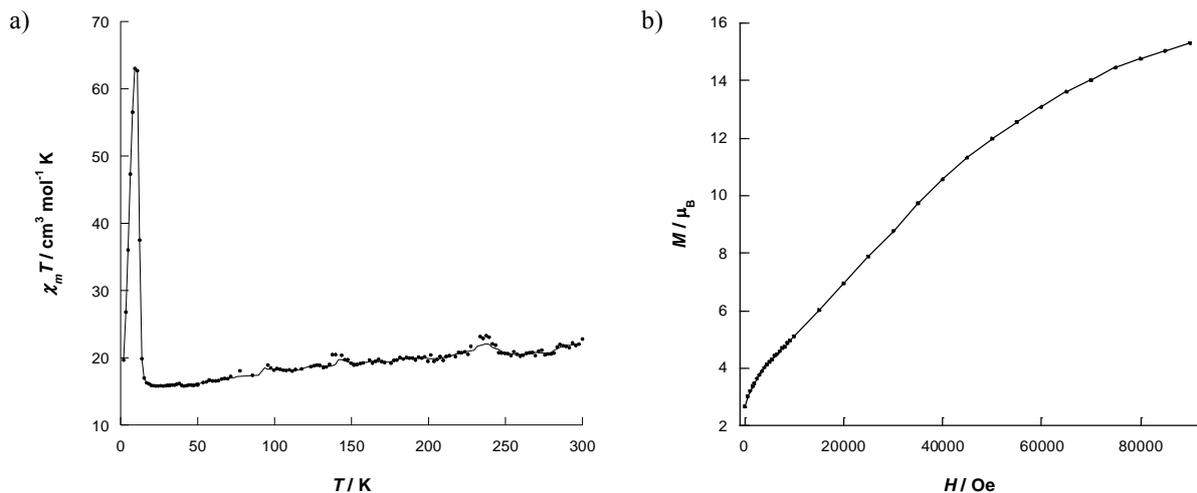

 Figure 42 : Spectre Infra-Rouge du CrMn_6 et principales attributions

3. Diffraction de poudre

Afin de vérifier que le composé CrMn_6 est isostructural du CoMn_6 , les spectres de diffraction de poudre des deux composés ont été réalisés. Des résultats préliminaires semblent indiquer l'isostructuralité des produits, mais doivent être confirmés.

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique du composé CrMn_6 a été étudié par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 43.


 Figure 43 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température à 500 Oe
 b) Courbe de première aimantation du composé CrMn_6 à 2.2 K

A haute température la variation du produit $\chi_m T$ effectuée sous un champ de 500 Oe est relativement constante. La valeur relevée à 300 K est de $22.64 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur

attendue de $22.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour 6 ions Mn^{III} (d^4 , $S = 2$) et deux ions Cr^{III} (d^4 , $S = 3/2$) sans interactions magnétiques ($g = 2.05$) :

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} [2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1) + 6 S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}}+1)]$$

En descendant en température une baisse graduelle du produit $\chi_m T$ est observée, suivie d'une brusque remontée, avant une décroissance rapide. Cette déviation à la loi de Curie traduit un couplage de nature antiferromagnétique. Le minimum de la courbe est atteint pour une température très basse de 19.9 K avec une valeur de $15.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, traduisant une très faible valeur de la constante d'interaction d'échange J . Le produit $\chi_m T$ augmente ensuite pour atteindre un maximum à 9.28 K, prenant la valeur de $63.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Cette valeur est en accord avec celle attendue de $64.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ en considérant un couplage antiferromagnétique entre l'atome de chrome central et les ions manganèse, amenant un spin total pour la molécule CrMn_6 de $S_{\text{CrMn}_6} = 21/2$.

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} [S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1) + S_{\text{CrMn}_6}(S_{\text{CrMn}_6}+1)]$$

La brusque décroissance du produit $\chi_m T$ pour des valeurs de températures inférieures à 10 K peut être attribuée aux interactions intermoléculaires (dimères de manganèse) comme précédemment observé pour le complexe CoMn_6 . Une simulation préliminaire de la courbe $\chi_m T$ en fonction de T donne une constante d'échange $J_{\text{Cr-Mn}} \sim -1 \text{ cm}^{-1}$. La très faible valeur de l'interaction d'échange s'explique par le fait que l'angle formé entre l'ion manganèse et le pont cyanure $\text{M-N}\equiv\text{C}$ est très coudé, et que le ligand cyanure est à grande distance de l'ion manganèse. La simulation de la courbe donne une constante d'interaction d'échange $J'_{\text{Mn-Mn}}$ très faible (de l'ordre de 0.1 cm^{-1}), rendant difficile la détermination de la nature du couplage au sein des dimères de manganèse. Cependant, l'allure générale du produit $\chi_m T$ est très similaire au comportement observé par le groupe de *R. Clérac* pour une chaîne-aimant²⁷ [$\text{Re}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_2$] qui présente des interactions antiferromagnétiques entre les ions Re^{IV} et Mn^{III} ($J_{\text{Re-Mn}} \sim -7.5 \text{ cm}^{-1}$) et de très faibles interactions ferromagnétiques entre les ions manganèse ($J'_{\text{Mn-Mn}} \sim 0.6 \text{ cm}^{-1}$).

La courbe de première aimantation montre encore une fois une allure sigmoïde caractéristique d'un comportement métamagnétique. La saturation n'est pas atteinte, même à 90 kOe où la valeur maximale relevée est de $15.30 \mu_B$, inférieure à la valeur attendue de $21 \mu_B$. Comme précédemment, l'absence de saturation peut être attribuée aux interactions intermoléculaires (dimères de manganèse) ainsi qu'à la forte anisotropie de l'ion manganèse.

Le composé présente une ouverture de cycle d'hystérèse représentée ci-dessous (Figure 44a).

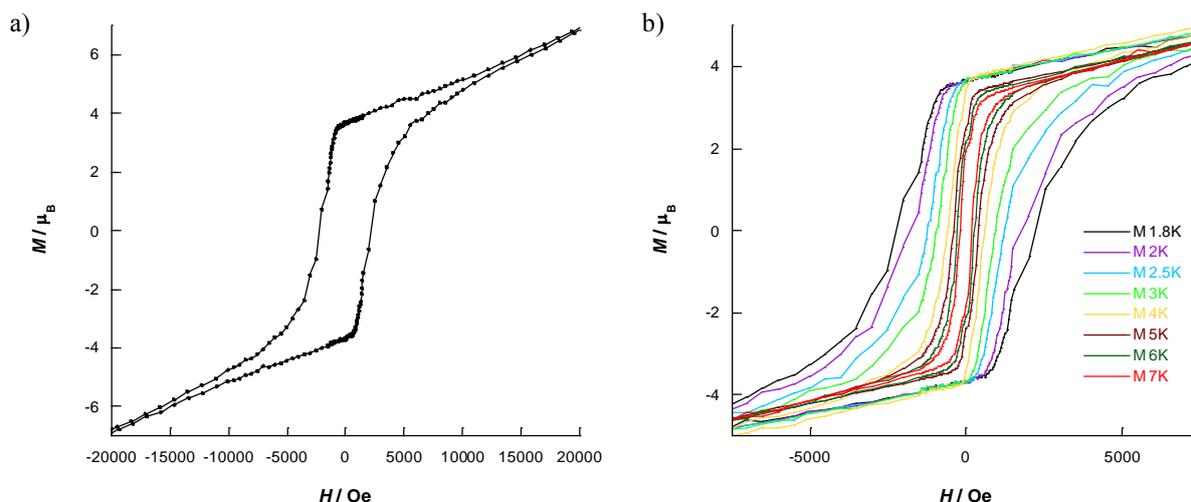


Figure 44 : a) Cycle d'hystérèse du complexe CrMn_6 à 1.8 K
 b) Evolution des cycles d'hystérèse en fonction de la température (1.8 K – 7 K)

La courbe d'hystérèse du CrMn_6 a été réalisée à 1.8 K entre -70 kOe et 70 kOe. L'ouverture du cycle est nettement visible entre -10 kOe et 10 kOe. La valeur relevée pour l'aimantation rémanente M_R est de $3.66 \mu_B$ et celle du champ coercitif H_c de 2200 Oe. Une étude en température des courbes d'hystérèses a été réalisée (Figure 44b) et montre que l'ouverture de cycle est visible jusqu'à 8K.

Des mesures d'aimantation en fonction de H/T ont également été réalisées et sont présentées ci-dessous (Figure 45).

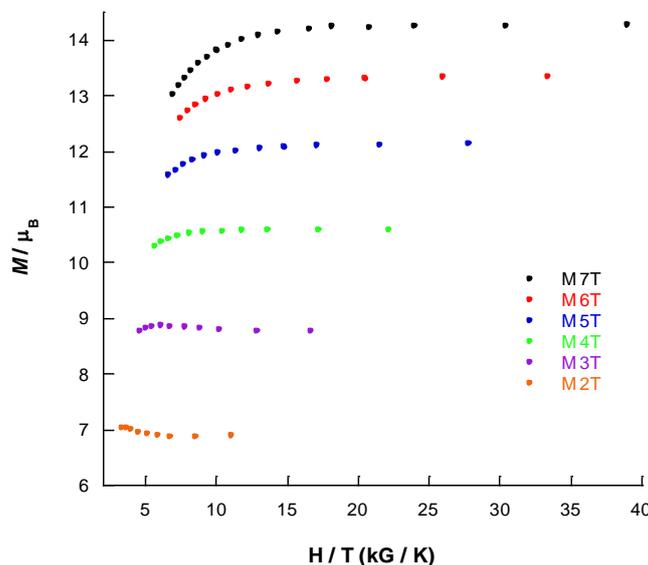


Figure 45 : Courbes d'aimantation en fonction de H/T du complexe CrMn_6

Les courbes présentées ci-dessus ont été enregistrées pour des valeurs de champ allant de 20 à 70 kOe et des températures situées entre 1.8 K et 10 K. Les courbes à champ constant ne se superposent pas, montrant ainsi l'anisotropie du système. Cette déviation à la loi de Brillouin traduit la présence de zéro-field splitting. Cependant, l'importante différence des aimantations à saturation suggère la proximité des états de spin. En effet, la faible valeur de la constante d'échange J ne permet

probablement pas d'isoler suffisamment l'état fondamental ce qui permet aux premiers états excités d'être thermiquement peuplés même à basse température.

5. Comparaison du complexe [CrMn₆-valen] avec d'autres complexes [CrMn₆]

Trois exemples de complexes de type [CrMn₆] sont décrits dans la littérature^{1-3,18}, synthétisés à partir du précurseur K₃[Cr^{III}(CN)₆] et de complexes mononucléaires de Mn^{III} ou Mn^{II}. Le tableau suivant (Tableau 6) compare leurs propriétés structurales et magnétiques avec le complexe **CrMn₆-valen** décrit dans ce chapitre.

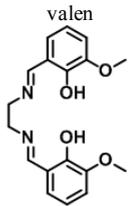
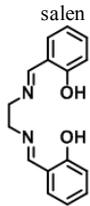
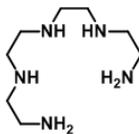
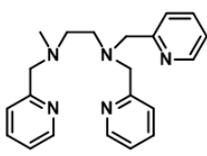
| | Cr^{III}Mn^{III}₆-valen | Cr^{III}Mn^{III}₆-salen | Cr^{III}Mn^{II}₆-tetren | Cr^{III}Mn^{II}₆-trispicMeen |
|------------------------------------|--|--|--|---|
| Auteurs | Présent travail | Shen, Choi, Long | Marvaud, Verdaguer | Scuiller, Mallah, Verdaguer |
| Formule | [Cr{CN}Mn(valen)} ₆ [Cr(CN) ₆](H ₂ O) ₁₉ | [Cr{CNMn(salen)} ₆ [Cr(CN) ₆](H ₂ O) ₆ | [Cr{CNMn(tetren)} ₆] ₂ , [Mn(tetren)(H ₂ O)] ₂ (ClO ₄) ₂₂ | C ₁₃₆ H ₁₅₄ Cl ₉ CrMn ₆ N ₃₆ O ₆₉ |
| Ligand |  |  |  |  |
| Propriétés structurales | | | | |
| Masse molaire (g/mol) | 3179.91 | 2549.74 | 6059.56 | 4097.58 |
| Système cristallin | Triclinique | Trigonal | Trigonal | |
| Groupe d'espace | P-1(2) | R-3 | R-3 | |
| a (Å) | 14.6932(5) | 15.111(2) | 23.288(18) | |
| b (Å) | 14.8487(5) | 15.111(2) | 23.288(11) | |
| c (Å) | 16.8973(6) | 43.728(9) | 40.644(23) | |
| α (°) | 100.543(2) | 90 | 90 | |
| β (°) | 95.906(2) | 90 | 90 | |
| γ (°) | 94.326(2) | 120 | 120 | |
| Volume (Å ³) | 3588.31(22) | 8647(2) | 19094(23) | |
| | Propriétés magnétiques | | | |
| Nature du couplage | Antiferromagnétique | Antiferromagnétique | Antiferromagnétique | Antiferromagnétique |
| Spin total | 21/2 | 21/2 | 27/2 | 27/2 |
| J | ~ -1 cm ⁻¹ | -2.5 cm ⁻¹ | -9 cm ⁻¹ | -8 cm ⁻¹ |
| Interactions intermoléculaires | oui | Très probables | Négligeables | Négligeables |
| χT à 300 K exp (théo) | 22.64 (21.75) | 16.6 (21.75) | 26.23 (28.125) | 25.44 (28.125) |
| χTmax exp (théo) | 63.02 (64.63) | 30.8 (64.63) | 90.4 (98.9) | 84.5 (98.9) |
| M _{sat} (μ _B) | 11.77 (sans saturation) | Non donné | 26.73 | 26.31 |
| g | Pas de valeur accessible | 1.86 | 1.98 | 1.97 |
| D | ? | +0.19 cm ⁻¹ | -0.042 | 0.006 cm ⁻¹ |

Tableau 6 : Propriétés de différents complexes CrMn₆

Le complexe *CrMn₆-salen*^{18,28} est formé à partir d'ions Mn^{III} (d⁴, S = 2) complexés par un ligand de type base de Schiff, le *salen* (1,2-bis(salicylidèneamine)éthane). Les deux autres complexes *CrMn₆-tetren*² et *CrMn₆-trispicMeen*¹ comportent des ions Mn^{II} (d⁵, S = 5/2) et utilisent des ligands pentadentes, le *tetren* (tétraéthylène-pentamine) et le *trispicMeen* (N,N,N'-(tris(2-pyridylméthyl)-N'-méthyl-éthane)1,2-diamine). Pour les quatre complexes la nature du couplage Cr-CN-Mn est antiferromagnétique. L'utilisation des ions Mn^{II} permet d'obtenir un spin total important (S = 27/2), et des constantes d'échange J de l'ordre de 10 cm⁻¹. Cependant, l'anisotropie du système est à chaque fois proche de zéro, ce qui explique l'absence de comportement de molécule-aimant. Lorsque les ions

Mn^{III} sont employés le spin de l'édifice est plus faible ($S = 21/2$) mais la constante d'anisotropie est non nulle, ce qui montre la validité de la stratégie visant à apporter de l'anisotropie au système via l'utilisation d'ions anisotropes.

Il est intéressant de comparer un peu plus en détail le composé $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ au complexe **CrMn₆-valen** décrit dans ce chapitre. Les deux ligands ne diffèrent que par la présence de groupements méthoxy à l'extrémité du ligand, l'environnement du manganèse est donc très similaire dans les deux cas. Au sein d'une même molécule des interactions stériques interviennent entre les complexes de manganèse, ce qui explique que les angles $\text{C}\equiv\text{N-Mn}$ soient très coudés (environ 150°) pour les deux complexes. En résultat, l'interaction d'échange est beaucoup plus faible ($J_{\text{Cr-Mn}} < 3 \text{ cm}^{-1}$) que pour les composés formés à partir d'ions Mn^{II} . Les deux structures possèdent un complexe $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ en contre-ion. Dans le cas du complexe $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ les auteurs ne précisent malheureusement pas la présence ou l'absence d'interactions intermoléculaires. Cependant, la présence du complexe $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ajoutée à la similitude des deux ligands laisse penser que des interactions intermoléculaires sont présentes pour le $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ comme c'est le cas pour le **CrMn₆-valen**. Ces similitudes structurales laissent présager des interactions magnétiques similaires, pourtant quelques différences sont observées. La courbe représentant le produit $\chi_{\text{m}}T$ en fonction de T a la même allure pour les deux complexes, mais les valeurs observées pour le $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ à haute et basse température sont bien inférieures à celles attendues alors qu'elles correspondent aux attentes théoriques pour le **CrMn₆-valen**. Dans le cas du complexe $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ les auteurs ne montrent pas d'hystérèse magnétique, mais présentent les courbes d'aimantation en fonction de H/T . Celles-ci ne se superposent pas, et la simulation des courbes permet aux auteurs de donner une valeur de la constante d'anisotropie D qui est positive (et faible). Pour le complexe **CrMn₆-valen**, les courbes d'aimantation en fonction de H/T présentent un écart entre elles nettement plus important. Ces courbes n'ont pas pu être simulées, mais il est à noter que le groupe d'espace du composé ($P-1$) est différent de celui du $\text{CrMn}_6\text{-salen}$ ($R-3$), montrant ainsi que la symétrie du complexe est moins octaédrique, ce qui permet d'espérer une valeur plus importante de la constante D . Cependant, les deux structures restent très symétriques, et ce défaut d'anisotropie est probablement responsable de l'absence de comportement de molécule-aimant pour les deux complexes.

Un dernier complexe de type CrMn_6 est répertorié dans la littérature, obtenu par le groupe de *T. Glaser*²⁹. Il n'a pas été comparé aux complexes précédents à cause de sa différence de composition : un ion hexacyanochromate complexe deux ligands qui comportent trois ions manganèse chacun (Figure 46).

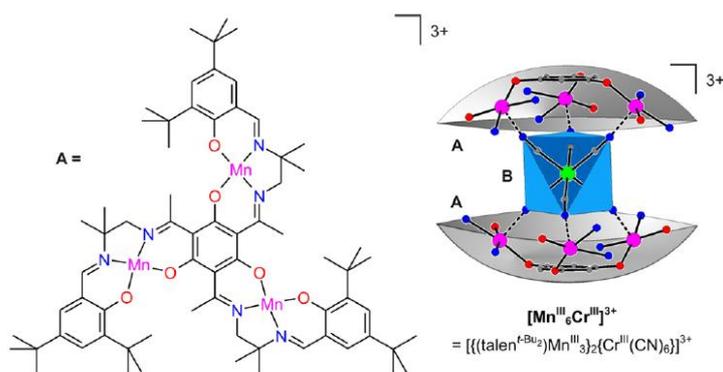


Figure 46 : Complexe trimétallique de manganèse et assemblage $[\text{CrMn}_6]$ (travaux de *T. Glaser*²⁹)

De part la composition du ligand, des interactions existent entre les ions manganèse d'une même molécule. L'intérêt de cette publication est qu'elle compare les propriétés structurales et magnétiques de trois entités CrMn_6 cristallisées avec trois contre-ions différents. Le contre-ion $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ provoque la formation d'une chaîne de molécules CrMn_6 liées par liaisons H ; l'ion $(\text{BPh}_4)^-$ isole les complexes dans un arrangement de basse symétrie, et l'utilisation de l'ion lactate permet un arrangement très symétrique et l'alignement de tous les complexes (orientation des axes S_6). Dans les trois cas la nature du couplage $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}$ est antiferromagnétique, avec des valeurs de J allant de -7.5 cm^{-1} à -15.4 cm^{-1} . Ces complexes sont anisotropes, avec des valeurs de D allant de -2.5 cm^{-1} à -4.0 cm^{-1} . La nature du couplage entre deux ions manganèse (intramoléculaire) est faiblement antiferromagnétique (J autour de -1.0 cm^{-1}). De plus, un comportement de molécule-aimant est observé dans tous les cas, avec une barrière d'activation $U_{\text{eff}} = 20 - 25 \text{ K}$ et un temps de relaxation $\tau_0 \sim 10^{-8} \text{ s}$. Les auteurs mettent ainsi en évidence des critères cruciaux pour l'élaboration de molécules-aimants. Ainsi, en plus des considérations classiques (valeur importante du spin total, séparation des états de spin) les différentes sources d'anisotropie magnétique du système doivent être optimisées :

- L'utilisation d'ions métalliques anisotropes est nécessaire comme source d'anisotropie magnétique.
- L'organisation moléculaire doit être gérée pour éviter la compensation des anisotropies locales des ions métalliques. Pour cela, le complexe ne doit pas être de trop grande symétrie.
- Au niveau de la structure cristalline, l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres doit être maîtrisée pour maximiser l'anisotropie résultante. Par exemple, l'insertion d'ions lactate a permis l'alignement des complexes CrMn_6 de manière à ce que les axes d'anisotropie soient colinéaires, ce qui minimise la relaxation de l'aimantation par effet tunnel.

Ces conclusions mettent en évidence que les ligands de type base de Schiff sont une bonne source d'anisotropie locale pour les ions manganèse. De plus, il semble qu'une orientation des complexes de manganèse les uns par rapport aux autres (axes d'élongation Jahn-Teller colinéaires) permette d'augmenter considérablement cette anisotropie et d'aller vers un comportement de molécule-aimant.

Bilan sur le complexe CrMn_6

Les caractérisations magnétiques réunies pour le complexe CrMn_6 démontrent une faible interaction antiferromagnétique entre le cœur de chrome et les ions manganèse périphériques à travers le pont cyanure, résultant en un spin de l'état fondamental de $S = 21/2$. Le composé présente un comportement métamagnétique, ainsi que des interactions intermoléculaires se manifestant par la formation de dimères de manganèse. De plus, une ouverture de cycle d'hystérèse est visible à basse température ($1.8 \text{ K} - 8 \text{ K}$), caractéristique du comportement d'aimant du composé. L'anisotropie des ions manganèse due à l'effet Jahn-Teller est notable et permet d'amener une anisotropie au complexe en lui-même. Cependant, la topologie très symétrique du complexe ainsi que la présence des interactions intermoléculaires ne permettent pas d'observer le comportement de molécule-aimant pour ce composé.

Dans le but d'améliorer le système pour la synthèse de molécules-aimants, deux stratégies ont été envisagées. La première consiste à éviter la formation d'interactions intermoléculaires, via l'insertion d'un contre-ion spécifique. Une deuxième approche consiste en une dilution du système chrome-manganèse dans une matrice de cobalt diamagnétique.

IV. Complexe heptanucléaire [CoMn₆-valen](ClO₄)₃

Afin d'optimiser les propriétés magnétiques du composé précédent CrMn₆-valen, une première stratégie a été d'essayer d'éliminer la présence des interactions intermoléculaires. Pour cela, la synthèse de composés CoMn₆ et CrMn₆ a été réitérée en présence de contre-anions de différentes tailles et géométries. Seul un des essais de synthèse a été concluant, permettant l'obtention d'un composé CoMn₆ qui co-cristallise avec des anions perchlorate pour donner le complexe **CoMn₆(ClO₄)₃**.

1. Synthèse du complexe

La synthèse du composé est obtenue par addition d'un équivalent de K₃[Co(CN)₆] à trois équivalents de complexe [Mn-valen](BF₄) dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. La solution est agitée quelques minutes avant l'addition de six équivalents de KClO₄. Un éventuel précipité est filtré puis la solution est laissée en évaporation lente. Des cristaux marron (aiguilles) du complexe **CoMn₆(ClO₄)₃** sont récoltés quelques jours plus tard (rendement 40 %). Il est à noter qu'il n'a pas été possible d'obtenir dans les mêmes conditions le complexe équivalent au chrome.

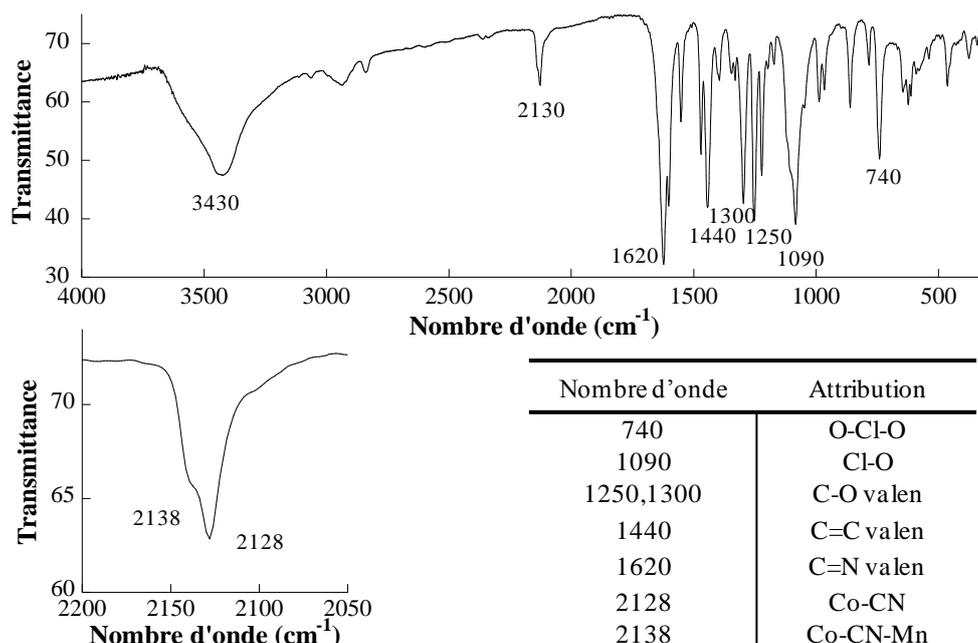
Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 7 :

| [Co{ (μ-CN)MnC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₆](ClO ₄)·19H ₂ O | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|------|
| | % Co | % Mn | % C | % N | % H |
| Théorique | 2.00 | 11.19 | 46.50 | 8.56 | 4.99 |
| Expérimental | 4.02 | 10.30 | 46.63 | 12.09 | 4.40 |

Tableau 7 : Analyses élémentaires du composé **CoMn₆(ClO₄)₃**

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe **CoMn₆(ClO₄)₃** est détaillé ci-dessous (Figure 47). De même que pour les deux complexes précédents la présence du ligand *valen* se manifeste par les bandes de vibration présentes à 1620, 1440 et 1300 cm⁻¹. Dans la région des cyanures deux bandes de vibration sont visibles à 2138 cm⁻¹ et 2128 cm⁻¹, de valeurs identiques à celles reportées pour le composé CoMn₆-valen. Cependant, l'intensité des bandes cyanures est plus faible, traduisant l'obtention d'un composé plus symétrique. De plus, une forte bande de vibration à 1090 cm⁻¹ traduit la présence d'anions perchlorate, indiquant la nature cationique du complexe formé.


 Figure 47 : Spectre Infra-Rouge du $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$ et principales attributions

3. Structure cristallographique

Les cristaux obtenus ont été de qualité suffisante pour permettre une résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 8).

| $[\text{Co}\{(\mu\text{-CN})\text{MnC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\}_6]_2(\text{ClO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | |
|--|-----------------|
| Masse molaire (g/mol) | 3074.3 |
| Système cristallin | Trigonal |
| Groupe d'espace | $R\bar{3}(148)$ |
| a (Å) | 22.2847(11) |
| c (Å) | 45.343(2) |
| Volume (Å ³) | 19500.89(211) |
| Nb réflexions | 34386 |
| θ_{max} | 27.52 |
| R_{int} | 0.0397 |
| R1 (all data) | 0.0973 |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.1606 |

 Tableau 8 : Principales données cristallographiques du complexe $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$

Le composé cristallise dans le groupe d'espace trigonal $R\bar{3}$. La structure cristallographique du complexe heptanucléaire $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$ est très similaire à celle du complexe CoMn_6 -valen décrit précédemment. Le composé cristallise sous forme de deux complexes $[\text{CoMn}_6]^{3+}$ différents dont la charge est contrebalancée par la présence de six anions ClO_4^- . L'unité asymétrique est composée de deux sixièmes d'atomes de cobalt (1/6 Co1 et 1/6 Co2), deux complexes $[\text{Mn}\text{-valen}]^+$, un anion ClO_4^- et six molécules d'eau. Comme précédemment, le cœur hexacyanocobaltate est lié aux six complexes de manganèse par un pont cyanure. La structure cristallographique du complexe est représentée sur la Figure 48.

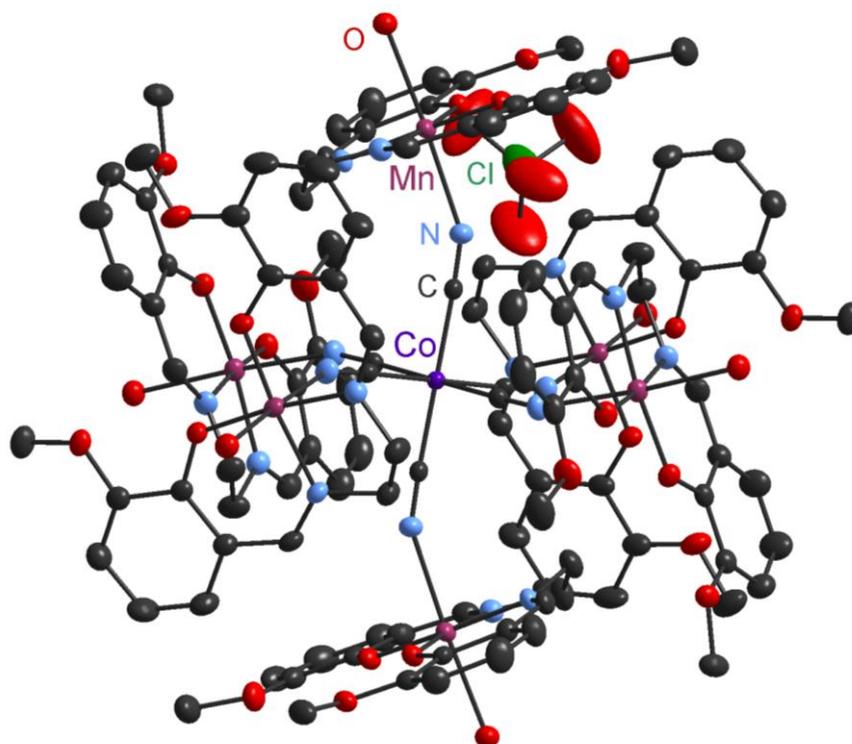


Figure 48 : Représentation du complexe $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$ (probabilité d'ellipsoïdes 30 %). Par souci de clarté, un seul des complexes CoMn_6 est représenté, ainsi qu'un anion ClO_4^- .

Les deux atomes de cobalt adoptent une géométrie octaédrique, avec des angles C-Co-C (trans) proches de 180° et des angles C-Co-C (cis) proches de 90° . Les distances Co-C sont comparables pour les deux atomes de cobalt ; comprises entre 1.9013 \AA et 1.9046 \AA pour le Co1 et valant 1.8984 \AA pour Co2. De même, les distances $\text{C}\equiv\text{N}$ sont comparables pour les deux métaux (1.1507 \AA pour Co1 et 1.1467 \AA pour Co2). Les angles des ponts cyanures autour du cobalt sont proches de la linéarité, avec des valeurs de 176.25° pour Co1-C \equiv N et 177.3° pour Co2-C \equiv N.

La structure comporte deux complexes $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$ au sein desquels chaque complexe de manganèse est équivalent. Comme précédemment, les ions manganèse adoptent une géométrie octaédrique étirée par l'effet Jahn-Teller. Les angles correspondant aux positions équatoriales O-Mn-O, O-Mn-N et N-Mn-N sont proches de 90° et les positions apicales sont occupées d'une part par la coordination avec le cobalt (Mn-C-N-Co) et d'autre part par la coordination d'une molécule d'eau Mn-OH₂. Les angles correspondant à ces deux positions apicales sont proches de 180° , et les distances Mn-N et Mn-O sont de l'ordre de 2.300 \AA . Les angles C \equiv N-Mn sont fortement coudés, avec des valeurs de 147.7° pour Mn1 et 153.6° pour Mn2.

Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 9.

| CoMn ₆ (ClO ₄) ₃ | |
|--|-----------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Co1-C | 1.9013 - 1.9046 |
| C-N (Co1) | 1.1507 |
| Co2-C | 1.8984 |
| C-N (Co2) | 1.1467 |
| Mn1-O (équatorial) | 1.8689 - 1.8768 |
| Mn1-N (équatorial) | 1.9745 - 1.9814 |
| Mn1-O (axial) | 2.2778 |
| Mn1-N (axial) | 2.3433 |
| Mn2-O (équatorial) | 1.8798 - 1.9865 |
| Mn2-N (équatorial) | 1.9795 - 1.9831 |
| Mn2-O (axial) | 2.3101 |
| Mn2-N (axial) | 2.2648 |
| Mn1-Mn1 (intermoléculaire) | 4.9627(7) |
| Angles (°) | |
| C-Co1-C (trans) | 179.881(180) |
| C-Co1-C (cis) | 87.754(173) - 92.183(172) |
| Co1-C-N | 176.226(354) - 176.303(394) |
| C-Co2-C (trans) | 180 |
| C-Co2-C (cis) | 89.382(175) - 90.618(175) |
| Co2-C-N | 177.265(179) - 177.265(366) |
| C-N-Mn1 | 147.709(339) - 147.709(345) |
| C-N-Mn2 | 153.613(336) - 153.613(373) |
| O-Mn1-O | 91.860(128) |
| N-Mn1-N | 83.452(159) |
| O-Mn1-N (équatorial) | 92.149(146) - 92.525(144) |
| O-Mn1-N (axial) | 165.300(116) |
| O-Mn2-O | 93.775(129) |
| N-Mn2-N | 82.625(164) |
| O-Mn2-N (équatorial) | 91.712(149) - 91.974(148) |
| O-Mn2-N (axial) | 176.531(122) |

Tableau 9 : Principales distances interatomiques et angles du composé **CoMn₆(ClO₄)₃**

Dans cette nouvelle structure, le remplacement du contre-ion [Co(CN)₆]³⁻ par un anion perchlorate modifie l'environnement des complexes [CoMn₆]³⁺. En effet, l'anion perchlorate n'est pas suffisamment encombrant pour éviter la formation d'interactions intermoléculaires, et celles-ci sont donc visibles dans les trois directions de l'espace. La distance entre deux ions manganèse de deux molécules différentes est alors de 4.9627(7) Å.

4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé **CoMn₆(ClO₄)₃** ont été étudiées par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 49.

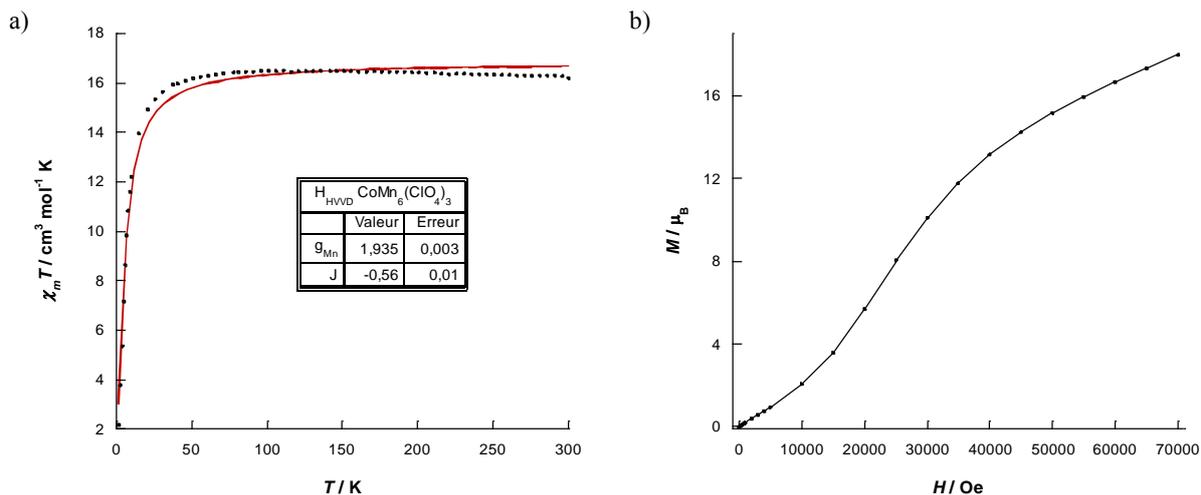


Figure 49 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température à 1000 Oe et fit (courbe rouge)
b) Courbe de première aimantation du composé **CoMn₆(ClO₄)₃** à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré sur l'intervalle 2 K - 300 K sous un champ de 1000 Oe. A haute température le produit $\chi_m T$ est constant, avec une valeur de 16.29 cm³.mol⁻¹.K enregistrée à 300 K, proche de la valeur attendue de 18 cm³.mol⁻¹.K pour six ions paramagnétiques Mn^{III} (d⁴, S = 2) en prenant g_{Mn} = 2 :

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} [6 S_{Mn}(S_{Mn}+1)]$$

Lorsque la température descend en dessous de 50 K une chute du produit $\chi_m T$ est observée, pour atteindre une valeur de $2.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K. Cette décroissance est attribuée, comme pour le complexe précédent $[\text{CoMn}_6][\text{Co}]$, à la présence d'interactions intermoléculaires entre les ions manganèse. Les valeurs expérimentales sont simulées de manière satisfaisantes et donnent accès aux valeurs de $g_{Mn} = 1.94$ et $J = -0.56 \text{ cm}^{-1}$, traduisant le couplage antiferromagnétique entre les ions manganèse.

La courbe de première aimantation du complexe montre encore une fois une allure sigmoïde caractéristique d'un comportement métamagnétique. La valeur maximale relevée est de $17.98 \mu_B$ à 70 kOe, bien inférieure à la valeur théorique de $24 \mu_B$ attendue pour les six ions Mn^{III} . L'allure de la courbe (et l'absence de saturation) sont probablement dues aux interactions intermoléculaires présentes, ainsi qu'à la forte anisotropie de l'ion manganèse.

Bilan sur le complexe $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$

La stratégie de synthèse visant à modifier l'environnement des complexes MMn_6 ($M = \text{Co}, \text{Cr}$) a permis d'obtenir un nouveau composé **$\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)_3$** . Ce complexe présente, à la différence de l'espèce précédente CoMn_6 , la formation d'interactions intermoléculaires dans toutes les directions de l'espace. Néanmoins, l'obtention de ce nouveau complexe montre la stabilité de l'entité MMn_6 et démontre la faisabilité de l'échange de contre-ion pour s'affranchir dans le futur des interactions intermoléculaires. Il paraît également possible d'envisager l'utilisation de ce composé comme complexe précurseur sans le contre-ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ parasite.

V. Complexe trinuéculaire $[(\text{Co}/\text{Cr})\text{Mn}_2\text{-valen}]$

Pour isoler les complexes CrMn_6 décrits plus haut et ainsi améliorer les propriétés d'aimant du composé, la deuxième approche envisagée est de synthétiser une solution solide $\text{CrMn}_6\text{-CoMn}_6$. Le complexe CrMn_6 mis en défaut se trouverait alors isolé dans la matrice de molécules CoMn_6 , le Co^{III} étant diamagnétique. La synthèse a été effectuée de la même manière que précédemment en utilisant des mélanges Co/Cr de différentes stœchiométries. Pour un rapport Co/Cr de 8/2 un nouveau complexe a été obtenu, qui ne comporte cependant que deux unités $[\text{Mn}\text{-valen}]$: **$\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{-valen}$** .

1. Synthèse du complexe

La synthèse du composé est obtenue par addition d'un mélange de $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ et $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ en proportion 8/2 à trois équivalents de complexe $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{-valen}](\text{BF}_4)$ dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. La solution est agitée quelques minutes puis laissée en évaporation lente. Des cristaux rouge foncé du complexe **$(\text{Co}/\text{Cr})\text{Mn}_2\text{-valen}$** sont récoltés quelques jours plus tard (rendement 10 %).

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe (Co/Cr)Mn₂-valen est détaillé sur la Figure 50.

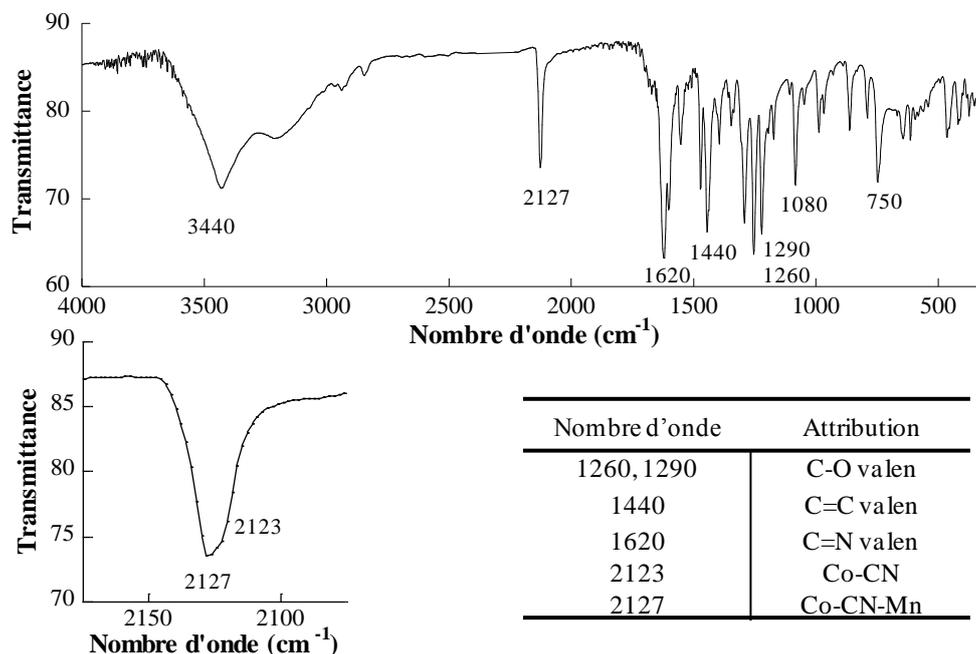


Figure 50 : Spectre Infra-Rouge du (Co/Cr)Mn₂-valen et principales attributions

Une bande de vibration assez fine correspondant aux liaisons cyanures est visible à 2127 cm⁻¹, avec un léger épaulement vers 2123 cm⁻¹. Par comparaison avec les spectres Infra-Rouge des précurseurs cyanés il semble ici que la présence de cobalt soit majoritaire. Les bandes correspondant au ligand valen sont également présentes à 1620, 1440 et 1290 cm⁻¹.

3. Structure cristallographique

Les cristaux obtenus ont été de qualité suffisante pour permettre une résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 10).

| K[Co _{0,8} Cr _{0,2} {(μ-CN)MnC ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ } ₂].11H ₂ O | |
|--|--------------|
| Masse molaire (g/mol) | 1248.9 |
| Système cristallin | Monoclinique |
| Groupe d'espace | C 2/m |
| a (Å) | 20.6552(6) |
| b (Å) | 15.8020(5) |
| c (Å) | 8.4178(3) |
| β (°) | 90.069(2) |
| Volume (Å ³) | 2747.51(15) |
| Nb réflexions | 29414 |
| θ _{max} | 32.12 |
| R _{int} | 0.0205 |
| R1 (all data) | 0.0351 |
| wR2 [F ² > 2s(F ²)] | 0.0823 |

Tableau 10 : Principales données cristallographiques du complexe (Co/Cr)Mn₂-valen

Le complexe **(Co/Cr)Mn₂-valen** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique *C 2/m*. Le composé cristallise sous la forme d'un complexe [MMn₂]⁻ (M = Co, Cr) où un atome de potassium contrebalance la charge en se coordinant aux atomes d'oxygène du ligand *valen*. La structure est complétée par onze molécules d'eau.

La structure cristallographique du complexe est représentée ci-dessous (Figure 51).

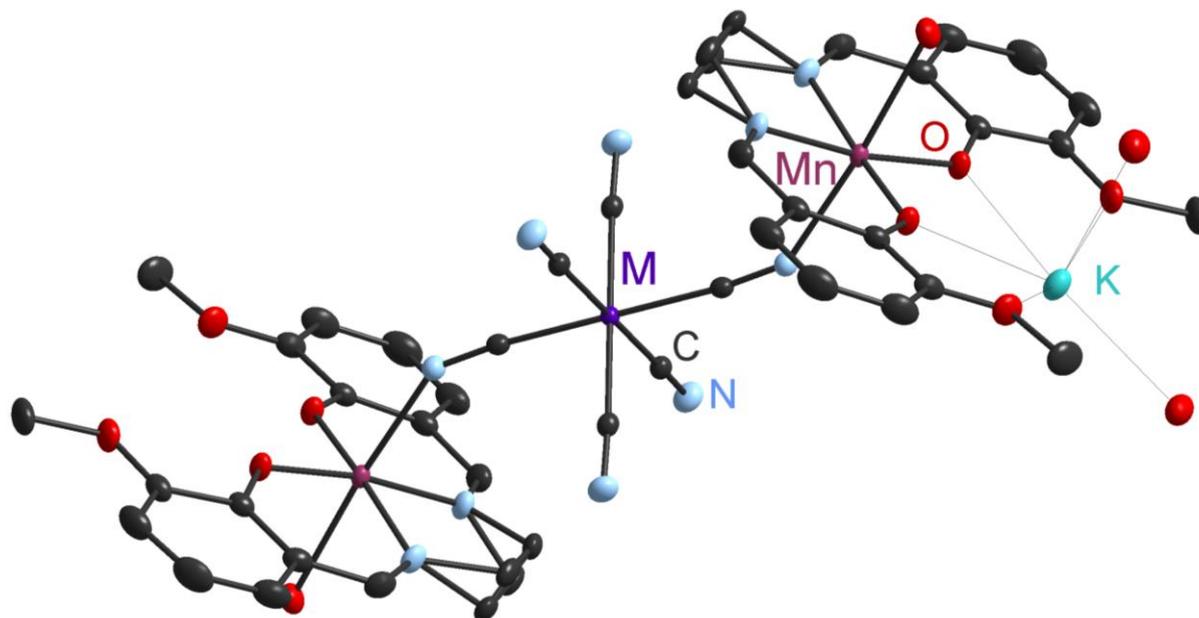


Figure 51 : Représentation du complexe **(Co/Cr)Mn₂-valen** (probabilité d'ellipsoïdes 30 %) (M = Co, Cr)

L'unité asymétrique est composée d'un quart d'atome de cobalt (ou chrome), d'un demi-complexe de manganèse, d'un quart d'ion potassium et de 2.25 molécules d'eau. Le métal central est donc partagé entre un atome de cobalt et un atome de chrome. L'hexacyanométallate adopte une géométrie octaédrique, avec des angles C-M-C (trans) (M = Co, Cr) proches de 180° et des angles C-M-C (cis) proches de 90°. Les distances M-C sont identiques aux distances des structures précédentes, elles varient entre 1.9273 Å et 1.9280 Å. De même, les distances C≡N sont de l'ordre de 1.15 Å. Les angles des ponts cyanures sont proches de la linéarité du côté de l'hexacyanométallate (M-C≡N = 174.4°) et coudés du côté du manganèse (C≡N-Mn = 147.4°). Le manganèse adopte comme précédemment une géométrie octaédrique étirée par l'effet Jahn-Teller : les angles correspondant aux positions équatoriales O-Mn-O, O-Mn-N et N-Mn-N sont proches de 90° et les positions apicales sont occupées par la complexation de l'atome de cobalt (Mn-C≡N-M) et la coordination d'une molécule d'eau Mn-OH₂. Les angles correspondant à ces deux positions apicales sont proches de 180°, et les distances Mn-N et Mn-O sont de l'ordre de 2.300 Å.

Dans le cristal, les complexes MMn₂-valen sont isolés les uns des autres ce qui permet de limiter les interactions intermoléculaires. La distance la plus courte observée entre deux atomes de manganèse est de 7.6824 Å. Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 11.

| K[(Co/Cr)Mn ₂] | | | |
|------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co-C | 1.9273 - 1.9280 | C-Co-C (trans) | 180 |
| C-N libres | 1.1477 | C-Co-C (cis) | 88.520(1) - 92.154(1) |
| C-N coordonnés | 1.1526 | Co-C-N | 174.406(3) |
| Mn-O (équatorial) | 1.8724 | C-N-Mn | 147.368(2) |
| Mn-N (équatorial) | 1.9711 | O-Mn-O | 92.153(1) |
| Mn-O (axial) | 2.4152 | N-Mn-N | 82.723(1) |
| Mn-N (axial) | 2.2589 | O-Mn-N (équatorial) | 92.137(1) |
| Mn-Mn (intermoléculaire) | 8.4178(3) | O-Mn-N (axial) | 175.850(1) |

Tableau 11 : Principales distances interatomiques et angles du composé (Co/Cr)Mn₂-valen

4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du composé (Co/Cr)Mn₂-valen ont été étudiées par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous (Figure 52).

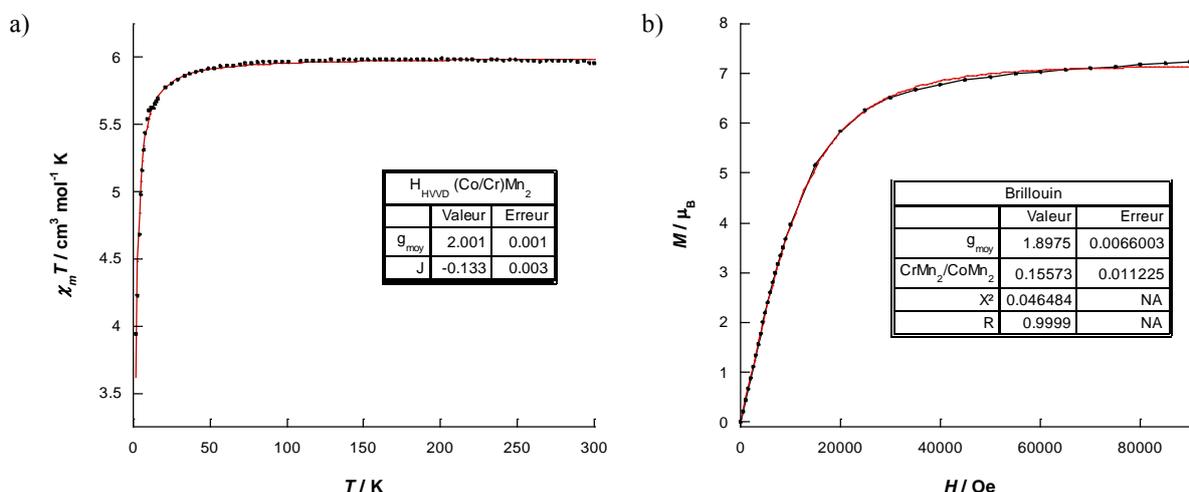


Figure 52 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température à 1000 Oe et fit (ligne rouge)
 b) Courbe de première aimantation du composé (Co/Cr)Mn₂-valen à 2.2 K et fit (ligne rouge)

La courbe $\chi_m T$ en fonction de la température réalisée à 1000 Oe est constante à haute température. La valeur obtenue à 300 K est de 5.97 cm³.mol⁻¹.K, en accord avec celle attendue de 6.375 cm³.mol⁻¹.K pour 2 ions Mn^{III} (d⁴, S = 2) et 20 % d'ion Cr^{III} (d⁴, S = 3/2). En dessous de 50 K environ le produit $\chi_m T$ chute pour atteindre la valeur minimale de 3.94 cm³.mol⁻¹.K à 1.7 K. Ce comportement est similaire à celui observé pour le complexe CoMn₆ et peut donc être attribué à des interactions de nature antiferromagnétique entre les ions manganèse. La simulation de la courbe permet d'obtenir des valeurs de $g_{Mn} = 2.00$ et $J = -0.13$ cm⁻¹. L'interaction antiferromagnétique est donc moins forte pour ce nouveau complexe (le paramètre J valait $J = -0.59$ cm⁻¹ pour le complexe CoMn₆-valen). Cette différence s'explique par le fait que le complexe (Co/Cr)Mn₂-valen ne montre pas d'interactions intermoléculaires fortes (pas de formation de dimères de manganèse), contrairement aux deux précédents complexes. Les deux ions manganèse sont néanmoins couplés via le centre hexacyano-métallate.

La courbe d'aimantation en fonction du champ a été réalisée à 2.2 K jusqu'à 90 kOe et montre une valeur à saturation de 7.21 μ_B . La courbe est simulée de manière satisfaisante par une fonction de Brillouin en considérant un mélange de CoMn₂-valen (2 ions Mn^{III} indépendants de spin S = 2) et de

CrMn₂-valen ($S_{\text{tot}} = 5/2$) où les ions Cr^{III} et Mn^{III} sont en interaction antiferromagnétique ; et permet d'obtenir une valeur de $g = 1.90$, ainsi que la valeur du ratio Co/Cr = 85/15.

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées en champ alternatif (mesures AC). Les mesures effectuées montrent une dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée. Cependant, cette dépendance n'a pas permis de mettre en évidence un maximum de la susceptibilité magnétique imaginaire χ_m'' en fonction de la température, ce qui empêche la détermination des paramètres τ_0 et U_{eff} . Les mêmes courbes ont alors été réalisées sous l'application d'un champ continu de 1600 Oe puis de 4000 Oe, ce qui a permis de ralentir la relaxation du système et d'accéder à ces paramètres. Les variations des susceptibilités magnétiques en fonction de la température sont représentées ci-dessous (Figure 53).

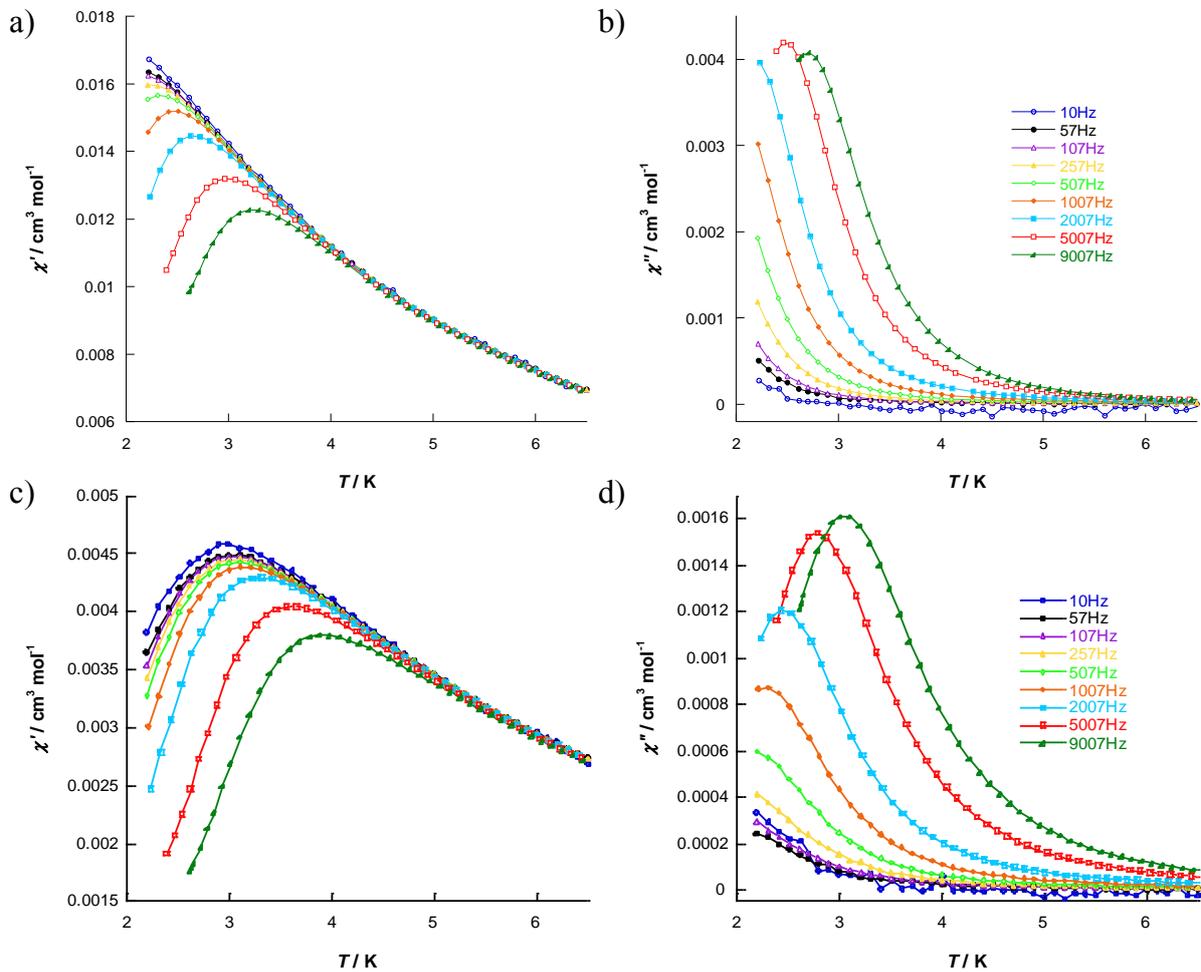


Figure 53 : Mesures AC pour le composé $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_2$ -valen
 Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600Oe
 Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (c) et imaginaire χ_m'' (d) en fonction de la température à 4000Oe

La variation des courbes de susceptibilités magnétiques réelle et imaginaire en température en fonction des fréquences appliquées démontre une relaxation lente de l'aimantation du composé et donc son caractère de molécule-aimant. L'obtention de ces données permet d'obtenir les valeurs de la barrière d'activation U_{eff} ainsi que du temps de relaxation τ_0 du composé. La courbe représentant le

temps de relaxation τ en fonction de $1/T$ montre que le système suit un modèle de relaxation thermiquement activé (loi d'Arrhénius) (Figure 54).

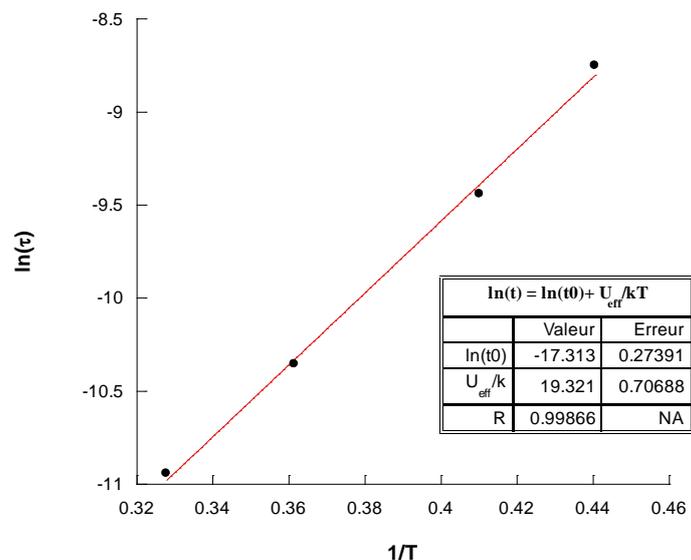


Figure 54 : Loi d'Arrhénius pour le complexe $\text{Co}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_2\text{-valen}$ (à partir des valeurs obtenues à $H = 4000$ Oe)

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT$ permet d'obtenir les valeurs $U_{\text{eff}} = 13.43 \text{ cm}^{-1}$ (19.32 K) et $\tau_0 = 3.03 \cdot 10^{-8}$ s. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues dans la littérature pour des systèmes CrMn similaires^{29,30}.

VI. Conclusion

En suivant la stratégie de synthèse de complexes à cœur polycyanométallate, de nouveaux composés ont été synthétisés à partir des précurseurs $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ et $[\text{Mn}^{\text{III-valen}}](\text{BF}_4)$: les composés CoMn_6 , CrMn_6 , $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)$ et un complexe mixte $(\text{Co/Cr})\text{Mn}_2$.

En particulier, la molécule à haut spin CrMn_6 ($S = 21/2$) a montré des propriétés magnétiques intéressantes, avec l'ouverture d'un cycle d'hystérèse visible jusqu'à 8 K ($M_r = 3.66 \mu_B$, $H_c = 2200$ Oe). Cependant, la présence d'interactions intermoléculaires fortes (formation de dimères de manganèse) et la grande symétrie du complexe ne permettent pas d'observer un comportement de molécule-aimant. Afin de s'affranchir de ces interactions, deux stratégies ont été suivies. La première consiste à modifier la nature du contre-ion, et ainsi le complexe $\text{CoMn}_6(\text{ClO}_4)$ a été synthétisé. Celui-ci conserve malheureusement des interactions intermoléculaires mais peut servir dans le futur de nouveau cœur dendritique. La deuxième stratégie a consisté à synthétiser une solution solide où le complexe de chrome est isolé dans une matrice de cobalt diamagnétique. Cette approche a permis d'obtenir un composé mixte $\text{CoMn}_2\text{-CrMn}_2$. Ce complexe n'a donc pas la même nucléarité que les entités précédentes, avec un spin total moins élevé ($S = 5/2$) résultant d'interactions antiferromagnétiques entre les ions chrome et manganèse. Cependant, la baisse de nucléarité permet d'augmenter l'anisotropie du complexe. En ajoutant l'absence d'interactions intermoléculaires fortes les conditions sont alors réunies pour obtenir un comportement de molécule-aimant, ce qui est observé expérimentalement ($U_{\text{eff}} = 13.43 \text{ cm}^{-1}$ (19.32 K) ; $\tau_0 = 3.03 \cdot 10^{-8}$ s).

Vers des édifices hétéro-tri-métalliques

La synthèse de composés hétéro-tri-métalliques peut être un bon moyen d'améliorer les propriétés magnétiques des assemblages précédents. L'ajout d'un troisième type de cation métallique permettrait d'augmenter le spin total des édifices ainsi que leur anisotropie. Dans ce but, les composés décrits dans ce chapitre pourraient alors être utilisés comme de nouveaux précurseurs. Par exemple, le composé CrMn_6 possède encore des positions potentiellement substituables : les ions manganèse périphériques ont une position apicale occupée par une molécule d'eau dirigée vers l'extérieur de la molécule. En remplaçant cette molécule d'eau par un nouvel ion métallique, un nouveau composé CrMn_6M_6 pourrait être obtenu (avec M un ion 3d par exemple) (Figure 55a).

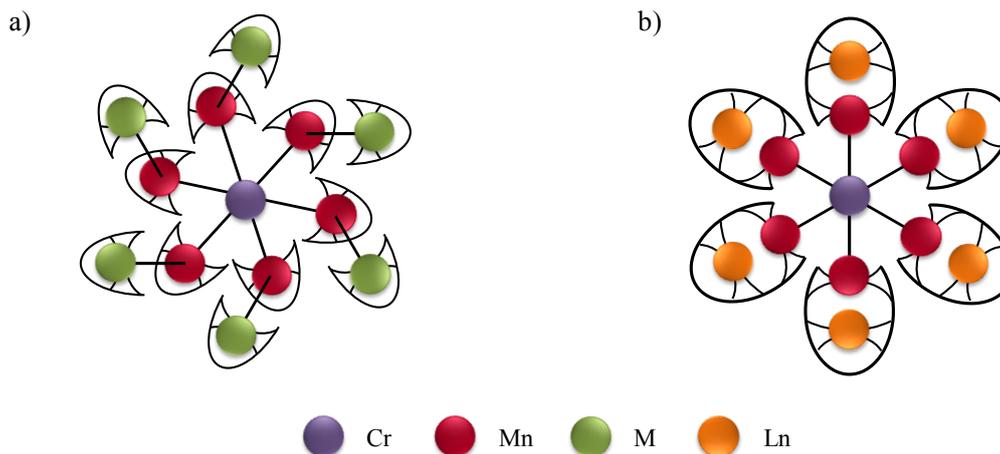


Figure 55 : Exemples d'architectures hétéro-tri-métalliques possibles : a) CrMn_6M_6 ; b) $\text{Cr}(\text{MnLn})_6$

Une deuxième approche peut consister à utiliser directement le ligand *valen* pour complexer un autre cation métallique. En effet, il est déjà connu que l'environnement O_2O_2 de ce ligand peut également servir de ligand, en particulier pour des ions lanthanides, satisfaits par l'environnement oxygéné. Malheureusement, toutes les tentatives menées pour obtenir ce type d'architectures n'ont pas abouti, mais l'utilisation du ligand compartimenté a été valorisée pour d'autres topologies qui sont développées dans les *Chapitres A-III* et *A-IV* (Figure 55b).

Références

1. Scuiller, A.; Mallah, T.; Verdaguer, M., *new journal of chemistry* **1996**, 20, (1), 1-3
2. Marvaud, V.; Decroix, C.; Scuiller, A.; Guyard-Duhayon, C.; Vaissermann, J.; Gonnet, F.; Verdaguer, M., *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9, (8), 1677-91
3. Marvaud, V.; Decroix, C.; Scuiller, A.; Tuyeras, F.; Guyard-Duhayon, C.; Vaissermann, J.; Marrot, J.; Gonnet, F.; Verdaguer, M., *Chemistry-a European Journal* **2003**, 9, (8), 1692-705
4. Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R., *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, (17), 4884-99
5. Girerd, J. J.; Journaux, Y.; Kahn, O., *Chemical Physics Letters* **1981**, 82, (3), 534-8
6. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. Wiley-VCH: Weinheim, 1993;
7. Lis, T., *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Comm.* **1980**, (36), 2042-6
8. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature* **1993**, (365), 141-3
9. Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (3), 268-97
10. Miyasaka, H.; Saitoh, A.; Abe, S., *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, (21-24), 2622-64
11. Kachi-Terajima, C.; Miyasaka, H.; Sugiura, K.-I.; Clerac, R.; Nojiri, H., *Inorganic chemistry* **2006**, 45, (11), 4381-90
12. Senapati, T.; Pichon, C.; Ababei, R.; Mathoniere, C.; Clerac, R., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (6), 3796-812
13. Yao, M.-X.; Zheng, Q.; Cai, X.-M.; Li, Y.-Z.; Song, Y.; Zuo, J.-L., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (4), 2140-9
14. Bhargavi, G.; Rajasekharan, M. V.; Costes, J. P.; Tuchagues, J. P., *Dalton Transactions* **2013**, 42, (22), 8113-23
15. Zhang, D.; Zhang, L.-F.; Wang, H.; Chen, Y.; Ni, Z.-H.; Jiang, J., *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, 13, (7), 895-8
16. Zhang, Y. Z.; Wang, Z. M.; Gao, S., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (14), 5447-54
17. Dreiser, J.; Pedersen, K. S.; Schnegg, A.; Holldack, K.; Nehr Korn, J.; Sigrist, M.; Tregenna-Piggott, P.; Mutka, H.; Weihe, H.; Mironov, V. S.; Bendix, J.; Waldmann, O., *Chemistry-a European Journal* **2013**, 19, (11), 3693-701
18. Shen, X. P.; Li, B. L.; Zou, J. Z.; Xu, Z.; Yu, Y. P.; Liu, S. X., *Transition Metal Chemistry* **2002**, 27, (4), 372-6
19. Houton, E.; Taylor, S. M.; Beedle, C. C.; Cano, J.; Piligkos, S.; Hill, S.; Ryder, A. G.; Brechin, E. K.; Jones, L. F., *Dalton Transactions* **2012**, 41, (27), 8340-7
20. Kopotkov, V. A.; Simonov, S. V.; Sadakov, A. V.; Yagubskii, E. B., *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2013**, 39, (2), 201-8
21. Naiya, S.; Biswas, S.; Drew, M. G. B.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (9), 5332-41
22. Yahsi, Y.; Kara, H., *Inorganica Chimica Acta* **2013**, 397, 110-6
23. Bai, Y. L.; Bao, X. L.; Zhu, S. R.; Fang, J. H.; Tao, J., *Dalton Transactions* **2013**, 42, (4), 1033-8
24. Ko, H. H.; Lim, J. H.; Kim, H. C.; Hong, C. S., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (22), 8847-9
25. Lama, P.; Aijaz, A.; Sanudo, E. C.; Bharadwaj, P. K., *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, (1), 283-90
26. Li, X. B.; Zhang, J. Y.; Wang, Y. Q.; Song, Y.; Gao, E. Q., *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (49), 13883-91
27. Bhowmick, I.; Hillard, E. A.; Dechambenoit, P.; Coulon, C.; Harris, T. D.; Clerac, R., *Chemical Communications* **2012**, 48, (78), 9717-9
28. Choi, H. J.; Sokol, J. J.; Long, J. R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, (4), 839-44
29. Hoeke, V.; Heidemeier, M.; Krickemeyer, E.; Stammeler, A.; Boegge, H.; Schnack, J.; Postnikov, A.; Glaser, T., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (20), 10929-54
30. Zhou, H.-B.; Wang, J.; Wang, H.-S.; Xu, Y.-L.; Song, X.-J.; Song, Y.; You, X.-Z., *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, (15), 6868-77

Partie A : Chapitre III

Assemblages hétéro-tri-métalliques

En se basant sur une stratégie de synthèse rationnelle, de nouveaux édifices hétéro-tri-métalliques ont été synthétisés. L'utilisation de précurseurs bimétalliques spécifiques a permis d'obtenir pour certains d'entre eux le comportement recherché de molécule-aimant. Ces nouveaux systèmes montrent en outre la possibilité de moduler les propriétés de molécule-aimant par un contrôle précis des interactions intermoléculaires.

I. Stratégie de synthèse et complexes précurseurs

1. Vers des complexes hétéro-tri-métalliques

Le chapitre précédent a mis en évidence la faisabilité d'obtenir des molécules à haut spin bimétalliques en utilisant une stratégie de synthèse modulaire. Un métal ayant plusieurs positions réactives $[M(CN)_6]$ était additionné à un deuxième métal $[M'L]$ comportant un ligand bloquant lui laissant une seule position substituable (Figure 56a). Le même axe de synthèse peut être envisagé pour obtenir des assemblages hétéro-tri-métalliques. L'idée est alors de remplacer le précurseur monométallique $[M'L]$ par un nouveau précurseur bimétallique $[M'-L-M'']$ et de le complexer à un cœur polyfonctionnel $[M(CN)_6]$ (Figure 56b).

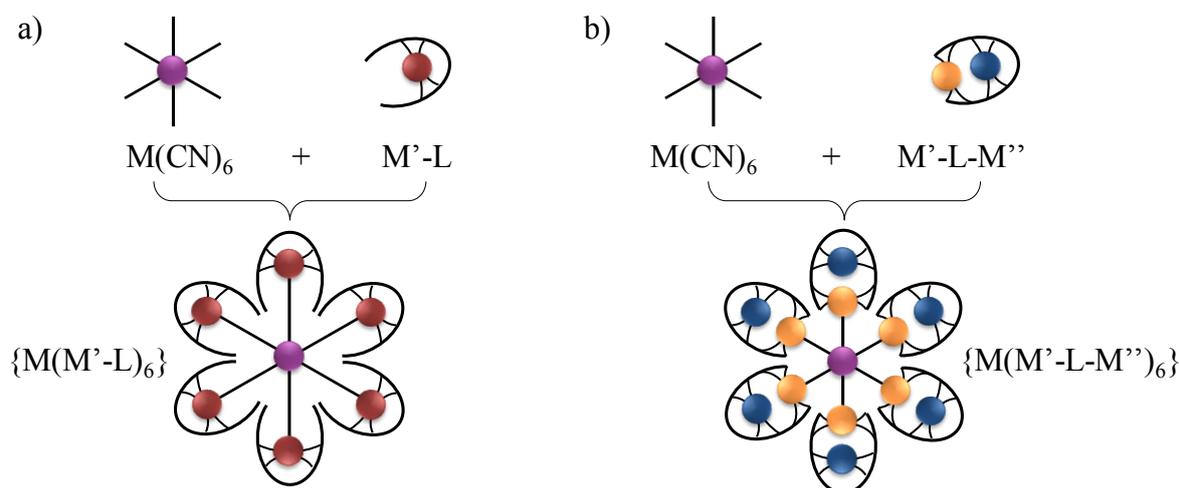


Figure 56 : Stratégie de synthèse de complexes hétéro-tri-métalliques
a) Molécule à haut spin hétéro-bimétallique ; b) Molécule à haut spin hétéro-tri-métallique

Cette stratégie permettrait ainsi d'augmenter efficacement le nombre de centres métalliques au sein d'une même structure.

2. Précurseurs bimétalliques 3d-4f

Pour la synthèse d'édifices hétéro-tri-métalliques, les précurseurs bimétalliques les plus utilisés sont formés à partir de ligands de type oxamide ou dérivés de base de Schiff. En effet, le ligand *valen* utilisé dans le chapitre précédent (*Chapitre A-II*) pour la synthèse du précurseur $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{-valen}]^+$ peut également être utilisé pour complexer au sein du même ligand deux métaux différents 3d-4f. Le design du ligand permet une complexation sélective des deux métaux qui repose sur des considérations acido-basiques. L'ion lanthanide est oxophile et se coordonne préférentiellement aux sites oxygénés (base dure) du ligand (environnement O_2O_2), alors que le deuxième compartiment azoté (N_2O_2) permet la complexation d'un métal 3d comme le Mn^{III} , le Cu^{II} ou le Ni^{II} . Les deux métaux sont donc reliés par deux ponts phénoxo (μ_2). De nombreux exemples sont ainsi répertoriés^{1,2} (cf *Chapitre A-I*) comme le complexe suivant obtenu par le groupe de *J.-P. Costes* (Figure 57).

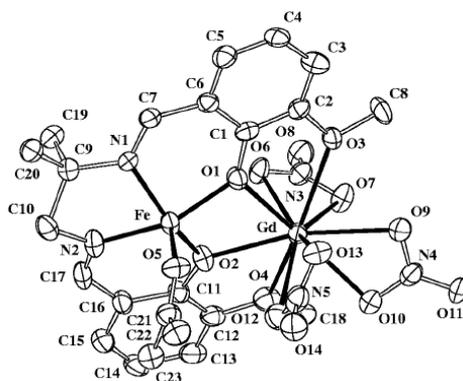


Figure 57 : Complexe bimétallique 3d-4f (travaux de *J.-P. Costes*²)

L'utilisation des ions lanthanides permet d'envisager des propriétés photophysiques (avec l'euprotium par exemple³), mais également des propriétés magnétiques. Les ions lanthanides, de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6$, ont un spin élevé, et le couplage spin-orbite de la plupart d'entre eux leur confère une grande anisotropie, deux qualités nécessaires à l'élaboration d'une molécule-aimant. L'interaction des ions lanthanides avec un métal 3d a été étudiée dès 1985 par *D. Gatteschi*⁴ pour la paire $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$, dans laquelle une interaction ferromagnétique a été mise en évidence entre les porteurs de spin ($J \sim 7\text{cm}^{-1}$). Le mécanisme à l'origine de cette interaction résulte d'une délocalisation d'un électron d'une orbitale 3d de l'atome de Cu^{II} vers une orbitale 5d vacante de l'ion Gd^{III} ^{5,6}. D'autre part, suffisamment de paires $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ ont été synthétisées pour que des corrélations magnéto-structurales puissent être établies⁷⁻⁹. En particulier, l'orbitale magnétique de l'ion Cu^{II} ($d_{x^2-y^2}$) se trouve dans le plan N_2O_2 du ligand, et toute déviation de ce plan par rapport au plan de coordination de l'ion lanthanide provoque une diminution du couplage magnétique observé. De plus, il existe des structures pour lesquelles l'ion Cu^{II} se coordonne à une molécule de solvant supplémentaire, ce qui peut avoir une incidence sur ces angles de coordination et encore une fois modifier les propriétés magnétiques.

D'autres ions lanthanides ont largement été utilisés, et notamment l'ion Tb^{III} ($4f^8$, $J = 6$). Contrairement à l'ion Gd^{III} ($4f^7$, $S = 7/2$), la dépopulation des sous-niveaux Stark rend difficile l'interprétation des courbes d'aimantation. Cependant, plusieurs auteurs semblent encore une fois observer un couplage de type ferromagnétique entre les porteurs de spin. L'intérêt principal de l'ion terbium est qu'il induit généralement un comportement de molécule-aimant pour la paire $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Tb}^{\text{III}}$,

avec des valeurs reportées^{10,11} pour la barrière d'activation U_{eff} de l'ordre de 15 à 25 cm^{-1} et un temps de relaxation τ_0 d'environ 10^{-7} s.

Ainsi, cette famille de ligands de type base de Schiff a déjà été utilisée pour la synthèse d'édifices hétéro-tri-métalliques. En particulier différents types de chaînes et de réseaux ont été formés en additionnant les précurseurs bimétalliques 3d-4f à des connecteurs organiques ou métalliques, comme cela a été montré par le groupe de *M. Andruh*¹²⁻¹⁴ (Figure 58).

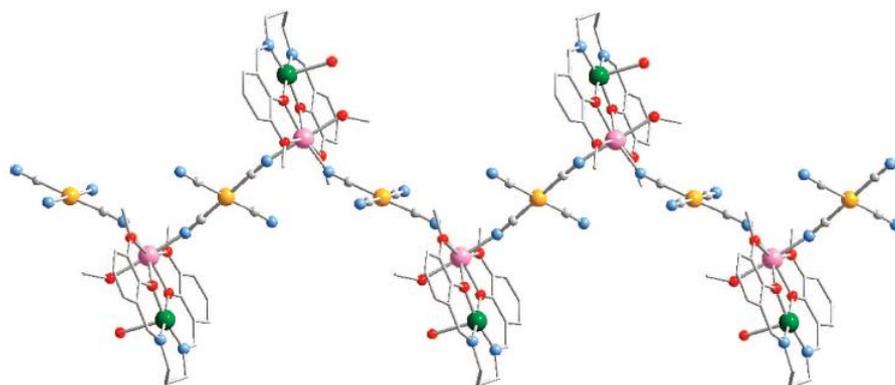


Figure 58 : Chaîne hétéro-tri-métallique¹⁴ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$ (travaux de *M. Andruh*)

D'autre part, la synthèse relativement aisée de ces ligands compartimentés permet d'obtenir des ligands asymétriques⁶ ou cycliques¹⁵⁻¹⁸ qui peuvent incorporer un nombre encore plus important de centres métalliques, comme dans les exemples développés par les groupes de *T. Nabeshima* et *S. Brooker* (Figure 59).

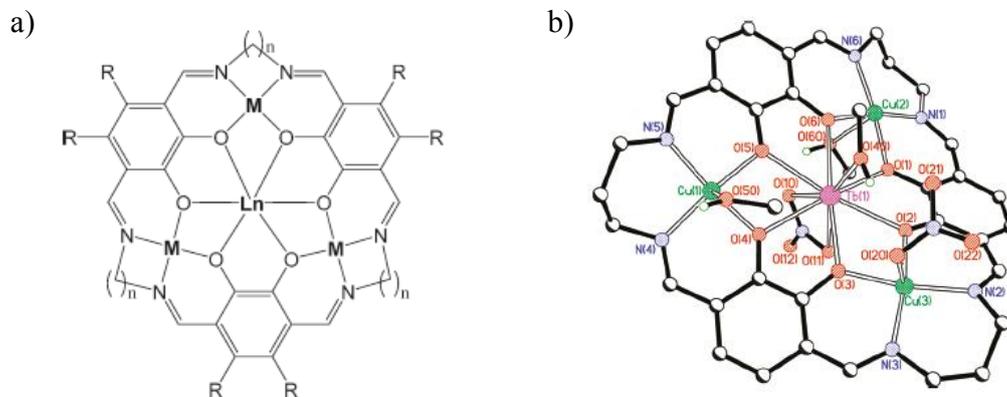


Figure 59 : a) Ligand cyclique (travaux de *Nabeshima*¹⁵); b) Complexe $\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Tb}^{\text{III}}$ (travaux de *S. Brooker*¹⁸)

Au vu des considérations précédentes, il a semblé judicieux d'utiliser cette famille de ligands de type base de Schiff comprenant la paire $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Tb}^{\text{III}}$ dans le but d'obtenir des molécules-aimant hétéro-tri-métalliques. La synthèse de ces précurseurs est détaillée ci-après.

3. Synthèse des précurseurs $[\text{Cu-L-Tb}]^{3+}$ ($\text{L} = \text{valen}, \text{valpn}$)

Les briques bimétalliques utilisées ont été synthétisées d'après un protocole décrit dans la littérature^{19,20}. Deux ligands compartimentés sont utilisés : le ligand *valen* (N,N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine) et le ligand *valpn* (N, N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)propylènediamine). Les ligands sont obtenus par condensation d'une diamine (respectivement éthylènediamine et propylamine) avec deux équivalents d'ortho-vanilline. Les complexes mononucléaires

[Cu(valen)]·H₂O et [Cu(valpn)]·H₂O sont ensuite obtenus par réaction entre le ligand et l'acétate de cuivre dans un mélange eau/méthanol porté à reflux, avec un rendement de 90 %. L'addition d'un sel de nitrate de lanthanide dans l'acétone permet de synthétiser les complexes bimétalliques [Cu-valen-Tb](NO₃)₃·Me₂CO et [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃·Me₂CO (rendement 80-90 %) (Figure 60).

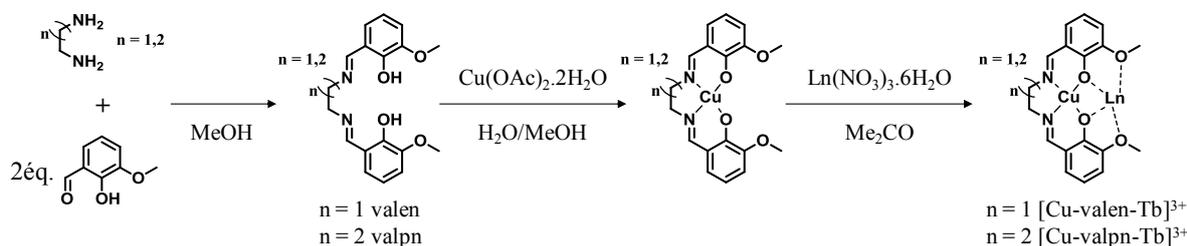


Figure 60 : Schéma réactionnel de la synthèse des briques bimétalliques [Cu-valen-Tb](NO₃)₃·Me₂CO et [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃·Me₂CO

Ces deux briques bimétalliques [Cu-valpn-Tb]³⁺ et [Cu-valen-Tb]³⁺ associées à des cœurs hexacyanométallates ont permis d'obtenir trois séries de complexes hétéro-tri-métalliques formant des assemblages de molécule-aimant. Leurs synthèses ainsi que leurs propriétés magnétiques sont détaillées ci-dessous.

II. Complexes trinuécléaires [M(Cu-valpn-Tb)], M = Cr, Fe, Co

Une première série de trois complexes a été synthétisée en partant de cœurs hexacyanométallates [Cr^{III}(CN)₆]³⁻ (3d³, S = 3/2), [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ (3d⁵(BS), S = 1/2) et [Co^{III}(CN)₆]³⁻ (3d⁶(BS), S = 0) et de la brique bimétallique [Cu^I-valpn-Tb^{III}]³⁺. Les trois complexes ayant de nombreuses similitudes, ils seront décrits simultanément.

1. Synthèse des complexes

Le mode opératoire employé est le même pour chaque complexe. Le cœur hexacyanométallate est solubilisé dans un mélange de solvant eau/acétonitrile, puis additionné à deux équivalents de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃(Me₂CO) dans le même solvant. Pour les trois complexes des cristaux sont obtenus deux jours plus tard, sous la forme de plaquettes vertes (rendement ~40 %).

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 12 :

| | | [M(CN) ₅ {(μ-CN)CuTbC ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ } ₆]·7H ₂ O | | | | | |
|--------|--------------|---|------|-------|-------|------|-------|
| | | % M | % Cu | % Tb | % C | % H | % N |
| CrCuTb | Théorique | 5.78 | 7.08 | 17.72 | 33.47 | 3.80 | 12.49 |
| | Expérimental | 5.72 | 7.21 | 17.49 | 33.33 | 3.71 | 12.26 |
| FeCuTb | Théorique | 6.20 | 7.05 | 17.64 | 33.33 | 3.80 | 12.44 |
| | Expérimental | 6.32 | 7.04 | 17.65 | 33.41 | 3.67 | 12.48 |
| CoCuTb | Théorique | 6.52 | 7.03 | 17.58 | 33.22 | 3.79 | 12.39 |
| | Expérimental | 6.27 | 7.04 | 17.06 | 26.35 | 2.69 | 13.79 |

Tableau 12 : Analyses élémentaires des composés M(Cu-valpn-Tb) (M = Co, Cr, Fe)

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre du complexe **Co(Cu-valpn-Tb)** est représenté sur la Figure 61.

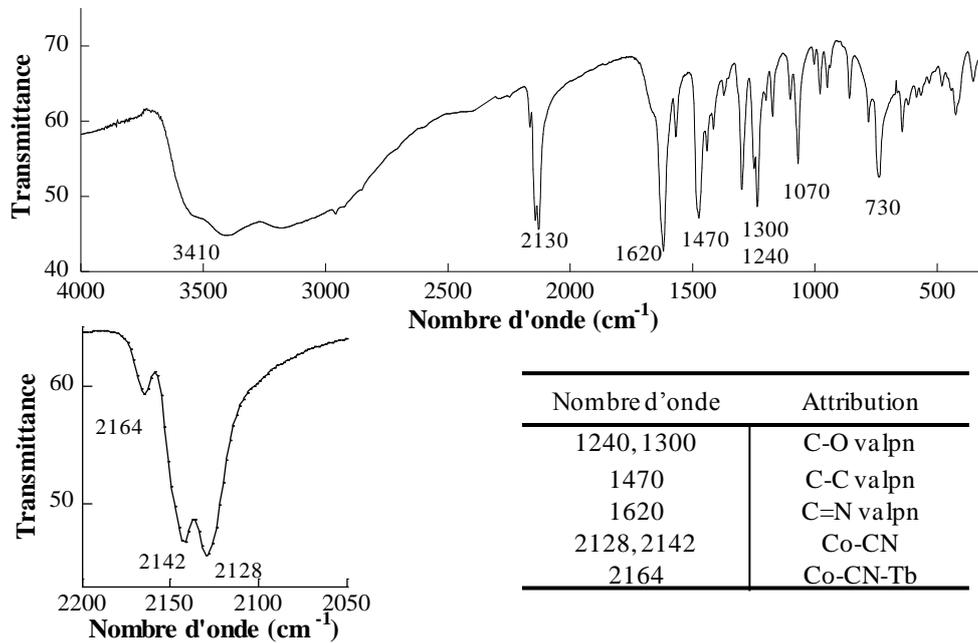


Figure 61 : Spectre Infra-Rouge du **Co(Cu-valpn-Tb)** et principales attributions

La présence du ligand *valpn* dans le complexe est mise en évidence par la bande de vibration correspondant aux fonctions imines à 1620 cm^{-1} . Dans la région des cyanures, trois bandes de vibration sont visibles. La plus intense est située à 2128 cm^{-1} et coïncide avec la valeur obtenue pour la bande cyanure du précurseur $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (bande intense à 2128 cm^{-1}). Il paraît donc raisonnable d'attribuer ici cette bande de vibration aux ligands cyanures libres du complexe. A plus haute énergie deux bandes de vibration sont visibles à 2142 cm^{-1} et 2164 cm^{-1} . Cette dernière bande étant de plus faible intensité et la plus décalée en énergie il est probable qu'elle corresponde au ligand cyanure pontant. De plus, les bandes attribuées aux vibrations des nitrates, visibles sur la brique bimétallique $[\text{Cu-valpn-Tb}]^{3+}$ seule, sont absentes ici ce qui suggère une complexation des deux précurseurs.

Les trois complexes obtenus ont des spectres Infra-Rouge relativement similaires, ce qui suggère l'obtention d'espèces semblables. Cependant, des différences sont à noter dans la région des cyanures (Figure 62).

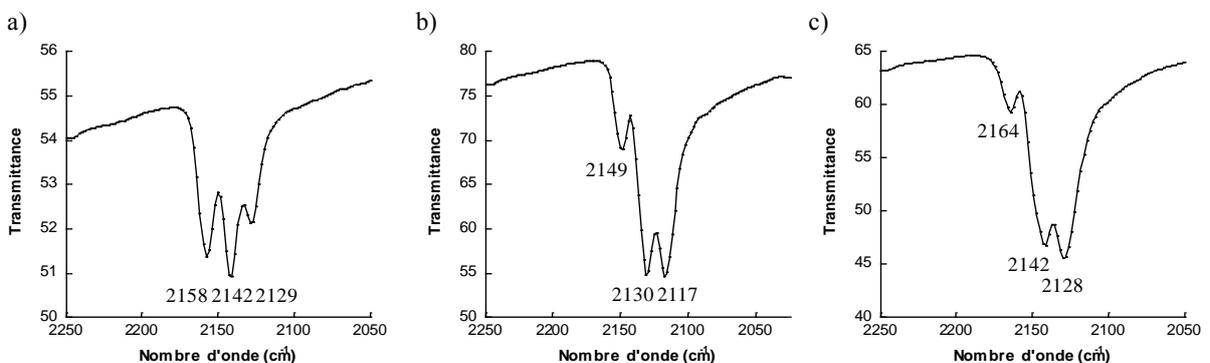


Figure 62 : Comparaison des spectres Infra-Rouge des trois complexes dans la région des cyanures
a) **Cr(Cu-valpn-Tb)** ; b) **Fe(Cu-valpn-Tb)** ; c) **Co(Cu-valpn-Tb)**

Les bandes de vibration des ligands cyanures correspondant aux complexes de fer et de cobalt ont une allure comparable. Les bandes des ligands cyanures du complexe de fer sont cependant décalées vers les plus basses énergies, ce qui s'explique par le fait que la bande située à 2117 cm^{-1} correspond à celle du précurseur $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (bande intense à 2116 cm^{-1}). Le complexe de chrome montre en revanche une allure différente avec trois bandes de vibration, celle à plus bas nombre d'onde ayant une intensité plus faible que les deux autres. La bande située à 2129 cm^{-1} correspond à celle du complexe précurseur $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (bande intense à 2130 cm^{-1}).

La comparaison des valeurs des bandes cyanures est présentée ci-dessous pour les trois complexes (Tableau 13).

| Composé | $\nu_{\text{M-CN-Tb}}$ | $\nu_{\text{M-CN}}$ |
|---------|------------------------|---------------------|
| CrCuTb | 2158 | 2142, 2129 |
| FeCuTb | 2149 | 2130, 2117 |
| CoCuTb | 2164 | 2142, 2128 |

Tableau 13 : Bandes de vibration des ligands cyanures pour les complexes $\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})$

La forte intensité de ces bandes cyanures par rapport à celles du ligand *valpn* suggère une proportion relativement équivalente d'hexacyanométallate par rapport au ligand. De plus, la rupture de symétrie de ces bandes par rapport à l'octaèdre suggère la complexation des précurseurs.

3. Structure cristallographique

Lors de la synthèse des complexes $\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})$ des cristaux ont été obtenus, de qualité suffisante pour permettre une résolution de la structure cristallographique pour les trois composés. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 14.

| $[\text{M}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|
| Composé | Cr(CuTb) | Fe(CuTb) | Co(CuTb) |
| Masse molaire (g/mol) | 875.01 | 886.8 | 889.88 |
| Système cristallin | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $P2_1/n$ (14) | $P2_1/n$ (14) | $P2_1/n$ (14) |
| a (Å) | 13.0818(3) | 12.8562(3) | 12.7684(3) |
| b (Å) | 12.1299(2) | 11.9304(3) | 11.8653(3) |
| c (Å) | 22.1408(5) | 22.1909(5) | 22.2188(5) |
| α (°) = γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 105.479(1) | 105.493(1) | 105.329(1) |
| Volume (Å ³) | 3385.89(12) | 3279.95(14) | 3246.41(13) |
| Nb réflexions | 56207 | 56260 | 19513 |
| θ_{max} | 30.55 | 30.59 | 66.52 |
| R_{int} | 0.0214 | 0.0225 | 0.0429 |
| R1 (all data) | 0.0465 | 0.0360 | 0.0426 |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.0964 | 0.0826 | 0.1113 |

Tableau 14 : Principales données cristallographiques des complexes $\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})$

Les trois complexes sont isostructuraux. Ils cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Les paramètres de maille prennent des valeurs voisines de $a = 12.9\text{ Å}$, $b = 11.9\text{ Å}$, $c = 22.2\text{ Å}$ et $\beta = 105.4^\circ$. Ces paramètres varient légèrement d'un composé à l'autre, de manière directement

corrélée au rayon ionique de l'atome métallique : $r_{\text{Co}} < r_{\text{Fe}} < r_{\text{Cr}}$ et $(a, b, c)_{\text{Co}} < (a, b, c)_{\text{Fe}} < (a, b, c)_{\text{Cr}}$. Chaque composé cristallise sous la forme d'une unité $[\text{Cu-valpn-Tb}]^{3+}$ reliée à un complexe hexacyanométallate ($M = \text{Co}, \text{Cr}$ ou Fe) par un pont cyanure entre le métal cyané et le lanthanide. Sept molécules d'eau complètent la structure. Les complexes formés sont neutres, il n'y a donc pas de contre-ion dans la structure.

Les structures cristallographiques des trois complexes sont représentées ci-dessous (Figure 63).

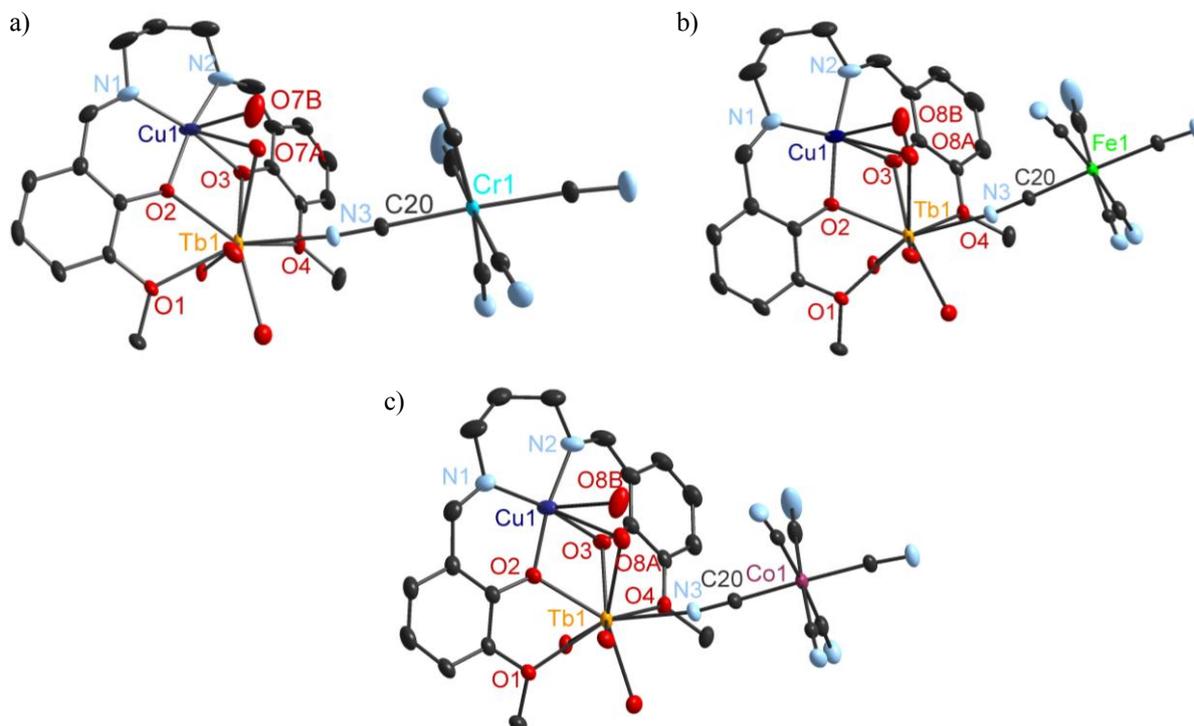


Figure 63 : Représentation des complexes a) $\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Tb})$; b) $\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})$; c) $\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})$ (probabilité d'ellipsoïdes 30 %)

Ces structures montrent que le fragment polycyanométallate se coordonne préférentiellement sur l'ion lanthanide. Le ligand *valpn* dévie légèrement de la planéité, ce qui semble être dû au mode de coordination du lanthanide. Dans ces complexes, l'ion terbium a une coordinence de neuf. Il est complexé au ligand par les quatre oxygène (méthoxy et phénoxo) et relié à l'hexacyanométallate via l'azote du pont cyanure. C'est cette dernière liaison qui semble déplacer la position de l'ion terbium légèrement au dessus du plan du ligand, provoquant sa légère distorsion. La sphère de coordination du lanthanide est complétée par quatre molécules de solvant (H_2O). L'ion cuivre est quant à lui pentacoordonné : il est complexé par l'environnement N_2O_2 du ligand et complète sa sphère de coordination par une molécule d'eau qu'il partage à 75 % avec l'ion terbium. Les 25 % restant sont occupés par une deuxième molécule d'eau située perpendiculairement au plan N_2O_2 du ligand.

Les principales distances interatomiques et angles des trois composés sont réunis dans les tableaux suivants (Tableau 15-Tableau 17).

| Cr(Cu-valpn-Tb) | | | |
|-------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Cr-C | 2.0509(0)-2.0754(0) | Cr-C-N pontant | 177.276(2) |
| C-N pontant | 1.1512(0) | Cr-C-N libres | 173.608(1)-176.136(1) |
| C-N libres | 1.1443(0)-1.1479(0) | C-Cr-C (trans) | 176.933(1)-178.374(1) |
| Tb-N3 | 2.4456(1) | C-Cr-C (cis) | 86.588(1)-92.161(1) |
| Tb-O (méthoxy) | 2.5680(0)-2.5702(0) | Tb-N3-C20 | 170.160(2) |
| Tb-O (phénoxo) | 2.3086(0)-2.3088(0) | Tb-O2-Cu | 105.826(1) |
| Tb-O7A | 2.7504(1) | Tb-O3-Cu | 105.194(1) |
| Tb-O (H ₂ O) | 2.3184(0)-2.3913(1) | Tb-O7A-Cu | 77.817(1) |
| Cu-O (phénoxo) | 1.9307(0)-1.9491(0) | O2-Cu-N1 | 92.899(1) |
| Cu-O7B (H ₂ O) | 2.5945(0) | O2-Cu-O3 | 79.342(1) |
| Cu-O7A (H ₂ O) | 2.6446(0) | N1-Cu-N2 | 97.415(1) |
| Cu-N1, Cu-N2 | 1.9551(0)-1.9633(0) | N2-Cu-O3 | 90.180(1) |
| Cu-N6 | 4.8670(36) | N1-Cu-O7B | 104.445(1) |
| Cr---Cr | 9.4942(7) | O2-Cu-O7B | 89.389(1) |
| Cu---Cu | 5.2412(9) | | |

Tableau 15 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé **Cr(Cu-valpn-Tb)**

| Fe(Cu-valpn-Tb) | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Fe-C | 1.9294(34)-1.9399(38) | Fe-C-N pontant | 178.413(251) |
| C-N pontant | 1.1525(38) | Fe-C-N libres | 174.384(288)-177.037(383) |
| C-N libres | 1.1448(40)-1.1569(45) | C-Fe-C (trans) | 175.515(139)-177.739(132) |
| Tb-N3 | 2.4455(27) | C-Fe-C (cis) | 86.305(114)-96.389(121) |
| Tb-O (méthoxy) | 2.5659(21)-2.5725(19) | Tb-N3-C20 | 168.878(237) |
| Tb-O (phénoxo) | 2.3130(23)-2.3141(21) | Tb-O2-Cu | 106.190(86) |
| Tb-O8A | 2.7482(37) | Tb-O3-Cu | 105.357(86) |
| Tb-O (H ₂ O) | 2.3381(18)-2.4002(24) | Tb-O8A-Cu | 77.508(114) |
| Cu-O (phénoxo) | 1.9295(20)-1.9528(23) | O2-Cu-N1 | 93.201(113) |
| Cu-O8B (H ₂ O) | 2.6429(127) | O2-Cu-O3 | 79.048(85) |
| Cu-O8A (H ₂ O) | 2.6830(45) | N1-Cu-N2 | 97.258(144) |
| Cu-N1, Cu-N2 | 1.9511(33)-1.9733(38) | N2-Cu-O3 | 90.408(114) |
| Cu-N6 | 4.8676(25) | N1-Cu-O8B | 105.139(305) |
| Fe---Fe | 9.6405(6) | O2-Cu-O8B | 91.113(279) |
| Cu---Cu | 5.0899(7) | | |

Tableau 16 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé **Fe(Cu-valpn-Tb)**

| Co(Cu-valpn-Tb) | | | |
|------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co-C | 1.8836(43)-1.9012(44) | Co-C-N pontant | 178.137(377) |
| C-N pontant | 1.1483(56) | Co-C-N libres | 174.412(406)-177.219(436) |
| C-N libres | 1.1415(67)-1.1503(2) | C-Co-C (trans) | 176.095(19)-177.849(231) |
| Tb-N3 | 2.4500(41) | C-Co-C (cis) | 87.592(186)-92.113(238) |
| Tb-O (méthoxy) | 2.5638(35)-2.5773(29) | Tb-N3-C20 | 167.922(352) |
| Tb-O (phénoxo) | 2.3146(38)-2.3161(33) | Tb-O2-Cu | 106.316(237) |
| Tb-O8A | 2.7189(54) | Tb-O3-Cu | 105.430(126) |
| Tb-O (H ₂ O) | 2.3473(28)-2.4047(35) | Tb-O8A-Cu | 77.334(166) |
| Cu-O (phénoxo) | 1.9263(32)-1.9507(35) | O2-Cu-N1 | 93.234(166) |
| Cu-O8B (H ₂ O) | 2.6730(223) | O2-Cu-O3 | 78.988(131) |
| Cu-O8A (H ₂ O) | 2.7160(61) | N1-Cu-N2 | 97.481(196) |
| Cu-N1, Cu-N2 | 1.9503(45)-1.9677(52) | N2-Cu-O3 | 90.286(162) |
| Cu-N6 | 4.8122(35) | N1-Cu-O8B | 106.339(525) |
| Co---Co | 9.2657(8) | O2-Cu-O8B | 90.941(471) |
| Cu---Cu | 5.0405(11) | | |

Tableau 17 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé Co(Cu-valpn-Tb)

Pour les trois complexes, les hexacyanométallates adoptent une géométrie octaédrique, avec des angles C-M-C (trans) proches de 180° et des angles C-M-C (cis) d'environ 90°. Au niveau des ligands cyanures, les distances M-C sont similaires et varient entre 1.8836 Å et 2.0754 Å. De même les distances C≡N varient entre 1.1415(67) Å et 1.1569(45) Å, que le cyanure soit pontant ou non. Comme pour les paramètres de maille, les distances évoluent en fonction du rayon ionique des ions métalliques : $d_{\text{Co-C}} < d_{\text{Fe-c}} < d_{\text{Cr-C}}$ et $r_{\text{Co}} < r_{\text{Fe}} < r_{\text{Cr}}$. Les angles M-C≡N sont très proches de la linéarité, avec des valeurs allant de 177.276° à 178.413°. De l'autre côté du pont cyanure l'angle Tb-N3-C20 est davantage coudé, avec des valeurs allant de 167.922° à 170.10°.

Les atomes de cuivre adoptent une géométrie proche de la pyramide à base carrée, déformée par la coordination de la molécule d'eau (en position apicale) partagée avec l'ion terbium. La base de la pyramide est formée par l'environnement N₂O₂ du ligand, avec des angles N1-Cu-N2, O2-Cu-N1 et O3-Cu-N2 proches de 90°. Le dernier angle O2-Cu-O3 est plus fermé (en moyenne de 79.126°) ce qui est sûrement dû à la proximité de l'ion terbium ainsi qu'au partage de la molécule d'eau.

Dans le cristal, les complexes forment un arrangement en chaînes de molécules dans le plan (a, b).

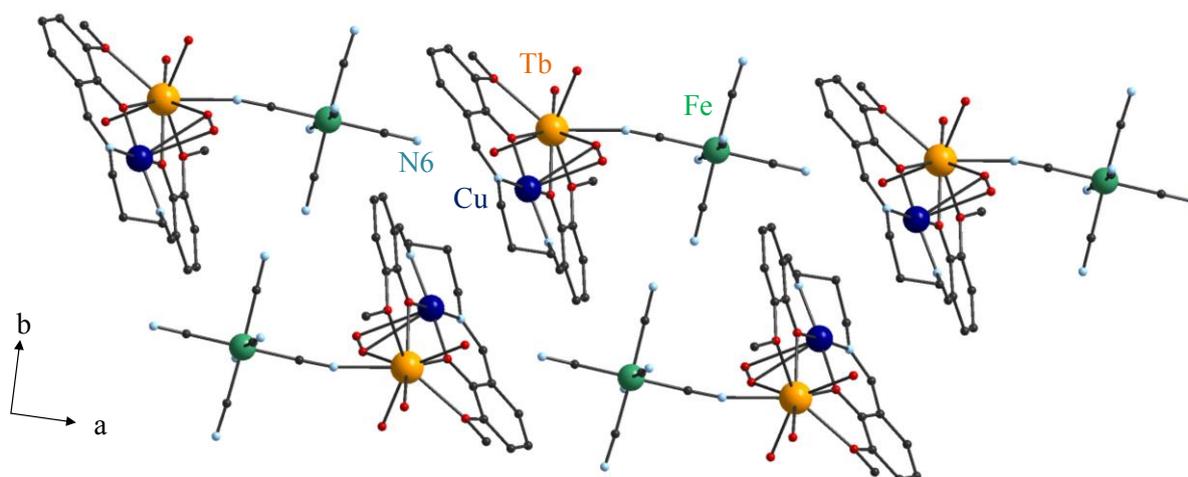


Figure 64 : Arrangement cristallin des complexes $Fe(Cu\text{-}valpn\text{-}Tb)$ dans le plan (a, b)

Les distances entre deux métaux de molécules adjacentes sont élevées (7.295 Å en moyenne). La seule exception est due à l'alignement des molécules et concerne la distance relevée entre l'atome de cuivre de la brique bimétallique et l'hexacyanométallate de la molécule suivante. La distance N6-Cu relevée est très courte pour les trois complexes (4.849 Å en moyenne), ce qui laisse la possibilité d'interactions intermoléculaires.

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des trois composés $M^{III}(Cu^{II}\text{-}valpn\text{-}Tb^{III})$ ($M = Co, Cr, Fe$) a été étudié par magnéto-métrie SQUID. Les résultats obtenus sont décrits ci-dessous.

a) Etude du composé $Cr^{III}(Cu\text{-}valpn\text{-}Tb)$

Les mesures magnétiques en champ continu concernant le complexe $Cr^{III}(Cu\text{-}valpn\text{-}Tb)$ sont représentées ci-dessous (Figure 65).

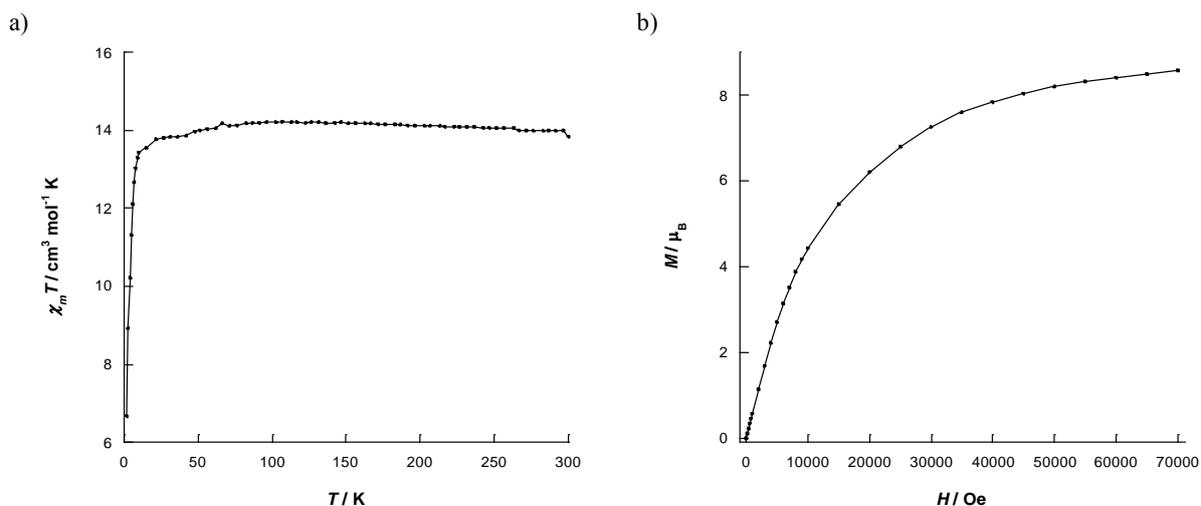


Figure 65 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour le composé $Cr(Cu\text{-}valpn\text{-}Tb)$
b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K. La valeur obtenue à haute température est de $13.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur attendue de $14.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) et Cr^{III} ($S = 3/2$, $g = 2.0$) isolés :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1) + g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1)]$$

Lorsque la température décroît en dessous de 13 K une chute du produit $\chi_m T$ est observée, probablement due à des interactions intermoléculaires. La valeur minimale obtenue est de $6.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.0 K.

La courbe de première aimantation montre une saturation obtenue à 70 kOe avec une valeur reportée de $8.57 \mu_B$. La présence de l'ion terbium rend difficile l'interprétation des courbes d'aimantation, cependant les valeurs obtenues sont en accord avec celles reportées dans la littérature²¹.

Des mesures de susceptibilités magnétiques en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées, en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe. La présence d'un champ continu relativement faible permet de ralentir le phénomène de relaxation par effet tunnel et par conséquent de décaler le maximum des courbes de susceptibilités magnétiques vers de plus hautes températures. Les résultats sont présentés sur la Figure 66.

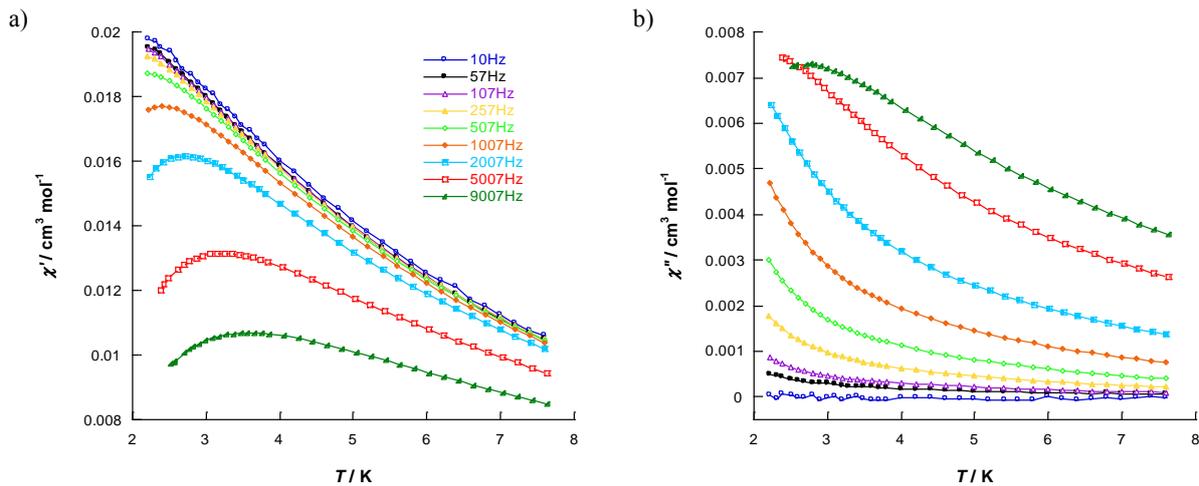


Figure 66 : Mesures AC pour le complexe **Cr(Cu-valpn-Tb)**
Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe

Les courbes de susceptibilité magnétique réelle et imaginaire enregistrées montrent une nette dépendance en température lors de l'application de différentes fréquences (entre 10 Hz et 9007 Hz) ce qui traduit un comportement de molécule-aimant. Cependant, malgré l'application d'un champ continu, aucun maximum n'est visible pour les courbes de susceptibilité imaginaire, ce qui ne permet pas d'obtenir les valeurs des paramètres U_{eff} et τ_0 pour ce composé.

b) Etude du composé $Fe^{III}(Cu-valpn-Tb)$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour le complexe $Fe^{III}(Cu-valpn-Tb)$ sont représentées sur la Figure 67.

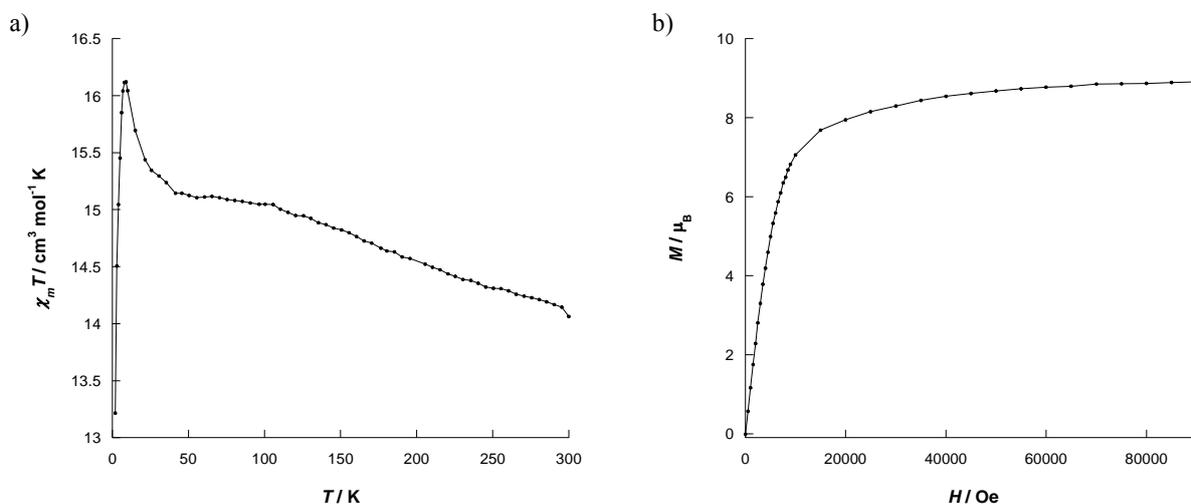


Figure 67 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $Fe(Cu-valpn-Tb)$
 b) Courbe de première aimantation à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $14.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, proche de celle attendue de $12.62 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions isolés Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.15$), Fe^{III}_{BS} ($S = 1/2$, $g = 2.0$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$):

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1) + g_{Fe}^2 S_{Fe}(S_{Fe}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente jusqu'à atteindre un palier à 50 K où la valeur relevée est de $15.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Le produit $\chi_m T$ augmente ensuite plus fortement pour atteindre une valeur maximale de $9.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 16.1 K. Une brusque décroissance est ensuite observée à très basse température pour atteindre la valeur minimale de $13.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K. Le dépeuplement des sous-niveaux Stark de l'ion Tb^{III} rend difficile l'interprétation de la nature de l'interaction magnétique à basse température. De plus, des interactions peuvent exister entre l'ion Fe^{III} et la brique $[Cu^{II}-Tb^{III}]$ ce qui complique l'interprétation des courbes.

La courbe de première aimantation montre une saturation obtenue à 90 kOe, avec une valeur reportée de $8.89 \mu_B$, comparable à celle du complexe précédent.

Comme précédemment, des mesures de susceptibilités magnétiques en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées, en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe (Figure 68).

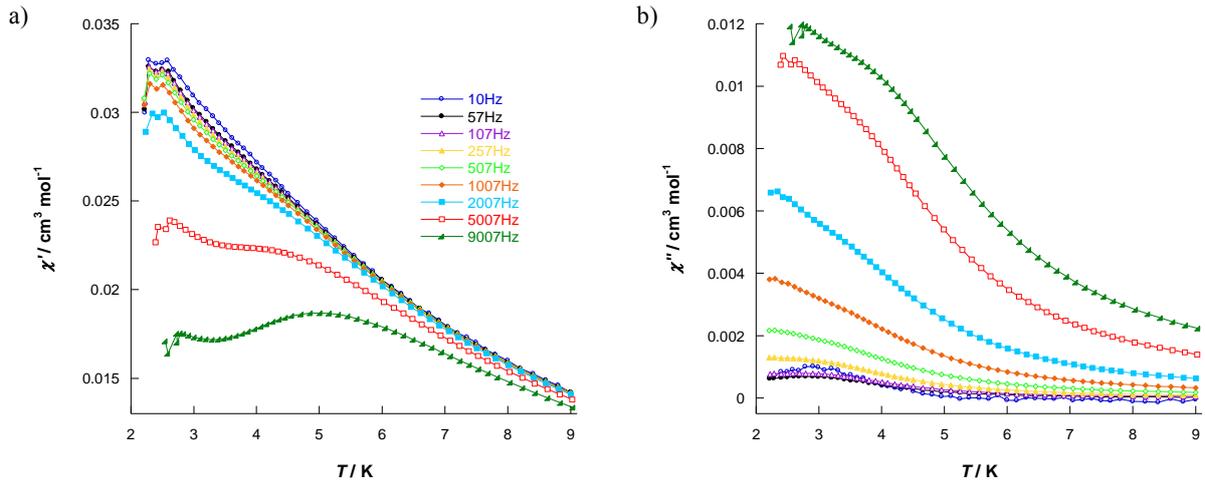


Figure 68 : Mesures AC pour le complexe **Fe(Cu-valpn-Tb)**
 Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe

Ces mesures montrent une dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée, ce qui traduit un comportement de molécule-aimant. Cependant, cette dépendance n'a pas permis de mettre en évidence des valeurs maximum de χ_m'' en fonction de la température, ce qui empêche une fois encore la détermination des paramètres τ_0 et U_{eff} pour ce composé. Le comportement de molécule-aimant semble donc n'intervenir qu'à très basse température.

c) Etude du composé $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cu-valpn-Tb})$

Les mesures magnétiques en champ continu pour le complexe $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cu-valpn-Tb})$ sont représentées sur la Figure 69.

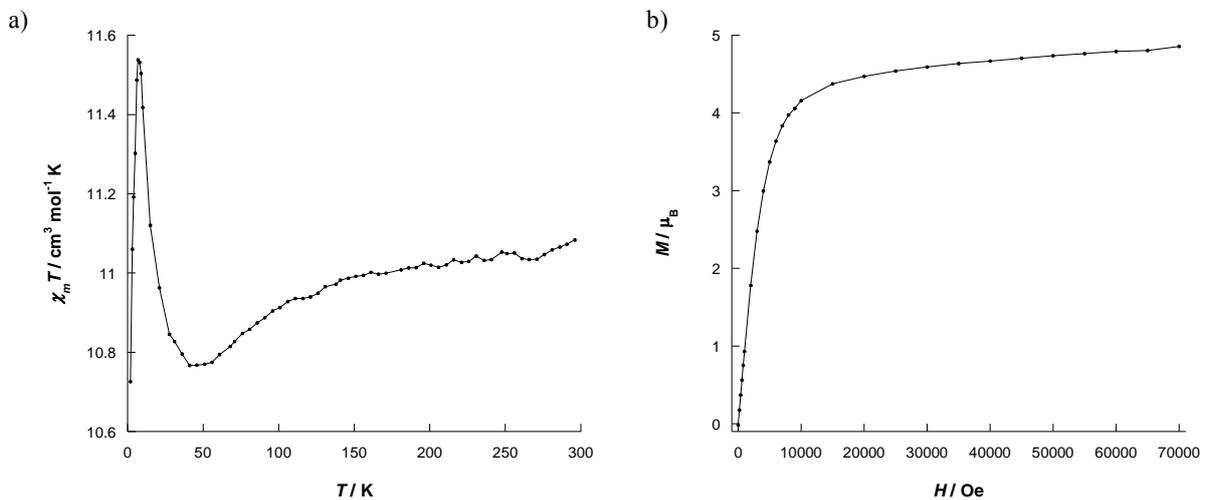


Figure 69 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour le composé **Co(Cu-valpn-Tb)**
 b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $11.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement inférieure à celle attendue de $12.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) isolés (le Co^{III} étant diamagnétique) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ diminue jusqu'à atteindre un minimum de $10.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 40.8 K . La courbe augmente ensuite fortement pour atteindre une valeur maximale de $11.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 7.1 K . Une brusque décroissance est ensuite observée à très basse température pour atteindre une valeur minimale de $10.73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K . Contrairement aux deux complexes précédents, la présence de l'ion Co^{III} diamagnétique permet d'obtenir ici une allure du produit $\chi_m T$ caractéristique de celle reportée dans la littérature pour les systèmes isolés $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Tb}^{\text{III}}]$ avec L un ligand de type base de Schiff¹¹. Cependant, la présence de l'ion Tb^{III} rend difficile toute analyse quantitative du couplage entre les deux ions métalliques^{22,23}. En effet, l'interaction entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} provoque une déviation non linéaire à la loi de Curie, mais le dépeuplement des sous-niveaux Stark de l'ion Tb^{III} amène également une déviation non linéaire en température qui complique l'analyse. Cependant, la décroissance observée en température est généralement imputée au dépeuplement des sous-niveaux Stark, alors que la remontée à basse température est attribuée à un couplage ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . Une manière d'évaluer l'interaction entre ces deux ions serait par exemple la comparaison avec un complexe analogue $\text{Co}(\text{Ni-valpn-Tb})$, mais celui-ci n'a pas pu être synthétisé.

La courbe de première aimantation montre une saturation à 70 kOe avec une valeur obtenue de $4.86 \mu_B$, encore une fois comparable à celle reportée dans la littérature²¹.

Des mesures de susceptibilités magnétiques en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées, en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe (Figure 70). Ces mesures montrent une dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée, ce qui traduit encore une fois un comportement de molécule-aimant.

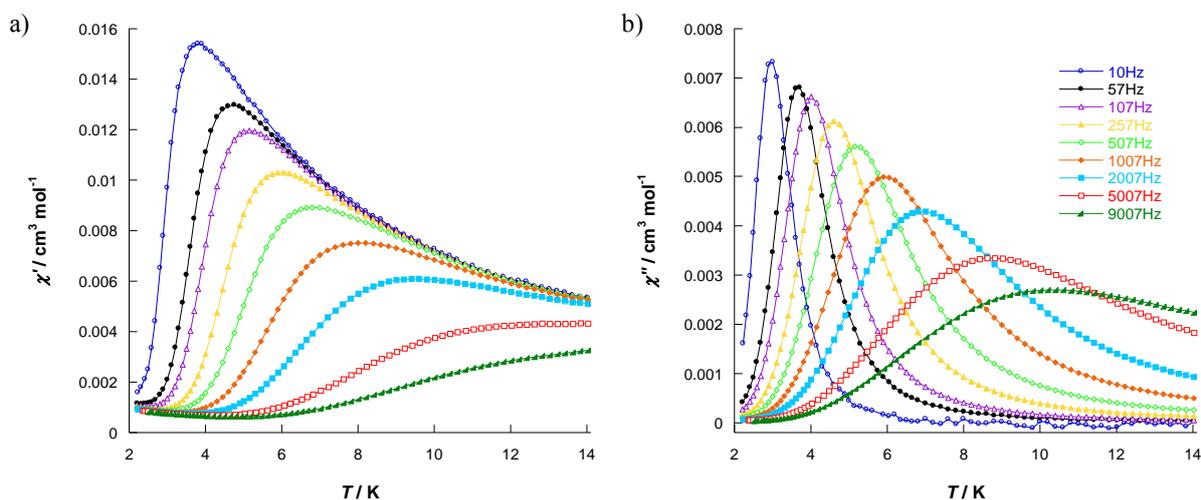


Figure 70 : Mesures AC pour le complexe $\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})$
Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe

Contrairement aux deux complexes précédents, les courbes de susceptibilité imaginaire en fonction de la température montrent très clairement la présence d'un maximum pour chaque fréquence appliquée. L'obtention de ces courbes permet d'obtenir les valeurs de la barrière d'activation U_{eff} ainsi que le temps de relaxation τ_0 du composé. La courbe représentant le logarithme du temps de relaxation

τ en fonction de $1/T$ montre que le système suit un modèle de relaxation thermiquement activé (loi d'Arrhénius) (Figure 71).

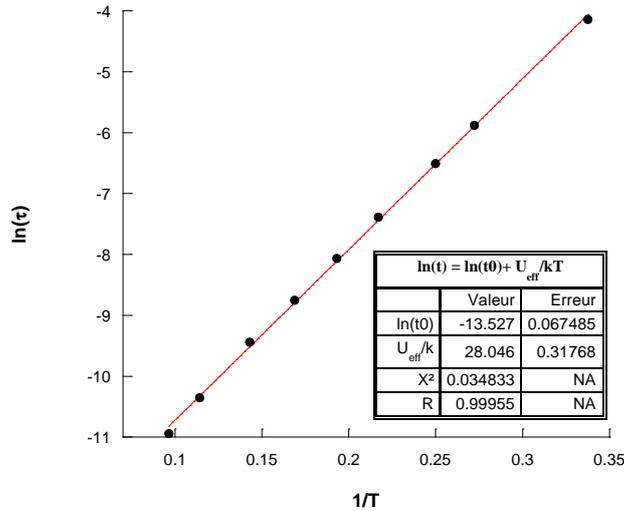


Figure 71 : Tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ et régression linéaire pour le composé $\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})$

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT$ permet d'obtenir les valeurs $U_{\text{eff}} = 19.49 \text{ cm}^{-1}$ (28.05 K) et $\tau_0 = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ s}$.

Bilan sur les complexes $\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})$

Trois nouveaux composés hétéro-tri-métalliques ont été obtenus, de formule $\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$). Pour les deux complexes au fer et au cobalt le produit $\chi_m T$ en fonction de la température montre une forte remontée à basse température, traduisant probablement une interaction ferromagnétique entre les ions cuivre et terbium. La synthèse de complexes équivalents au gadolinium permettrait d'étayer cette hypothèse. Les trois complexes montrent également des propriétés de molécule-aimant, les meilleures performances étant obtenues pour le complexe $\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})$ avec des valeurs de U_{eff} (19.49 cm^{-1} , 28.05 K) et τ_0 ($1.33 \cdot 10^{-6} \text{ s}$). Ces valeurs sont proches de celles reportées dans la littérature pour ce type de système^{10,11,24,25}, avec toutefois un temps de relaxation sensiblement plus long.

III. Chaîne de pentagones $\{\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$

A partir des mêmes précurseurs et en modifiant légèrement les conditions expérimentales précédentes, trois autres composés ont été obtenus sous forme de chaîne $\{\text{M}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ ($\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}$). Ces complexes ont déjà été reporté dans la littérature^{26,27} par le groupe de *M. Andruh* sous les formes analogues comportant l'ion Gd^{III} : $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Gd})\}_n$, $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Gd})\}_n$, $\{\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Gd})\}_n$. De plus, le composé $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ a également été obtenu par le même groupe²⁸. Le choix a été fait de présenter ici les deux composés nouveaux $[\text{Co}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2]_n$ et $[\text{Cr}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2]_n$ à titre de comparaison avec la famille de composés précédente.

1. Synthèse des complexes

Les complexes reportés dans la littérature sont obtenus dans l'eau sous forme de poudre microcristalline puis recristallisés par diffusion lente. La synthèse des complexes reportés ici se fait différemment, et de manière analogue aux composés trinucéaires présentés dans le paragraphe précédent. Seule la stœchiométrie des précurseurs est modifiée. Le cœur hexacyanométallate est solubilisé dans un mélange de solvant eau/acétonitrile avant d'être additionné à six équivalents du complexe $[\text{Cu-valpn-Tb}](\text{NO}_3)_3(\text{Me}_2\text{CO})$ dans le même solvant. Pour les trois complexes des cristaux sont obtenus quelques jours plus tard, sous la forme d'aiguilles vertes. Les rendements varient en fonction de la nature de l'hexacyanométallate (50 % pour $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 20-30 % pour $[\text{Co}(\text{CN})_6]$). En partant du complexe hexacyanochromate seulement 10 % de rendement est obtenu ce qui s'explique par la présence (minoritaire) de cristaux du complexe trinucéaire précédemment décrit.

Les résultats des analyses élémentaires pour la chaîne au cobalt sont regroupés dans le Tableau 18 :

| $[\text{Co}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{CuTbC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
|--|------|------|-------|-------|------|-------|
| | % Co | % Cu | % Tb | % C | % H | % N |
| Théorique | 6.52 | 7.03 | 17.58 | 33.22 | 3.79 | 12.39 |
| Expérimental | 1.27 | 7.46 | 18.12 | 28.05 | 3.07 | 9.92 |

Tableau 18 : Analyses élémentaires du composé $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$

2. Spectroscopie Infra-Rouge

L'allure générale des spectres Infra-Rouge des trois complexes est assez similaire, excepté dans la région des cyanures. Le spectre du complexe $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ est représenté en exemple sur la Figure 72.

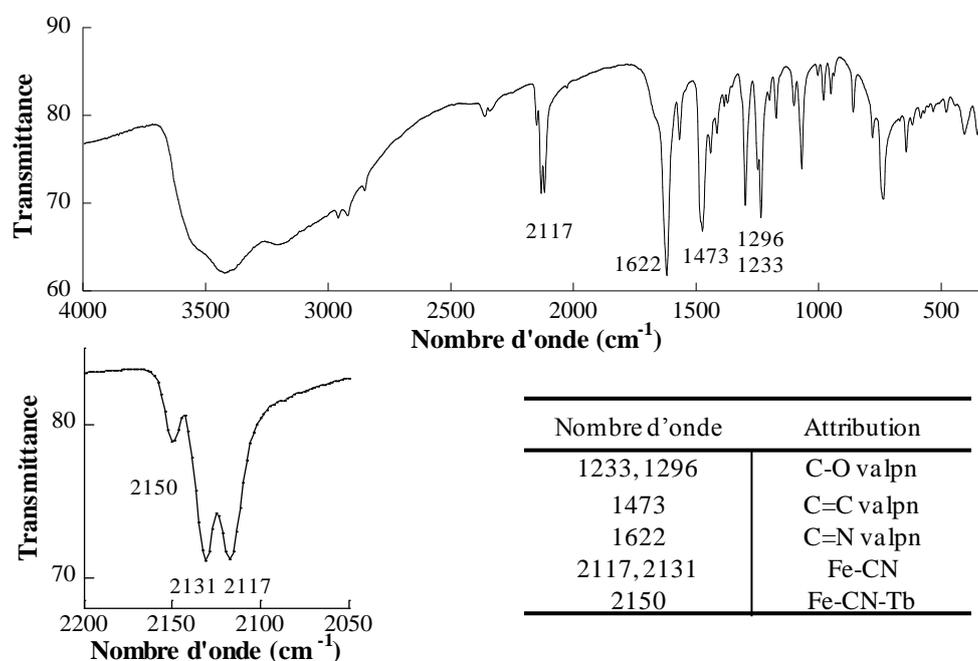


Figure 72 : Spectre Infra-Rouge du composé $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ et principales attributions

Les bandes de vibration correspondant aux fonctions imines du ligand *valpn* sont visibles pour les trois complexes à une valeur de 1622 cm^{-1} . Des modifications interviennent dans la région des ligands cyanures (Figure 73).

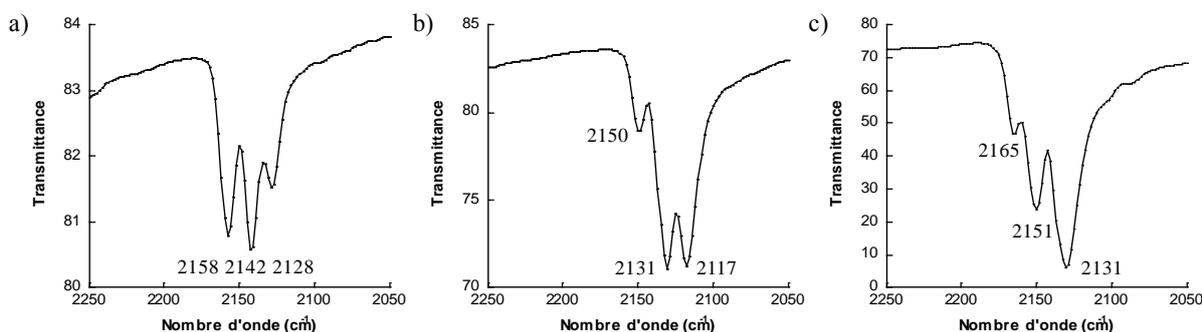


Figure 73 : Comparaison des spectres Infra-Rouge des trois complexes dans la région des cyanures
a) $\{\text{Cr}(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})\}_n$; b) $\{\text{Fe}(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})\}_n$; c) $\{\text{Co}(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})\}_n$

Le complexe $\{\text{Fe}_2(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})_2\}_n$ montre des vibrations correspondant aux bandes cyanures semblables à son analogue trinuéculaire, avec la présence de deux bandes d'intensité proche à 2117 cm^{-1} et 2131 cm^{-1} , celle à 2117 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibration du précurseur de fer. De la même manière, les bandes cyanures du complexe de chrome ont des nombres d'onde semblables au complexe trinuéculaire, avec en particulier une bande à 2128 cm^{-1} correspondant au précurseur de chrome et donc attribuée aux cyanures libres. Le spectre enregistré pour le composé $\{\text{Co}(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})\}_n$ est en revanche différent du composé trinuéculaire. L'intensité de la bande cyanure située à 2131 cm^{-1} devient plus importante et la bande s'élargit. De plus, la bande à 2151 cm^{-1} est de plus faible intensité et est décalée, puisqu'elle était située à 2142 cm^{-1} pour le complexe trinuéculaire.

Il est à noter que pour les trois complexes l'intensité des bandes cyanures est plus faible que pour les composés trinuéclaires, ce qui suppose un changement de symétrie au niveau des hexacyanométallates. Les bandes de vibration situées entre 300 cm^{-1} et 500 cm^{-1} devraient pouvoir mettre en évidence des différences au niveau des liaisons $\text{M-C}(\equiv\text{N})$, mais aucune n'a pu être notée.

Le Tableau 19 compare des valeurs des bandes cyanures pour les trois complexes (Tableau 19).

| Composé | $\nu_{\text{M-CN-Tb}}$ | $\nu_{\text{M-CN}}$ |
|---------|------------------------|---------------------|
| CrCuTb | 2158 | 2142, 2128 |
| FeCuTb | 2150 | 2131, 2117 |
| CoCuTb | 2165 | 2131, 2151 |

Tableau 19 : Bandes de vibration des ligands cyanures pour les complexes $\{\text{M}(\text{Cu-}valpn\text{-Tb})\}_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)

De la même manière que pour les complexes trinuéclaires décrits plus haut, l'absence de bande correspondant aux vibrations des ions nitrate suggèrent la formation d'une espèce neutre. La similitude des nouveaux spectres enregistrés avec les espèces trinuéclaires précédemment décrites laisse supposer l'obtention d'un composé comprenant la même proportion de brique dinuéculaire $[\text{Cu-}valpn\text{-Tb}]$ et de précurseurs cyanés. Cependant la trop grande similitude des spectres ne permet pas d'obtenir beaucoup d'informations sur la nucléarité de l'espèce formée.

3. Structure cristallographique

Les composés $\{M(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ ($M = \text{Co, Cr, Fe}$) ont été obtenus sous forme de cristaux homogènes, de morphologie très différente (aiguilles) des complexes précédents (plaquettes larges), ce qui permet de s'assurer de leur obtention sélective. Les complexes obtenus peuvent être considérés comme des multiples de l'assemblage trimétallique présenté dans le précédent paragraphe. De ce fait, ils présentent peu de différences par analyse élémentaire ou sur leurs spectres Infra-Rouge. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 20.

| $[M(\text{CN})_5\{\mu\text{-CN}\}\text{TbCuC}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | | | |
|--|---------------------|----------------|---------------------|
| Composé | CoCuTb | CrCuTb | FeCuTb |
| Masse molaire (g/mol) | 903.99 | 897.05 | 900.90 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | $P2_1 2_1 2_1$ (19) | - | $P2_1 2_1 2_1$ (19) |
| a (Å) | 12.9082(3) | 13.250(8) | 13.017(4) |
| b (Å) | 14.9710(4) | 15.111(9) | 15.050(4) |
| c (Å) | 16.9463(4) | 17.044(10) | 17.051(4) |
| α (°) = β (°) = γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| Volume (Å ³) | 3274.85(14) | 3413(7) | 3340(2) |
| Nb réflexions | 49038 | | |
| θ_{max} | 30.57 | | |
| R_{int} | 0.0216 | | |
| R1 (all data) | 0.0166 | | |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.0333 | | |

Tableau 20 : Principales données cristallographiques des trois complexes $\{M(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ ($M = \text{Cr, Fe, Co}$)

Les complexes cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique $P 2_1 2_1 2_1$. Les paramètres de maille sont identiques pour les trois composés, avec des valeurs de l'ordre de $a = 13.06$ Å, $b = 15.04$ Å et $c = 17.013$ Å. Comme signalé précédemment, le composé à base de fer est décrit dans la littérature par le groupe de *M. Andruh*²⁸ et les paramètres de maille correspondants sont retrouvés ici (la structure n'a pas été résolue ici). Pour l'analogue au chrome, seule la maille du cristal a été établie. Enfin la structure cristallographique du complexe de cobalt a été résolue.

La structure est constituée d'une chaîne de pentagones formée de cinq métaux reliés par des ponts cyanures. Le composé ne présente qu'un seul type de complexe hexacyanocobaltate et une seule entité bimétallique $[\text{Cu-valpn-Tb}]^{3+}$. Chaque atome Co1 forme trois liaisons : deux avec l'ion terbium et une avec l'atome de cuivre. L'atome de cuivre est donc pentacoordonné, il adopte une géométrie pyramide à base carrée dont la base est formée par l'environnement N_2O_2 du ligand. La sphère de coordination de l'ion terbium comporte ainsi sept atomes d'oxygène et deux azote provenant des ponts cyanures.

La structure cristallographique de la chaîne $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ est représentée sur la Figure 74.

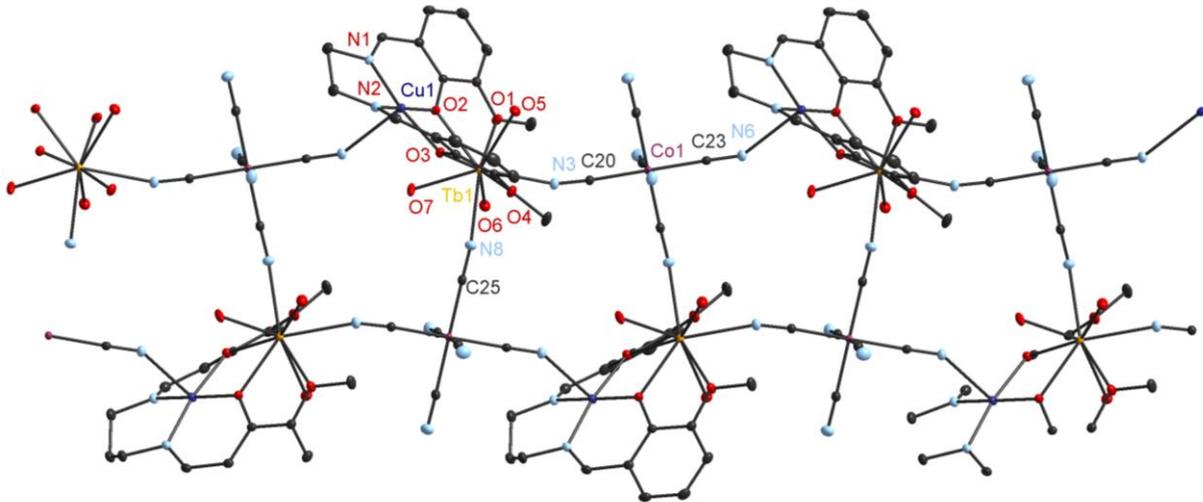


Figure 74 : Structure cristallographique de la chaîne $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ (probabilité d'ellipsoïde 30 %)

L'arrangement en chaîne de pentagone déforme fortement le ligand : l'ion terbium est déplacé hors du plan N_2O_2 du ligand et la coordination de l'atome de cuivre distord son environnement dans le sens contraire (Figure 75).

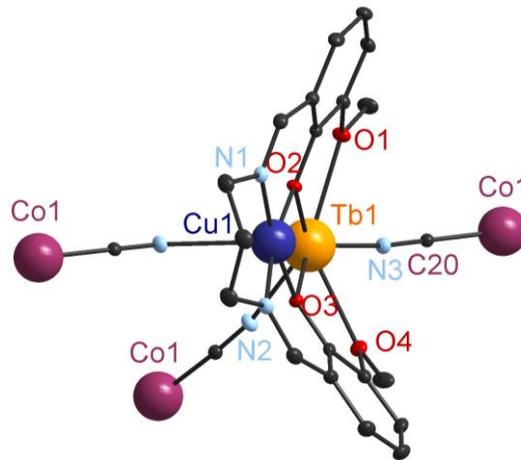


Figure 75 : Distorsion du ligand de la brique bimétallique dans le cristal

Les principales distances interatomiques et angles du composé sont réunis dans le Tableau 21.

| Co(Cu-valpn-Tb) | | | |
|------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co-C | 1.8865(19)-1.9025(16) | Co-C-N pontant | 175.132(131)-178.428(143) |
| C-N pontant | 1.1482(19)-1.1515(21) | Co-C-N libres | 175.274(176)-177.750(179) |
| C-N libres | 1.1458(25)-1.1513(24) | C-Co-C (trans) | 176.696(81)-179.645(64) |
| Tb-N | 2.4770(13)-2.5023(17) | C-Co-C (cis) | 86.021(79)-94.192(76) |
| Tb-O (méthoxy) | 2.5428(14)-2.5653(14) | Tb-N3-C20 | 162.916(117) |
| Tb-O (phénoxo) | 2.3686(1)-2.5428(14) | Tb-N8-C25 | 169.938(149) |
| Tb-O (H ₂ O) | 2.3951(12)-2.4625(14) | Tb-O2-Cu | 106.957(53) |
| Cu-O (phénoxo) | 1.9636(1)-1.9845(12) | Tb-O3-Cu | 105.451(53) |
| Cu-N6 | 2.5198(16) | O2-Cu-N1 | 91.939(57) |
| Cu-N1, Cu-N2 | 1.9762(15)-1.9785(15) | O2-Cu-O3 | 80.348(5) |
| Tb---Tb | 8.4308(2) | N1-Cu-N2 | 95.361(63) |
| Co---Co | 8.4323(3) | N2-Cu-O3 | 91.577(57) |
| Cu---Tb | 8.3237(3) | Cu-N6-C3 | 142.626(127) |
| Cu---Tb interchaîne | 8.6971(3) | | |

Tableau 21 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé $\{Co(Cu-valpn-Tb)\}_n$

Comme pour le complexe trinuéculaire précédent, le complexe hexacyanocobaltate adopte une géométrie octaédrique. Les angles C-M-C (trans) sont proches de 180° et des angles C-M-C (cis) sont d'environ 90°. Les distances Co-C varient entre 1.8865(19) Å et 1.9025(16) Å, et les distances (Co)-C≡N entre 1.1458(25) Å et 1.1515(21) Å. Les angles Co-C≡N sont quasi linéaires et valent entre 175.132(131)° et 178.428(143)°. Du côté de l'atome de terbium les angles sont beaucoup plus couvés avec des valeurs mesurées de 162.916(117)° et 169.938(147)°.

L'angle correspondant à la liaison cyanure avec l'atome de cuivre est encore plus distordu avec une valeur mesurée de 142.626(127)°. La distance entre l'atome de cuivre et l'azote du pont cyanure Cu-N6 est de 2.5198(16) Å. Cette valeur est inférieure à la valeur limite de semi-coordination de 2.78 Å pour une distance Cu-N²⁹ et correspond donc bien à une coordination avec l'hexacyanométallate. L'atome de cuivre est ainsi pentacoordonné. Au niveau du ligand *valpn* les angles relevés pour O2-Cu-N1, N1-Cu-N2 et O3-Cu-N2 sont proches de 90°. En revanche le dernier angle O2-Cu-O3 est plus couvé (80.348(5)°) ce qui peut être dû à la proximité de l'ion terbium dont la position est désaxée par rapport au plan du ligand.

Au sein d'un pentagone les distances intermétalliques sont en moyenne de 8.40 Å. Dans le cristal, les chaînes hétéro-tri-métalliques sont séparées les unes des autres, et la plus courte distance relevée entre chaînes intervient entre l'atome de cuivre et un ion terbium et vaut 8.6971(3) Å.

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des trois chaînes de pentagones $\{M(Cu-valpn-Tb)\}_n$ (M = Cr, Fe, Co) a été étudié par magnéto-métrie SQUID.

a) Etude du composé $\{Cr(Cu-valpn-Tb)\}_n$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour la chaîne $\{Cr(Cu-valpn-Tb)\}_n$ sont représentées ci-dessous (Figure 76).

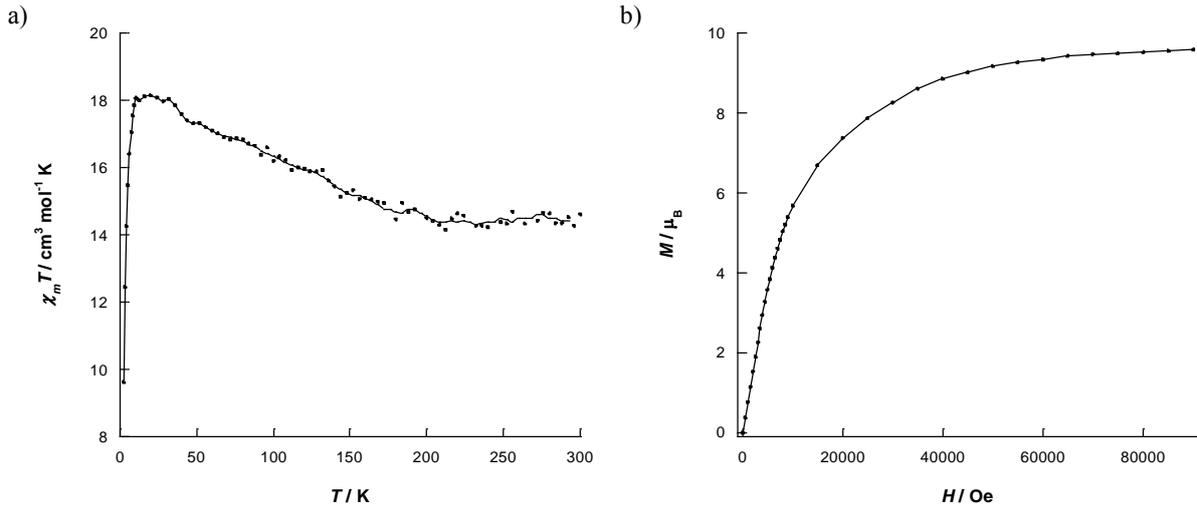


Figure 76 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $\{Cr(Cu-valpn-Tb)\}_n$
 b) Courbe de première aimantation à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $14.42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur attendue de $14.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), Cr^{III} ($S = 3/2$, $g = 2$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1) + g_{\text{Cr}}^2 S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}}+1)]$$

En descendant en température le produit $\chi_m T$ augmente graduellement pour atteindre la valeur maximale de $18.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 15 K. Une forte baisse à très faible température est ensuite observée, avec une valeur minimale relevée de $9.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.5 K.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $9.59 \mu_B$ à 90 kOe proche de la saturation.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ont été réalisées, en présence d'un champ continu résiduel de 1600 Oe. Les mesures sont présentées ci-dessous (Figure 77).

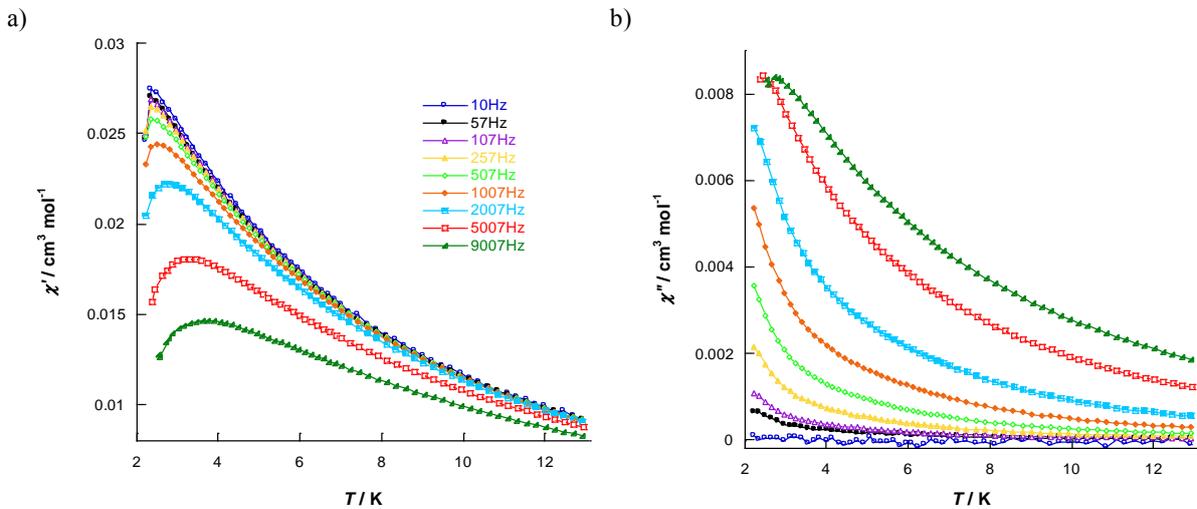


Figure 77 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $\{Cr(Cu-valpn-Tb)\}_n$

Les courbes de susceptibilité magnétique réelle et imaginaire montrent une nette dépendance en température lors de l'application de différentes fréquences, traduisant un comportement de chaîne-aimant pour le complexe. Comme pour le complexe trinuécléaire analogue, l'absence de maximum des courbes de susceptibilité magnétique imaginaire rend impossible l'extraction des paramètres U_{eff} et τ_0 .

b) Etude du composé $\{Fe(Cu-valpn-Tb)\}_n$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour la chaîne $\{Fe(Cu-valpn-Tb)\}_n$ sont représentées sur la Figure 78. Les résultats présentés sont identiques à ceux déjà reportés pour ce composé²⁸.

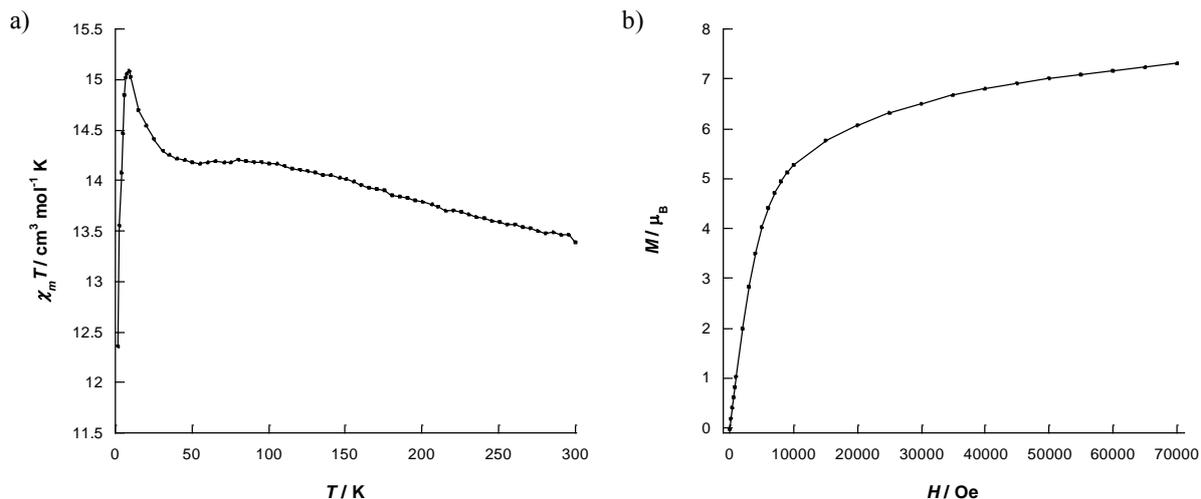


Figure 78 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $\{Fe(Cu-valpn-Tb)\}_n$
 b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $13.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement supérieure celle attendue de $12.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), Fe^{III} ($S = 1/2$, $g = 2$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1) + g_{Fe}^2 S_{Fe}(S_{Fe}+1)]$$

Lorsque la température baisse le produit $\chi_m T$ augmente régulièrement avant d'atteindre un plateau vers 50 K avec une valeur de $14.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. La courbe augmente ensuite plus fortement pour atteindre un maximum de $15.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 8.9 K. A très basse température le produit $\chi_m T$ décroît ensuite fortement pour atteindre la valeur minimale de $2.01 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $7.31 \mu_B$ à 70 kOe, proche de la saturation.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ont été réalisées, en présence d'un champ continu résiduel de 1600 Oe (Figure 79).

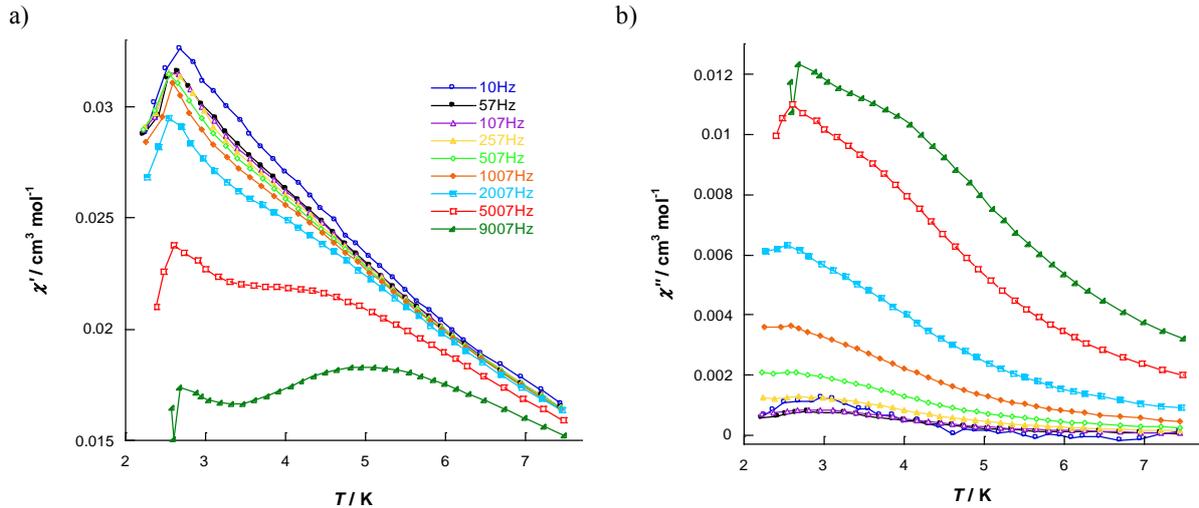


Figure 79 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$

Comme pour le complexe précédent, les courbes de susceptibilité magnétique réelle et imaginaire obtenues ne sont pas superposables, sans qu'il soit possible d'extraire les valeurs des paramètres U_{eff} et τ_0 . Cependant, ce composé étant décrit dans la littérature, le comportement de chaîne-aimant a déjà été démontré²⁸ pour ce complexe par l'ouverture d'un cycle d'hystérèse à très basse température ($T = 0.04 \text{ K} - 0.50 \text{ K}$).

c) Etude du composé $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour la chaîne $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ sont représentées sur la Figure 80.

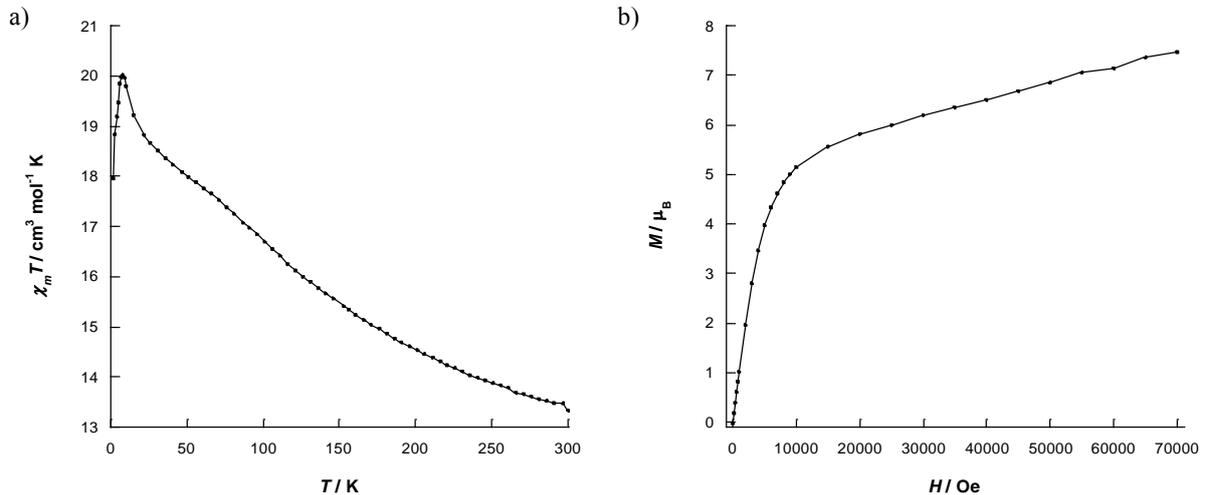


Figure 80 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour le composé $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$
 b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $13.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec celle attendue de $12.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$), le Co^{III} étant diamagnétique :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1)]$$

Lorsque la température baisse le produit $\chi_m T$ augmente régulièrement, forme un léger épaulement autour de 90 K et atteint un maximum de $20.04 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 8.3 K. Le produit $\chi_m T$ décroît ensuite fortement pour atteindre une valeur minimale de $17.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 1.8 K. L'augmentation graduelle du produit $\chi_m T$ lors de la descente en température suggère l'existence d'un couplage ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . Cependant, la dépopulation des sous-niveaux Stark rend difficile l'interprétation des courbes et notamment leur simulation.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $7.47 \mu_B$ à 70 kOe sans atteindre de saturation.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ont été réalisées pour ce complexe, avec et sans présence d'un champ continu résiduel de 1600 Oe (Figure 79).

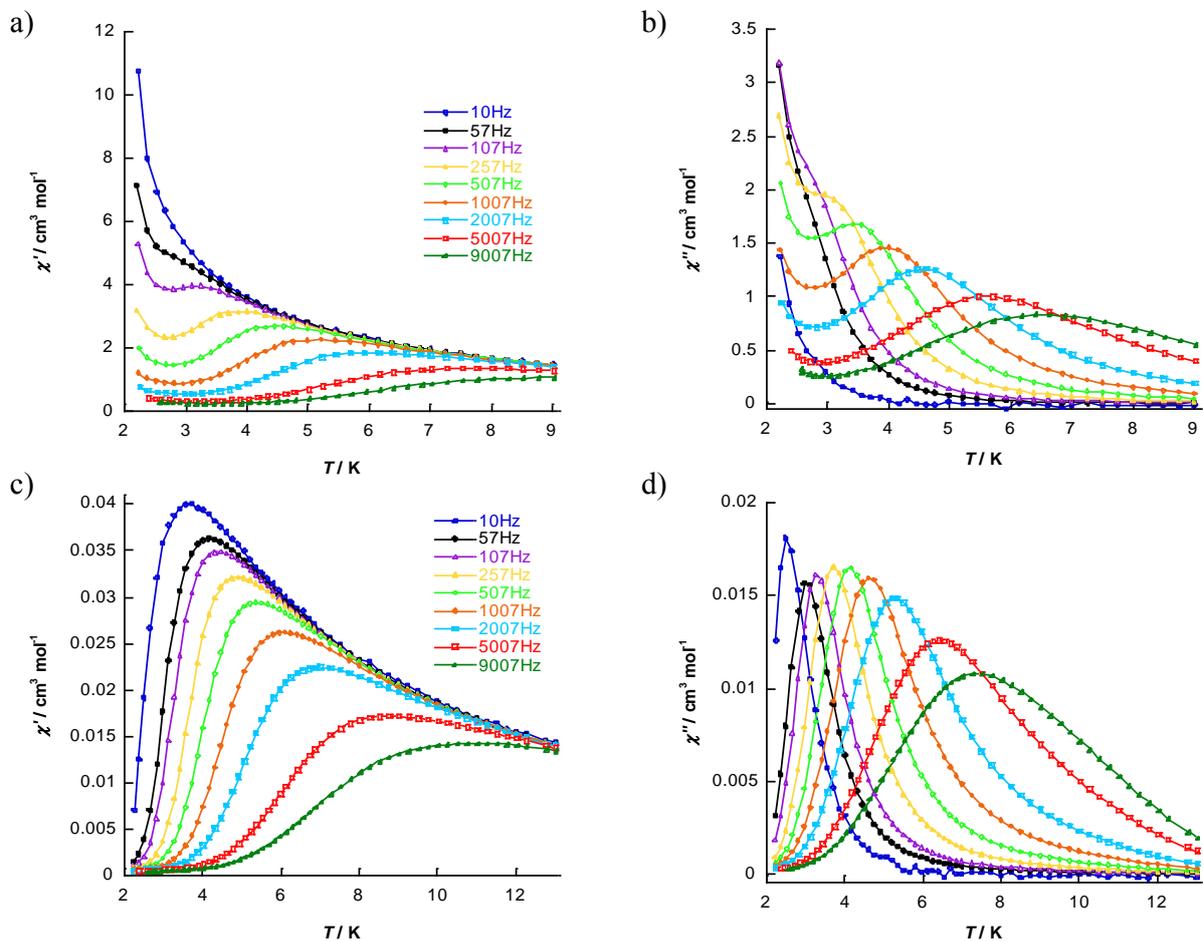


Figure 81 : Susceptibilité réelle χ'_m (a) et imaginaire χ''_m (b) en fonction de la température à champ nul
 Susceptibilité réelle χ'_m (c) et imaginaire χ''_m (d) en fonction de la température à 1600 Oe

Les courbes obtenues montrent encore une fois une dépendance des courbes de susceptibilités magnétiques en température. Le comportement de chaîne-aimant est ainsi visible pour les deux séries de courbes, en présence et en absence d'un faible champ résiduel. Les courbes de susceptibilité magnétique imaginaire montrent un maximum pour toutes les fréquences appliquées (à 1600 Oe), et presque toutes à champ nul. Il est ainsi possible d'extraire les valeurs de la barrière d'activation U_{eff} et

du temps de relaxation τ_0 du composé. La courbe du logarithme de τ en fonction de l'inverse de la température montre que le système suit une relaxation thermiquement activée (loi d'Arrhénius) (Figure 82).

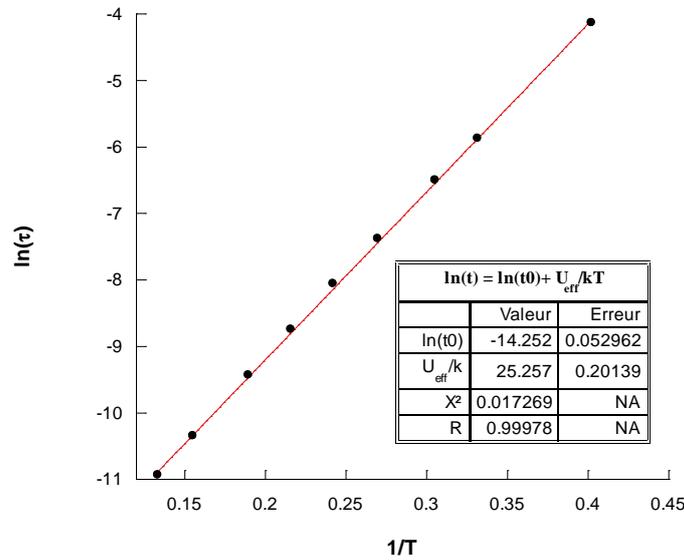


Figure 82 : Loi d'Arrhénius pour le complexe $\{Co(Cu-valpn-Tb)\}_n$ (pour les valeurs obtenues sous $H = 1600$ Oe)

Le tracé de la courbe $ln(\tau) = ln(\tau_0) + U_{eff}/kT$ donne accès aux valeurs $U_{eff} = 17.55$ cm⁻¹ (25.26 K) et $\tau_0 = 6.46 \cdot 10^{-7}$ s. Le même tracé peut être réalisé à partir des courbes de susceptibilité magnétique imaginaire χ''_m effectuées à champ nul ; les données obtenues sont sensiblement identiques (bien que légèrement moins précises).

Bilan sur les chaînes $\{M(Cu-valpn-Tb)\}_n$ et comparaison avec la littérature

A partir des mêmes précurseurs qu'au paragraphe précédent et en modifiant les conditions de synthèse, deux nouveaux complexes $\{M(Cu-valpn-Tb)\}_n$ ($M = Cr, Co$) sont obtenus. Ces composés cristallisent en chaîne de pentagones, et montrent un comportement de chaîne-aimant dont les paramètres U_{eff} (17.55 cm⁻¹, 25.26 K) et τ_0 ($6.46 \cdot 10^{-7}$ s) du complexe au cobalt sont similaires à ceux obtenus dans la littérature pour des systèmes comparables. Il a été vu plus haut que les trois chaînes présentées ci-dessus ont des analogues décrits dans la littérature formés à partir de l'ion gadolinium^{26,27}, et obtenus par le groupe de *M. Andruh*. D'autre part le composé comportant les ions fer et terbium est également décrit²⁸. L'analyse des propriétés magnétiques de ces complexes permet d'amener un éclairage sur les comportements magnétiques des nouveaux composés.

Lorsque l'ion gadolinium est utilisé dans la brique bimétallique 3d-4f il est connu que le couple Cu^{II}-Gd^{III} interagit de manière ferromagnétique résultant en un spin total $S = 4$ (cf *Paragraphe I.2*). C'est le comportement qui est observé pour le complexe $\{Co-Cu-Gd\}$ reporté dans la littérature où l'ion gadolinium est coordonné à un atome de Co^{III} diamagnétique. Lorsque l'atome de Co^{III} est remplacé par un ion Fe^{III} les auteurs observent un très faible couplage antiferromagnétique ($J < 1$ cm⁻¹) entre l'atome de Fe^{III} ($S = 1/2$) et la brique bimétallique Cu-Gd ($S = 4$). L'utilisation de l'ion Cr^{III} ($S = 3/2$) montre que le couplage antiferromagnétique est cette fois plus important, et peut même prendre le pas sur l'interaction ferromagnétique Cu-Gd. Enfin, il a été montré²⁸ que le complexe $\{Fe-$

Cu-Tb} montre un comportement de chaîne-aimant caractérisé par l'ouverture d'un cycle d'hystérèse à basse température ($T < 1$ K).

En ce qui concerne les complexes $\{\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ et $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ décrits dans ce chapitre, la présence de l'ion terbium complique les interprétations magnétiques. Cependant, les mesures magnétiques semblent mettre en évidence l'interaction ferromagnétique entre l'ion cuivre et l'atome de terbium. Le complexe de chrome montre un comportement de chaîne-aimant à très basse température, comparable au complexe de fer déjà décrit. Mais de manière intéressante, le complexe de cobalt met en évidence des propriétés bien supérieures. La présence de l'ion Co^{III} semble permettre d'isoler les paires de molécules-aimants Cu-Tb les unes des autres par des centres diamagnétiques et d'améliorer ainsi les propriétés de chaîne-aimant des complexes.

Cependant, les propriétés magnétiques des trois chaînes $\{\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$, $\{\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ et $\{\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})\}_n$ sont peu différentes de celles obtenues pour les complexes trinuécléaires décrits dans le premier paragraphe. Il semble donc que la stratégie qui vise à associer des molécules-aimants entre elles pour former des chaînes-aimants ne permette pas forcément d'en améliorer les propriétés mais que le facteur déterminant réside plutôt dans le contrôle des interactions intermoléculaires. De plus, l'orientation des paires Cu-Tb dans le cristal est différente de celle des complexes trinuécléaires, ce qui a probablement un impact sur les propriétés magnétiques de l'assemblage.

IV. Complexes hexanucléaires $[\text{M}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$

Une dernière série de trois complexes a été synthétisée en utilisant la brique bimétallique $[\text{Cu-valen-Tb}]^{3+}$ additionnée aux mêmes cœurs hexacyanométallates que précédemment $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$. Les complexes obtenus sont isostructuraux et seront donc décrits simultanément.

1. Synthèse des complexes

Comme pour les complexes précédents, la synthèse employée est relativement simple. Pour chaque complexe, le cœur hexacyanométallate est solubilisé dans un mélange de solvants eau/acétonitrile, puis additionné à deux équivalents du précurseur $[\text{Cu-valen-Tb}](\text{NO}_3)_3(\text{Me}_2\text{CO})$ dans le même solvant. Pour les trois complexes des cristaux sont obtenus deux jours plus tard, sous la forme d'aiguilles rouges (rendement ~ 50 %).

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 22 :

| | | $[\text{M}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{CuTbC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\}]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
|--------|--------------|---|------|-------|-------|------|-------|
| | | % M | % Cu | % Tb | % C | % H | % N |
| CrCuTb | Théorique | 5.89 | 7.20 | 18.00 | 32.60 | 3.65 | 12.70 |
| | Expérimental | 5.75 | 7.12 | 17.60 | 37.92 | 3.97 | 10.75 |
| FeCuTb | Théorique | 6.30 | 7.17 | 17.92 | 32.50 | 3.64 | 12.64 |
| | Expérimental | 6.15 | 7.33 | 17.69 | 31.83 | 3.65 | 12.20 |
| CoCuTb | Théorique | 6.60 | 7.14 | 17.86 | 32.40 | 3.62 | 12.60 |
| | Expérimental | 5.92 | 6.79 | 17.42 | 31.94 | 3.75 | 12.22 |

Tableau 22 : Analyses élémentaires des composés $[\text{M}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge sont similaires pour les trois complexes, ce qui suggère l'obtention d'espèces semblables. Le spectre du complexe $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$ est représenté sur la Figure 83.

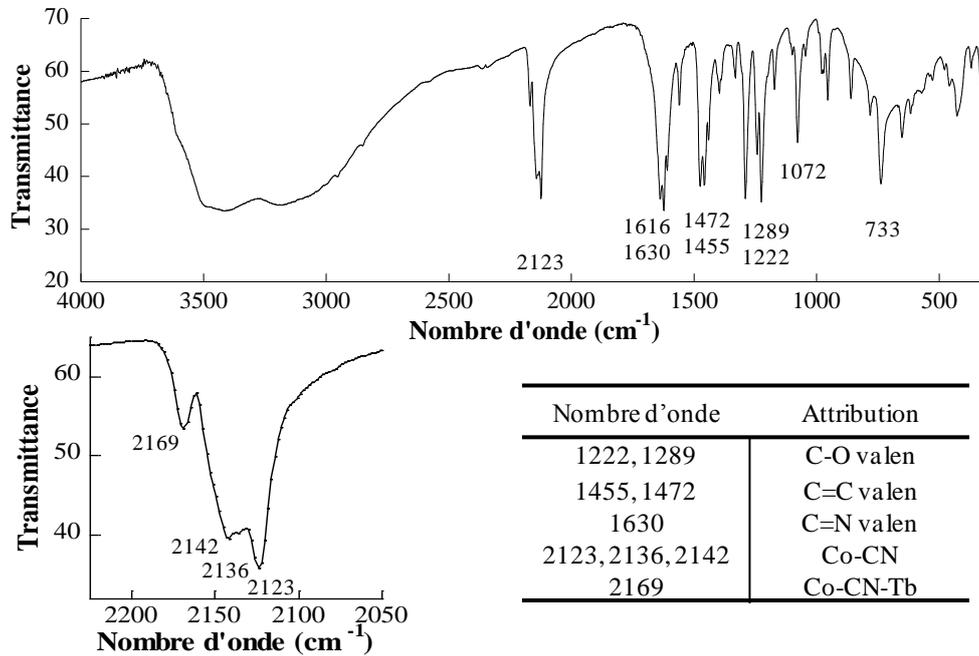


Figure 83 : Spectre Infra-Rouge du composé $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$ et principales attributions

Les bandes de vibration correspondant aux fonctions imines des ligands *valen* sont visibles pour les trois complexes et ont des valeurs allant de 1620 cm^{-1} à 1630 cm^{-1} . L'absence de bande correspondant aux vibrations des ions nitrate suggère la formation d'une espèce neutre. Comme pour les complexes trinocléaires décrits plus haut, l'intensité des bandes cyanures est identique à celles du ligand *valen*, suggérant encore une fois une proportion équivalente de brique bimétallique par rapport aux hexacyanométallates. Dans la région des cyanures, des différences sont observées pour les trois complexes (Figure 84).

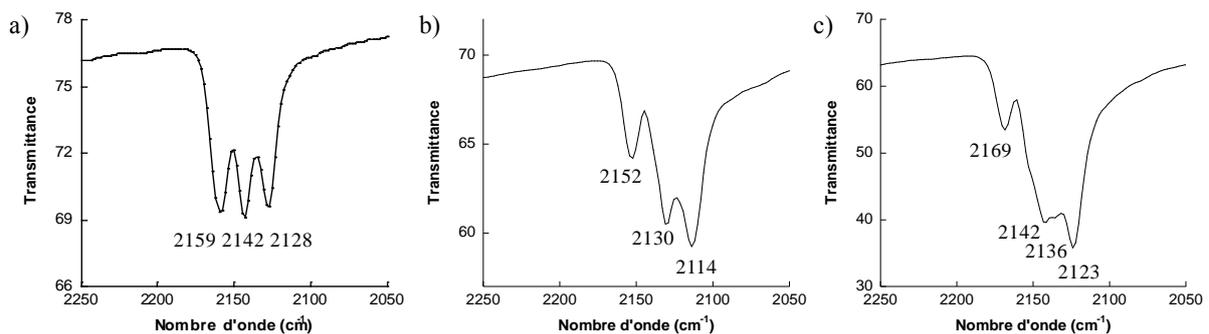


Figure 84 : Comparaison des spectres Infra-Rouge des trois complexes dans la région des cyanures
 a) $[\text{Cr}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$; b) $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$; c) $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$

Un tableau comparatif des valeurs des bandes cyanures est donné pour les trois complexes (Tableau 23).

| Composé | $\nu_{M-CN-Tb}$ | ν_{M-CN} |
|---------|-----------------|------------------|
| CrCuTb | 2159 | 2142, 2128 |
| FeCuTb | 2152 | 2130, 2114 |
| CoCuTb | 2169 | 2142, 2136, 2123 |

Tableau 23 : Bandes de vibration des cyanures pour les complexes $[M(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ ($M = \text{Cr, Fe, Co}$)

Les trois complexes présentent des bandes cyanures différentes des précédents composés (trinuéclaire et chaîne de pentagones).

- Le complexe de chrome $[\text{Cr}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ présente trois bandes cyanures de même intensité, situées à 2128 cm^{-1} , 2142 cm^{-1} et 2159 cm^{-1} . Par comparaison avec le précurseur de chrome, la bande cyanure située à 2128 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des ligands cyanures libres. Cette bande présentait une intensité plus faible dans les précédents complexes, ce qui traduit ici une modification de l'environnement de l'hexacyanochromate.
- Le complexe de cobalt $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ montre trois bandes de vibration ressemblant à celles observées dans les complexes précédents mais légèrement décalées en nombre d'onde, situées à 2123 cm^{-1} , 2142 cm^{-1} et 2163 cm^{-1} . Une quatrième bande de vibration est désormais visible, située à 2136 cm^{-1} et traduit encore une fois des modifications locales.
- Enfin, le complexe de fer $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ affiche des vibrations de bandes cyanures relativement similaires à celles des composés précédents, mais celle située à plus bas nombre d'onde (2114 cm^{-1}) est sensiblement décalée et présente un épaulement.

Encore une fois, les bandes caractéristiques des liaisons $M-C(\equiv N)$ situées entre 300 cm^{-1} et 500 cm^{-1} ne montrent pas de différences notables, ce qui ne permet pas d'obtenir plus d'information sur les modifications d'environnement des métaux cyanés.

3. Structure cristallographique

Les composés $[M(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ ($M = \text{Co, Cr, Fe}$) sont obtenus sous forme de cristaux, de qualité suffisante pour permettre une résolution de la structure cristallographique. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 24.

| $[M(CN)_5\{\mu-CN\}TbCuC_{18}H_{18}N_2O_4]_2 \cdot 15H_2O$ | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Composé | $[Cr(CuTb)]_2$ | $[Fe(CuTb)]_2$ | $[Co(CuTb)]_2$ |
| Masse molaire (g/mol) | 1784.09 | 1791.79 | 1797.95 |
| Système cristallin | Monoclinique | Monoclinique | Monoclinique |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ (14) | $P2_1/c$ (14) | $P2_1/c$ (14) |
| a (Å) | 26.0774(5) | 25.6467(6) | 25.5005(6) |
| b (Å) | 12.0578(2) | 11.9352(3) | 11.9284(3) |
| c (Å) | 22.9454(4) | 22.8151(6) | 22.7251(6) |
| α (°) = γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 108.621(1) | 108.669(1) | 108.726(1) |
| Volume (Å ³) | 6837.17(21) | 6616.21(29) | 6546.61(29) |
| Nb réflexions | 106004 | 202359 | 195962 |
| θ_{max} | 30.64 | 30.55 | 30.60 |
| R_{int} | 0.0298 | 0.0293 | 0.0265 |
| R1 (all data) | 0.0428 | 0.0418 | 0.0390 |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.0696 | 0.0634 | 0.0620 |

Tableau 24 : Principales données cristallographiques des trois complexes $[M(Cu-valen-Tb)]_2$ ($M = Cr, Fe, Co$)

Les complexes cristallisent dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_1/c$. Les paramètres de maille sont sensiblement identiques d'un composé à l'autre, avec des valeurs de l'ordre de $a = 25.74 \text{ \AA}$, $b = 11.97 \text{ \AA}$, $c = 22.83 \text{ \AA}$ et $\beta = 108.67^\circ$. L'unité asymétrique est composée de deux unités $[Cu-valen-Tb]^{3+}$ reliées alternativement à deux complexes hexacyanométallates ($M = Cr, Fe$ ou Co) par des ponts cyanures. L'entité formée est donc discrète et comporte six atomes métalliques. La structure s'agence de manière linéaire : un premier complexe hexacyanométallate est lié à un ion terbium d'une brique bimétallique $[Cu-valen-Tb]^{3+}$, l'atome de cuivre de celle-ci se coordonne à un deuxième complexe cyané qui forme une liaison en *trans* avec l'atome de terbium du deuxième complexe $[Cu-valen-Tb]^{3+}$. Quinze molécules d'eau complètent la structure.

Les structures cristallographiques des trois complexes sont représentées ci-dessous (Figure 85).

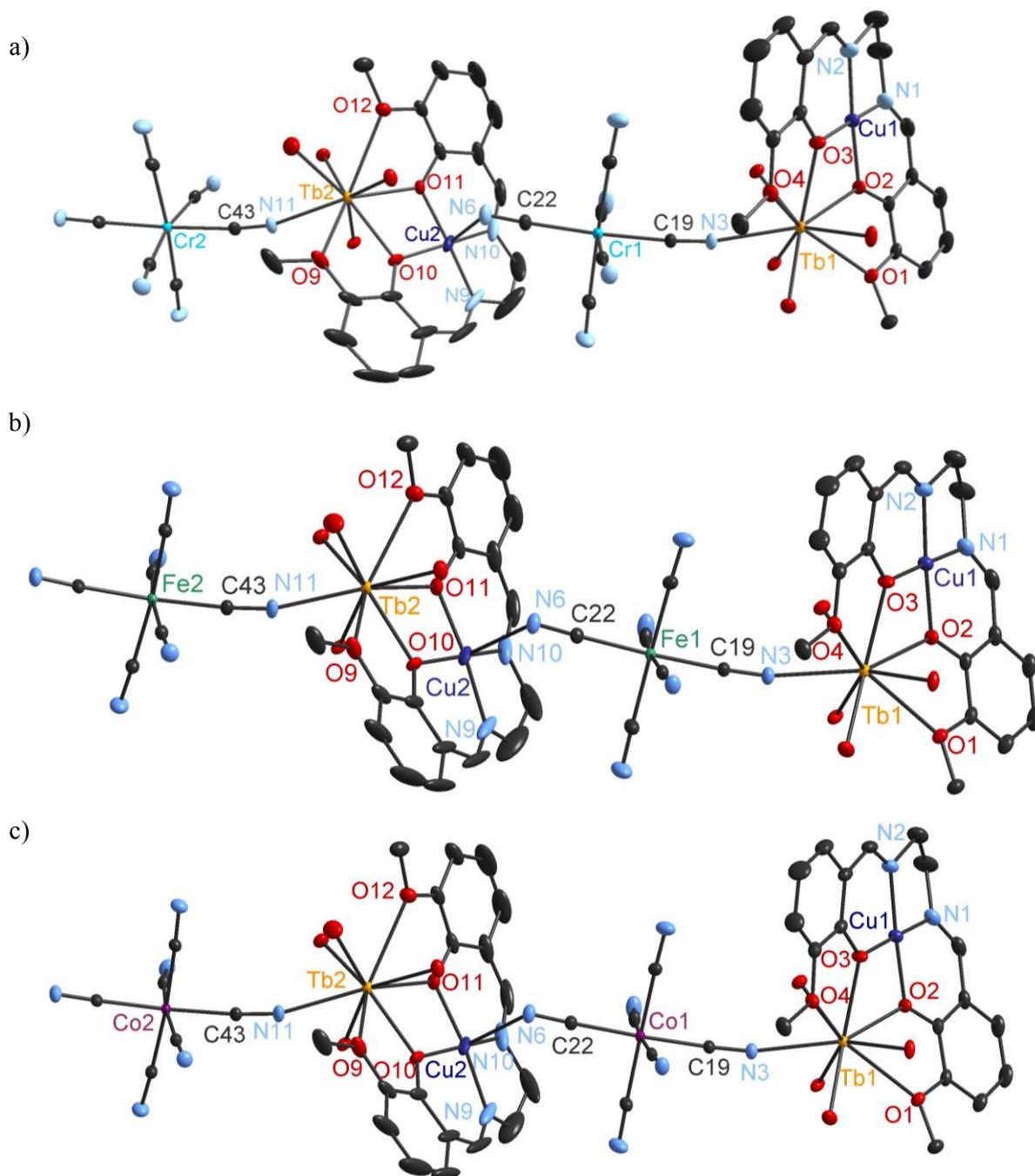


Figure 85 : Structures cristallographiques des complexes (probabilité d'ellipsoïde 30 %) :
 a) $[\text{Cr}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$; b) $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$; c) $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$

Pour les trois complexes, la coordination de l'ion lanthanide et de l'atome de cuivre ne semblent pas distordre le ligand *valen* qui est presque plan. Les deux ions terbium ont une coordination de neuf qui comprend les quatre atomes d'oxygène du ligand, trois molécules d'eau ainsi que la coordination avec l'hexacyanométallate *via* le pont cyanure. L'atome Cu1 est tetracoordonné par l'environnement N_2O_2 du ligand, alors que l'atome Cu2 est pentacoordonné, la cinquième liaison reliant l'atome de cuivre à l'hexacyanométallate.

Les principales distances interatomiques et angles des trois composés sont réunis dans les tableaux suivants (Tableau 25-Tableau 27).

| Cr₂(Cu-valen-Tb)₂ | | | |
|--|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Cr1-C | 2.0607(34)-2.0856(37) | Cr1-C-N pontants | 175.329(29)-177.151(31) |
| Cr2-C | 2.0585(35)-2.0848(32) | Cr1-C-N libres | 174.410(26)-176.899(35) |
| C-N pontant | 1.1468(42)-1.1476(49) | Cr2-C-N pontant | 173.181(30) |
| C-N libres | 1.1394(53)-1.1454(48) | Cr2-C-N libres | 171.970(29)-177.560(33) |
| Tb1-N3 | 2.4734(26) | C-Cr1-C (trans) | 173.617(13)-177.677(14) |
| Tb2-N11 | 2.4723(27) | C-Cr1-C (cis) | 87.541(11)-95.630(13) |
| Tb1-O (méthoxy) | 2.6700(22)-2.7269(25) | C-Cr2-C (trans) | 170.314(12)-175.417(14) |
| Tb1-O (phénoxo) | 2.3288(18)-2.3636(21) | C-Cr2-C (cis) | 85.209(13)-96.817(92) |
| Tb1-O (H ₂ O) | 2.3153(25)-2.5104(25) | Tb1-N3-C19 | 169.020(26) |
| Tb2-O (méthoxy) | 2.5896(24)-2.7825(22) | Tb2-N11-C43 | 166.301(27) |
| Tb2-O (phénoxo) | 2.3013(28)-2.3296(20) | Tb1-O-Cu1 | 74.791(58)-104.020(95) |
| Tb2-O (H ₂ O) | 2.3767(25)-2.4525(23) | Tb2-O-Cu2 | 103.619(98)-104.694(12) |
| Cu1-O (phénoxo) | 1.8946(20)-1.8982(22) | O2-Cu1-O3 | 83.753(93) |
| Cu1-N (imino) | 1.9091(28)-1.9140(35) | O-Cu1-N | 94.805(12)-94.982(12) |
| Cu2-O (phénoxo) | 1.9065(23)-1.9071(27) | N1-Cu1-N2 | 86.454(14) |
| Cu2-N (imino) | 1.9038(65)-1.9232(41) | O10-Cu2-O11 | 84.199(11) |
| Cu2-N6 | 2.6900(37) | O-Cu2-N | 87.332(13)-88.644(11) |
| Cr1---Cu1 | 7.7602(6) | N9-Cu2-N10 | 87.082(20) |
| | | Cu2-N6-C22 | 116.472(27) |

Tableau 25 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Cr(Cu-valen-Tb)]₂

| Fe(Cu-valpn-Tb) | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Fe1-C | 1.9264(30)-1.9490(28) | Fe1-C-N pontants | 176.518(27)-178.033(30) |
| Fe2-C | 1.9265(30)-1.9495(32) | Fe1-C-N libres | 175.202(16)-177.430(34) |
| C-N pontant | 1.1499(40)-1.1501(39) | Fe2-C-N pontant | 174.682(27) |
| C-N libres | 1.1419(51)-1.1515(44) | Fe2-C-N libres | 173.393(30)-177.696(27) |
| Tb1-N3 | 2.4679(26) | C-Fe1-C (trans) | 174.402(13)-178.095(15) |
| Tb2-N11 | 2.4678(24) | C-Fe1-C (cis) | 86.861(13)-94.846(1) |
| Tb1-O (méthoxy) | 2.6662(21)-2.7300(24) | C-Fe2-C (trans) | 170.473(12)-174.962(11) |
| Tb1-O (phénoxo) | 2.3284(18)-2.3655(20) | C-Fe2-C (cis) | 85.234(13)-97.485(13) |
| Tb1-O (H ₂ O) | 2.3213(25)-2.5192(25) | Tb1-N3-C19 | 168.257(25) |
| Tb2-O (méthoxy) | 2.5705(24)-2.7837(22) | Tb2-N11-C43 | 166.028(25) |
| Tb2-O (phénoxo) | 2.2920(28)-2.3198(19) | Tb1-O-Cu1 | 102.576(94)-103.971(94) |
| Tb2-O (H ₂ O) | 2.3775(26)-2.4681(22) | Tb2-O-Cu2 | 103.789(96)-105.053(11) |
| Cu1-O (phénoxo) | 1.8958(23)-1.8969(19) | O2-Cu1-O3 | 83.525(93) |
| Cu1-N (imino) | 1.9010(28)-1.9169(34) | O-Cu1-N | 94.798(11)-95.262(11) |
| Cu2-O (phénoxo) | 1.9040(23)-1.9107(25) | N1-Cu1-N2 | 86.391(13) |
| Cu2-N (imino) | 1.9023(40)-1.9215(64) | O10-Cu2-O11 | 83.727(10) |
| Cu2-N6 | 2.5998(35) | O-Cu2-N | 90.005(10)-94.382(16) |
| Fe2---Cu1 | 7.4284(6) | N9-Cu2-N10 | 87.818(20) |
| | | Cu2-N6-C22 | 118.865(25) |

Tableau 26 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Fe(Cu-valen-Tb)]₂

| [Co(Cu-valen-Tb)]₂ | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co1-C | 1.883(3)-1.9032(34) | Co1-C-N pontants | 177.014(27)-178.049(28) |
| Co2-C | 1.8832(29)-1.9062(27) | Co1-C-N libres | 175.147(24)-177.594(33) |
| C-N pontant | 1.1469(39)-1.1547(43) | Co2-C-N pontant | 174.654(27) |
| C-N libres | 1.1460(39)-1.1543(37) | Co2-C-N libres | 172.621(25)-177.432(24) |
| Tb1-N3 | 2.4679(25) | C-Co1-C (trans) | 177.420(13)-178.275(13) |
| Tb2-N11 | 2.4702(24) | C-Co1-C (cis) | 87.379(12)-93.849(11) |
| Tb1-O (méthoxy) | 2.6648(20)-2.7304(23) | C-Co2-C (trans) | 172.588(12)-175.578(11) |
| Tb1-O (phénoxo) | 2.3265(17)-2.3651(20) | C-Co2-C (cis) | 86.232(12)-95.808(12) |
| Tb1-O (H ₂ O) | 2.3236(24)-2.5209(25) | Tb1-N3-C19 | 167.630(24) |
| Tb2-O (méthoxy) | 2.5611(22)-2.7901(22) | Tb2-N11-C43 | 164.639(24) |
| Tb2-O (phénoxo) | 2.2891(27)-2.3196(19) | Tb1-O-Cu1 | 102.478(94)-103.885(86) |
| Tb2-O (H ₂ O) | 2.3761(26)-2.4769(22) | Tb2-O-Cu2 | 103.655(96)-105.189(113) |
| Cu1-O (phénoxo) | 1.8963(19)-1.8967(21) | O2-Cu1-O3 | 83.499(89) |
| Cu1-N (imino) | 1.9000(23)-1.188(33) | O-Cu1-N | 94.707(11)-95.264(98) |
| Cu2-O (phénoxo) | 1.9008(22)-1.9126(25) | N1-Cu1-N2 | 86.512(12) |
| Cu2-N (imino) | 1.8973(40)-1.9293(64) | O10-Cu2-O11 | 83.691(99) |
| Cu2-N6 | 2.5877(27) | O-Cu2-N | 90.230(94)-174.434(17) |
| Co1---Cu2 | 6.1353(6) | N9-Cu2-N10 | 88.129(2) |
| | | Cu2-N6-C22 | 119.273(23) |

Tableau 27 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Co(Cu-valen-Tb)]₂

Pour les trois composés [M(Cu-valen-Tb)]₂, et comme pour les structures précédemment décrites dans ce chapitre, les complexes hexacyanométallates adoptent une géométrie très proche de l'octaèdre. Pour un même composé, les complexes hexacyanométallates sont très similaires. Les angles C-M-C (trans) sont proches de 180° et des angles C-M-C (cis) sont d'environ 90°. Les métaux ont avec les ligands cyanures des distances M-C similaires à celles reportées dans les précédentes structures, variant entre 1.8830(3) Å et 2.0856 Å ($d_{Cr-C} > d_{Fe-C} > d_{Co-C}$). Les distances C≡N varient quant à elles entre 1.1394(5) Å et 1.1547(4) Å. Les angles M-C≡N sont légèrement couqués, avec des valeurs allant de 171.970° à 178.049°. Comme pour les précédents complexes, les angles Tb-N≡C sont couqués, avec des valeurs allant de 164.639° à 169.020°.

L'atome Cu1 est coordonné par l'environnement N₂O₂ du ligand et adopte ainsi une géométrie plan carré, avec des angles N1-Cu1-N2, O2-Cu1-N1, O3-Cu1-N2 et O2-Cu1-O3 proches de 90°. L'atome Cu2 est pentacoordonné et adopte une géométrie de pyramide à base carrée. La base de la pyramide est formée par les liaisons avec le ligand (N₂O₂) et la position apicale correspond à la coordination avec un l'atome hexacyanométallate Cr1, Fe1 ou Co1. La distance Cu2-N6 observée est en moyenne de 2.63 Å. Comme pour le complexe précédent, cette valeur est inférieure à la valeur limite de semi-coordination de 2.78 Å pour une distance Cu-N²⁹. L'angle formé entre l'atome Cu2 et le pont cyanure Cu2-N6-C22 est extrêmement couqué et vaut en moyenne 118.203°.

Dans le cristal, les composés s'arrangent linéairement et sont assez éloignés les uns des autres (Figure 86).

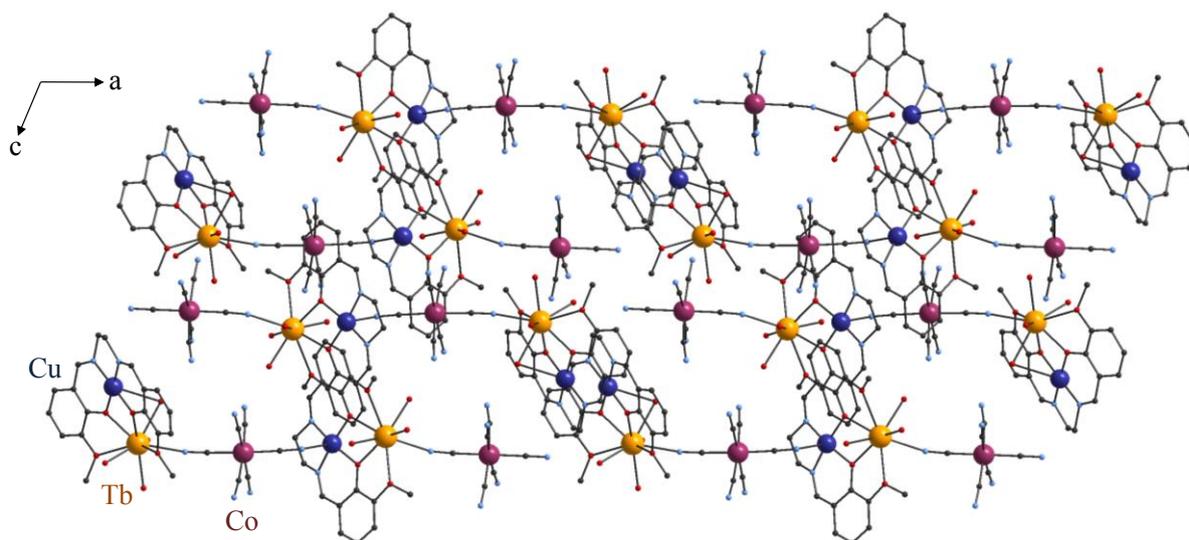


Figure 86 : Arrangement cristallographique du complexe $[Co(Cu-valen-Tb)]_2$ dans le plan (a, c)

Les distances minimales métal-métal observées sont de l'ordre de 7.108 Å, il ne semble donc pas y avoir d'interactions intermoléculaires.

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des trois composés $[M(Cu-valen-Tb)]_2$ ($M = Cr, Fe, Co$) a été étudié par magnétométrie SQUID.

a) Etude du composé $[Cr(Cu-valen-Tb)]_2$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour le complexe $[Cr(Cu-valen-Tb)]_2$ sont représentées sur la Figure 87.

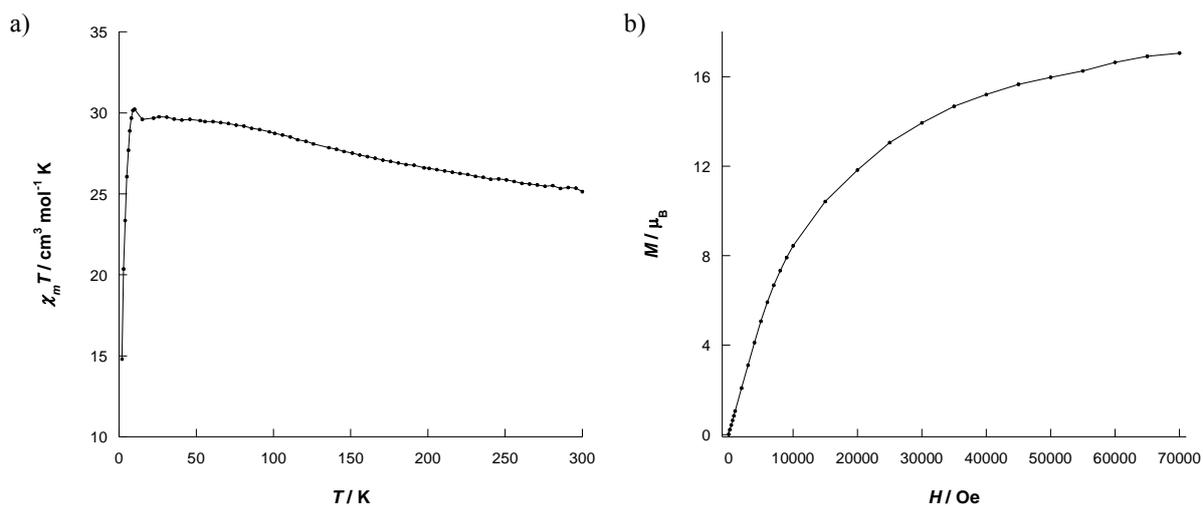


Figure 87 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $[Cr(Cu-valen-Tb)]_2$
b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $25.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement inférieure à celle attendue de $28.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2, g = 2.0$), Cr^{III} ($S = 3/2, g = 2$) et Tb^{III} ($J = 6, g = 3/2$) :

$$\chi_m T = 2 \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1) + g_{Cr}^2 S_{Cr}(S_{Cr}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente progressivement pour atteindre une valeur maximum de $30.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9.9 K. La courbe décroît ensuite fortement pour atteindre $14.78 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $17.03 \mu_B$ à 70 kOe. Du fait de la présence de l'ion terbium il est encore une fois difficile de calculer une valeur théorique de l'aimantation à saturation, cependant il est à noter que la valeur obtenue ici est exactement deux fois supérieure à celle reportée précédemment pour le complexe trinuélaire $[\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Tb})]$.

Des mesures de susceptibilités magnétiques en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées, en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe (Figure 88). Ces mesures montrent une dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée, ce qui traduit un comportement de molécule-aimant. Ces mesures ne permettent toutefois pas de remonter aux valeurs de la barrière d'activation U_{eff} et de τ_0 .

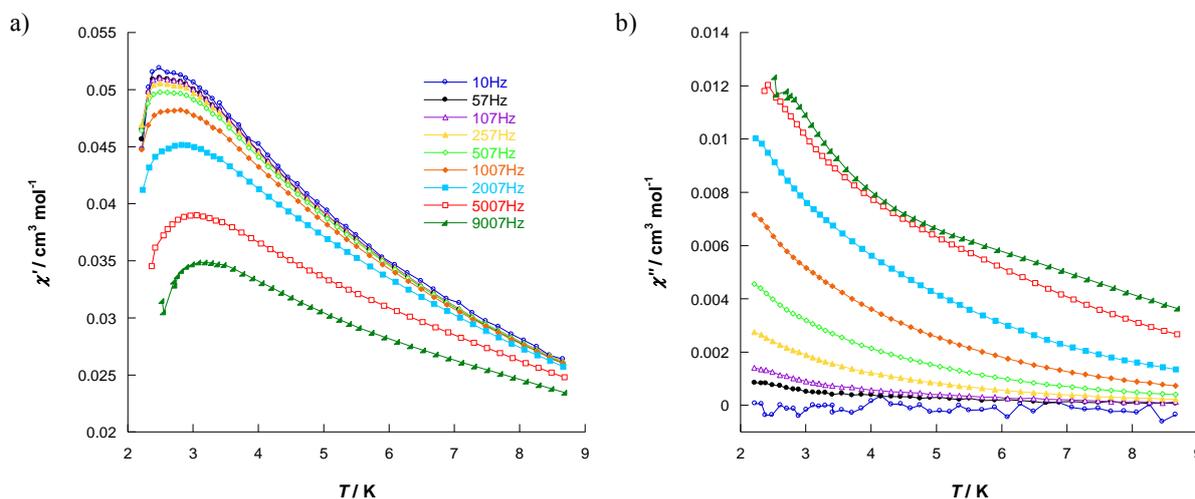


Figure 88 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe pour le composé $[\text{Cr}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$

Les courbes obtenues en champ alternatif sont sensiblement identiques à celles présentées précédemment pour le complexe trinuélaire $[\text{Cr}(\text{Cu-valpn-Tb})]$.

b) Etude du composé $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour le complexe $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$ sont représentées sur la Figure 89.

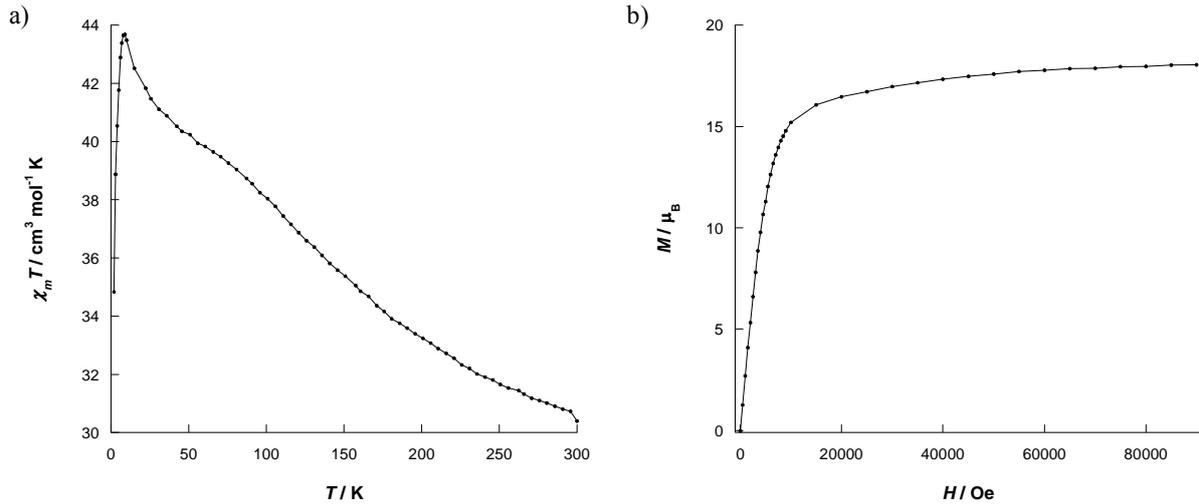


Figure 89 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$
 b) Courbe de première aimantation à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $30.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement supérieure à celle attendue de $26.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$), $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{BS}}$ ($S = 1/2$, $g = 2.0$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) :

$$\chi_m T = 2 \frac{N\beta^2}{3k} [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1) + g_{\text{Fe}}^2 S_{\text{Fe}}(S_{\text{Fe}}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente graduellement et forme un épaulement autour de 85 K, puis la courbe augmente plus fortement pour atteindre une valeur maximale de $43.69 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9 K. Une brusque décroissance est ensuite observée à très basse température pour atteindre une valeur minimale de $34.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2 K. De même que précédemment, le dépeuplement des sous-niveaux Stark rend difficile l'interprétation de la nature de l'interaction magnétique à basse température.

La courbe de première aimantation en fonction du champ montre une saturation obtenue à 90 kOe, avec une valeur reportée de $18.04 \mu_B$, encore une fois très proche du double de celle reportée pour le complexe trinuécléaire $[\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})]$.

Comme pour le complexe précédent des mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées en champ alternatif, sous l'application d'un champ résiduel de 1600 Oe (Figure 90).

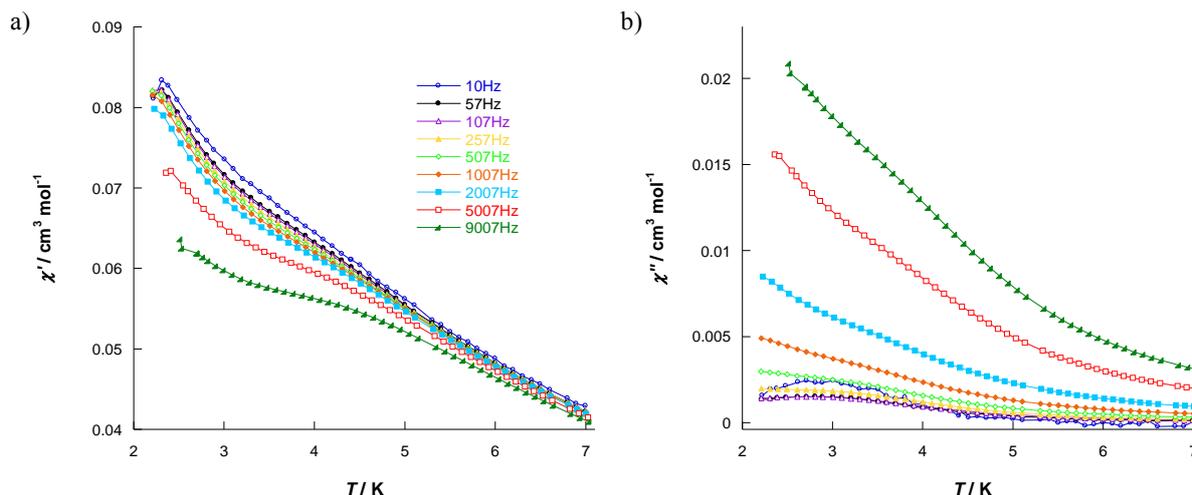


Figure 90 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe pour le composé $[\text{Fe}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$

Encore une fois la dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence est clairement visible, traduisant un comportement de molécule-aimant. Cependant, ces mesures ne permettent pas de remonter aux valeurs de la barrière d'activation U_{eff} et de τ_0 . Les courbes sont par ailleurs similaires à celles reportées précédemment pour le complexe trinuécléaire $[\text{Fe}(\text{Cu-valpn-Tb})]$.

c) Etude du composé $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$

Les mesures magnétiques effectuées en champ continu pour le complexe $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$ sont représentées sur la Figure 91.

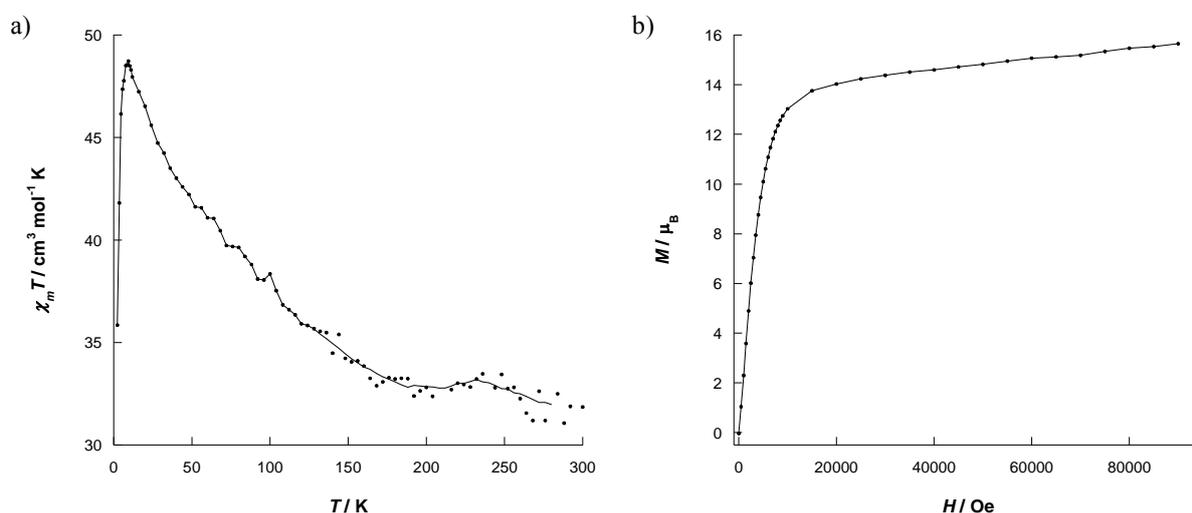


Figure 91 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température pour le composé $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})_2]$
 b) Courbe de première aimantation à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $31.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ce qui est supérieur à la valeur attendue de $24.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.1$) et Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$), le Co^{III} étant diamagnétique :

$$\chi_m T = 2 \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente graduellement et atteint une valeur maximale de $48.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9.4 K , suggérant un couplage ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . Le produit $\chi_m T$ redescend ensuite brusquement et atteint la valeur de $35.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.2 K .

La courbe de première aimantation en fonction du champ montre une saturation obtenue à 90 kOe , avec une valeur reportée de $15.64 \mu_B$, qui est cette fois supérieure au double de celle reportée pour le complexe trinuécléaire $[\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})]$.

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées en champ alternatif, à champ nul et en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe (Figure 92).

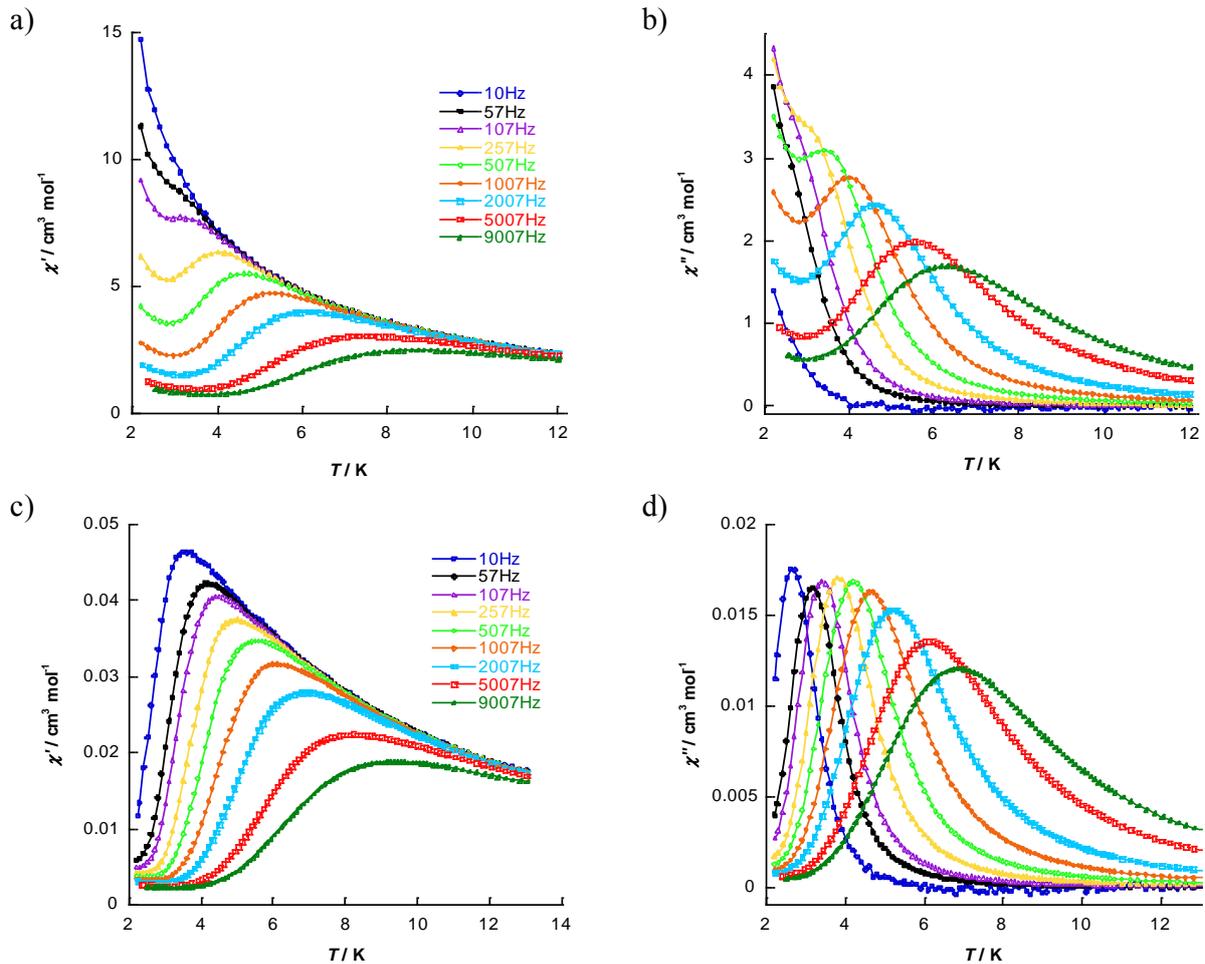


Figure 92 : Susceptibilité réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à champ nul
 Susceptibilité réelle χ_m' (c) et imaginaire χ_m'' (d) en fonction de la température à 1600 Oe
 pour le complexe $[\text{Co}(\text{Cu-valen-Tb})]_2$

Les deux séries de courbes montrent une dépendance très nette des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en température en fonction des fréquences appliquées, traduisant une relaxation lente de l'aimantation du composé. Les mesures de susceptibilité imaginaire χ_m'' effectuées à champ nul présentent un maximum pour plusieurs fréquences. La répétition des mesures en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe permet d'obtenir une valeur du maximum des courbes pour toutes les fréquences appliquées. Les valeurs de la barrière d'activation U_{eff} ainsi que le temps de relaxation τ_0 du composé

sont ainsi obtenues. La courbe représentant le temps de relaxation τ en fonction de $1/T$ montre que le système suit un modèle de relaxation thermiquement activée (loi d'Arrhénius) (Figure 93).

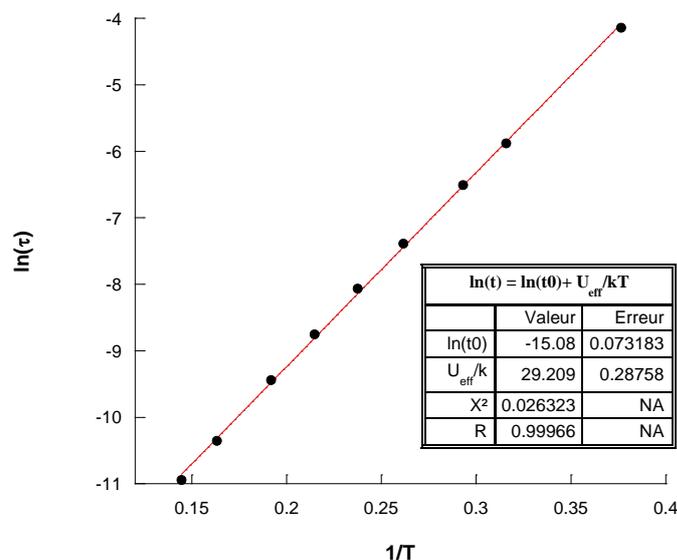


Figure 93 : Loi d'Arrhénius pour le complexe $[Co(Cu\text{-valen-Tb})]_2$ (pour les valeurs obtenues sous $H = 1600$ Oe)

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{eff}/kT$ donne accès aux valeurs $U_{eff} = 20.30 \text{ cm}^{-1}$ (29.2 K) et $\tau_0 = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Le même tracé peut être réalisé à partir des courbes de susceptibilité magnétique imaginaire χ_m'' effectuées à champ nul. Les données obtenues, bien que moins précises, sont sensiblement identiques et conduisent à des valeurs de $U_{eff} = 14.75 \text{ cm}^{-1}$ (21.2 K) et $\tau_0 = 7.1 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

Comparaison des propriétés de molécules-aimants des complexes de cobalt

L'ensemble des composés présentés dans ce chapitre présente des propriétés de molécules- (ou chaînes)-aimants, mais seuls ceux formés à base d'hexacyanocobaltate ont permis d'accéder aux valeurs des barrières d'activation U_{eff} et des temps de relaxation τ_0 . Ces données sont consignées dans le Tableau 28.

| Composé | U_{eff} | τ_0 |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|
| [Cu-valpn-Tb] | valeurs non accessibles | |
| [Cu-valen-Tb] | 21.02 cm^{-1} (30.25 K) | $1.44 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ |
| Trinucléaire [Co(Cu-valpn-Tb)] | 19.49 cm^{-1} (28.05 K) | $1.33 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ |
| Chaîne de pentagone {Co(Cu-valpn-Tb)} _n | 17.55 cm^{-1} (25.26 K) | $6.46 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ |
| Hexanucléaire [Co(Cu-valen-Tb)] ₂ | 14.75 cm^{-1} (21.20 K) | $7.10 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ |

Tableau 28 : Comparaison des propriétés de molécule-aimant pour les composés du chapitre à base de cobalt

Le tableau précédent met en évidence des propriétés de molécule-aimant des composés de ce chapitre plus efficaces que celles des deux complexes précurseurs [Cu-valen-Tb] et [Cu-valpn-Tb], les données obtenues pour ce dernier ne permettant pas d'obtenir des valeurs de U_{eff} et τ_0 . En effet, si les barrières d'activation U_{eff} sont relativement comparables à celle du précurseur [Cu-valen-Tb], la valeur

du temps de relaxation τ_0 est en revanche améliorée pour les trois complexes au cobalt. Parmi ceux-ci, le complexe trinucéaire [Co(Cu-valpn-Tb)] est celui qui présente le temps de relaxation le plus long et la barrière d'activation la plus élevée.

V. Conclusion

Une nouvelle famille de composés hétéro-tri-métalliques a été synthétisée à partir de cœurs hexacyanométallates de chrome, cobalt et fer, et de complexes bimétalliques [Cu^{II}-Tb^{III}]. Les complexes [Cu-Tb] formés à partir de ligands de type base de Schiff sont connus pour montrer un comportement de molécule-aimant. La synthèse des nouveaux complexes hétéro-tri-métalliques peut être définie comme la combinaison des sous-unités bimétalliques [Cu-Tb] avec les briques hexacyanométallates (M = Co^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}) telle que :

- L'association [1 + 1] donne lieu à un complexe trimétallique [M(Cu-valpn-Tb)], appelé monomère de molécule-aimant.
- Un assemblage [2 + 2] permet d'obtenir un complexe hexanucléaire [M(Cu-valpn-Tb)₂] formant un dimère de molécules-aimants.
- La répétition n fois de l'association [1 + 1]_n forme une chaîne de pentagones [M(Cu-valpn-Tb)_n] ou chaîne de molécules-aimants.

Les architectures obtenues sont représentées ci-dessous (Figure 94) :

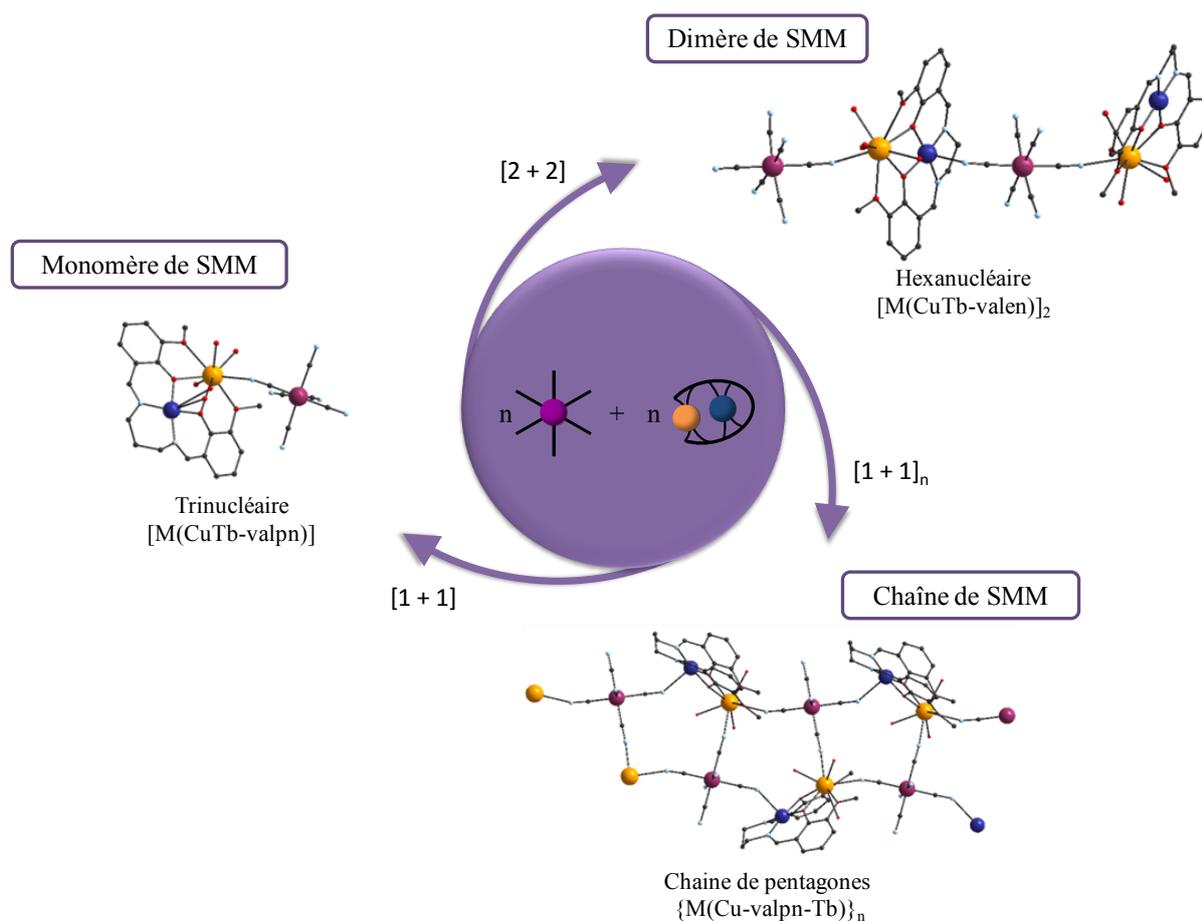


Figure 94 : Famille de composés hétéro-tri-métalliques formés par combinaison de molécules-aimants et d'hexacyanométallates

L'ensemble des composés de la famille est neutre. A partir des mêmes briques de départ, deux structures différentes ont pu être obtenues : l'assemblage trimétallique $[M(\text{Cu-valpn-Tb})]$ et la chaîne de pentagones $\{M(\text{Cu-valpn-Tb})_n\}$. L'obtention des deux structures est faite de manière sélective en variant les conditions de synthèse, mais elle montre à quel point il est parfois peu aisé de prévoir les assemblages possibles de sous-unités. Ainsi, la chaîne de pentagone montre un arrangement du ligand *valpn* singulier, celui-ci étant fortement coudé pour permettre la coordination de l'hexacyanométallate sur l'ion Cu^{II} , ce qui n'est pas du tout le cas du complexe trimétallique.

Les composés qui présentent les propriétés de molécule-aimant les plus intéressantes sont ceux qui comportent des ions Co^{III} . Il semble que l'association des paires $[\text{Cu-Tb}]$ à un cœur diamagnétique permette de mieux isoler les molécules-aimants pour s'affranchir d'interactions intermoléculaires. En effet, il a été montré que les complexes analogues comprenant les ions Fe^{III} et Cr^{III} présentent des interactions antiferromagnétiques qui, bien que très faibles ($J < 1 \text{ cm}^{-1}$) diminuent l'efficacité des propriétés des molécules.

La comparaison des trois types de structure du chapitre montre une auto-organisation différente dans le cristal des sous-unités $[\text{Cu-Tb}]$, qu'il est très difficile de prévoir. L'orientation des paires $[\text{Cu-Tb}]$ les unes par rapport aux autres contribue probablement à modifier les propriétés magnétiques des complexes, même si les molécules sont éloignées les unes des autres. La plus courte distance intermoléculaire se trouve dans l'assemblage trimétallique $[\text{Co}(\text{Cu-valpn-Tb})]$. Dans cette structure, la distance $\text{Cu-N}(\equiv\text{C-Co})$ est de 4.849 \AA (contre $6 \text{ à } 8 \text{ \AA}$ pour les deux autres structures). Cette distance semble être assez idéale : suffisamment longue pour que l'azote ne rentre pas dans la sphère de coordination de l'ion Cu^{II} (et donc n'interfère pas dans le couplage Cu-Tb) mais assez courte pour que le $\text{Co}(\text{CN})_6$ joue le rôle d'isolant diamagnétique.

Les principaux paramètres pour l'élaboration de molécules-aimants sont le spin (S), l'anisotropie (D), l'interaction d'échange (J), et les interactions intermoléculaires (J'). Le travail engagé dans ce chapitre montre l'importance de ces dernières. Dans le but de maximiser les propriétés des molécules-aimants celles-ci doivent être isolées les unes des autres, et l'association à des cœurs diamagnétiques semble être un moyen efficace de se prémunir d'interactions intermoléculaires. Le nombre de chemins d'interactions intermoléculaires possibles est ainsi minimisé, et les propriétés observées dans ce chapitre pour les trois complexes au cobalt sont améliorées par rapport à celles de la sous-unité $[\text{Cu-Tb}]$ seule.

Références

1. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, (8), 2400-&
2. Costes, J. P.; Clemente-Juan, J. M.; Dahan, F.; Dumestre, F.; Tuchagues, J. P., *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (11), 2886-91
3. Pasatoiu, T. D.; Madalan, A. M.; Kumke, M. U.; Tiseanu, C.; Andruh, M., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (5), 2310-5
4. Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Carlin, R. L.; Dei, A.; Gatteschi, D., *Journal of the American Chemical Society* **1985**, (107), 8128-36
5. Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L., *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, (9), 1750-5
6. Andruh, M.; Kahn, O.; Sainton, J.; Dromzee, Y.; Jeannin, S., *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, (9), 1623-8
7. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A., *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (2), 165-8
8. Costes, J.-P.; Vendier, L., *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13, (6-7), 661-7
9. Costes, J.-P.; Vendier, L., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, (18), 2768-73
10. Kajiwara, T.; Nakano, M.; Takaishi, S.; Yamashita, M., *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (19), 8604-6
11. Costes, J. P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (1), 5-7
12. Andruh, M.; Branzea, D. G.; Gheorghe, R.; Madalan, A. M., *Crystengcomm* **2009**, 11, (12), 2571-84
13. Andruh, M.; Costes, J.-P.; Diaz, C.; Gao, S., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (8), 3342-59
14. Branzea, D. G.; Guerri, A.; Fabelo, O.; Ruiz-Perez, C.; Chamoreau, L.-M.; Sangregorio, C.; Caneschi, A.; Andruh, M., *Crystal Growth & Design* **2008**, 8, (3), 941-9
15. Akine, S.; Nabeshima, T., *Dalton Transactions* **2009**, (47), 10395-408
16. Feltham, H. L. C.; Brooker, S., *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, (9-10), 1458-75
17. Feltham, H. L. C.; Clerac, R.; Powell, A. K.; Brooker, S., *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, (10), 4232-4
18. Feltham, H. L. C.; Lan, Y.; Kloewer, F.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K.; Brooker, S., *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (16), 4362-5
19. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, (16), 3429-33
20. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, (12), 1525-9
21. Ishida, T.; Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H., *Dalton Transactions* **2012**, 41, (44), 13609-19
22. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, (9), 1616-20
23. Kahn, M. L.; Mathoniere, C.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (16), 3692-7
24. Pasatoiu, T. D.; Etienne, M.; Madalan, A. M.; Andruh, M.; Sessoli, R., *Dalton Transactions* **2010**, 39, (20), 4802-8
25. Kajiwara, T.; Takahashi, K.; Hiraizumi, T.; Takaishi, S.; Yamashita, M., *Crystengcomm* **2009**, 11, (10), 2110-6
26. Gheorghe, R.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadiou, B., *Chemical Communications* **2003**, (22), 2778-9
27. Gheorghe, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadiou, B.; Shova, S., *Chemistry-a European Journal* **2006**, 12, (1), 187-203
28. Gheorghe, R.; Madalan, A. M.; Costes, J.-P.; Wernsdorfer, W.; Andruh, M., *Dalton Transactions* **2010**, 39, (20), 4734-6
29. Valach, F., *Polyhedron* **1999**, 18, (5), 699-706

Partie A : Chapitre IV

Architectures hétéro-tétra-métalliques

En se basant sur l'expertise du laboratoire concernant la synthèse d'édifices hétérobi- et hétéro-trimétalliques (cf. chapitres II et III), le défi synthétique a été poussé vers la synthèse de composés comportant quatre métaux différents au sein d'une même structure. L'objectif visé est d'amener une propriété supplémentaire par l'ajout du quatrième métal, pour obtenir des édifices multifonctionnels. Après un bref rappel des résultats précédemment obtenus au laboratoire, de nouvelles architectures hétéro-tétra-métalliques seront présentées.

I. Stratégie de synthèse et résultats préliminaires

1. Complexes hétéro-tétra-métalliques reportés dans la littérature

La synthèse de composés hétéro-tri-métalliques représente un challenge synthétique en soi, comme en témoigne le peu d'exemples relevés dans la littérature (cf. Chapitre A-I). En ce qui concerne la synthèse d'édifices comportant quatre métaux différents, seul le groupe de *H. Lang* semble avoir pu relever le défi^{1,2}. La stratégie de synthèse développée par les auteurs repose sur l'utilisation de ligands très spécifiques, ce qui a leur a permis de synthétiser (et cristalliser) un composé comportant les atomes de Fe, Pt, Ru et Re (Figure 95a). De plus, en utilisant les mêmes méthodes de synthèse une espèce comportant sept métaux différents a pu être obtenue incorporant les atomes de Fe, Ru, Re, Pt, Os, Cu et Ti (Figure 95b), caractérisée cette fois par analyse élémentaire, spectrométrie de masse et Infra-Rouge.

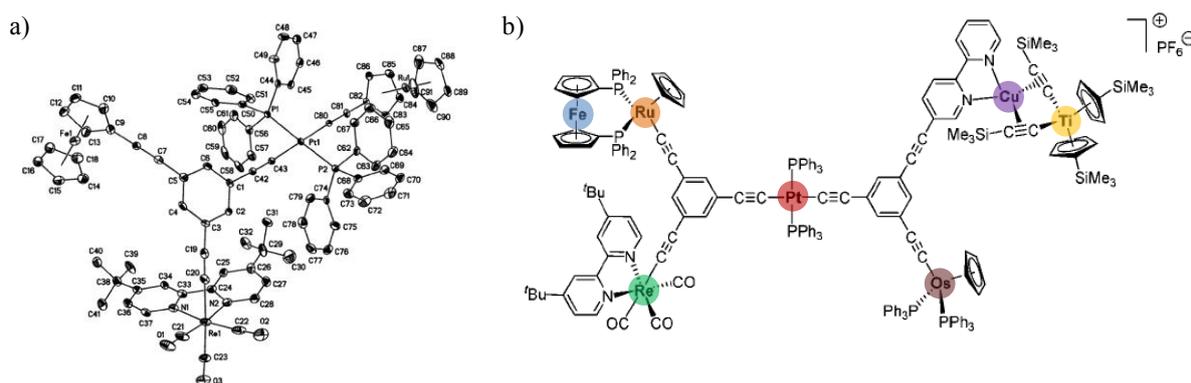


Figure 95 : a) Complexe hétéro-tétra-métallique ;
b) Assemblage comportant sept métaux différents (travaux de *H. Lang*¹)

De tels assemblages sont extrêmement complexes à obtenir. Ils sont synthétisés par une approche étape par étape, longue et qui demande beaucoup d'étapes de purification. D'autre part, ces composés n'ont pas de propriétés particulières et présentent donc un intérêt (outre le défi synthétique) très limité.

Au cours de ce travail de thèse, la synthèse d'édifices hétéro-tétra-métallique a ainsi été avant tout guidée par les propriétés des édifices possibles. L'objectif ici est d'obtenir un cumul de propriétés dans le but d'accéder à des architectures magnétiques multifonctionnelles (luminescence, photo-commutabilité, ...).

2. Stratégie de synthèse

Afin d'obtenir une architecture comprenant quatre métaux différents, une des premières approches qui vient à l'idée est de partir de structures hétéro-tri-métalliques déjà existantes et d'ajouter un quatrième cation métallique. A titre d'exemple, les structures de type [MCuTb] ($M = \text{Cr, Fe, Co}$) décrites dans le *Chapitre A-III* présentent plusieurs sites potentiellement réactifs : la position apicale de l'atome de cuivre, les molécules d'eau de l'ion lanthanide, et surtout les cyanures encore disponibles sur l'hexacyanométallate (Figure 96).

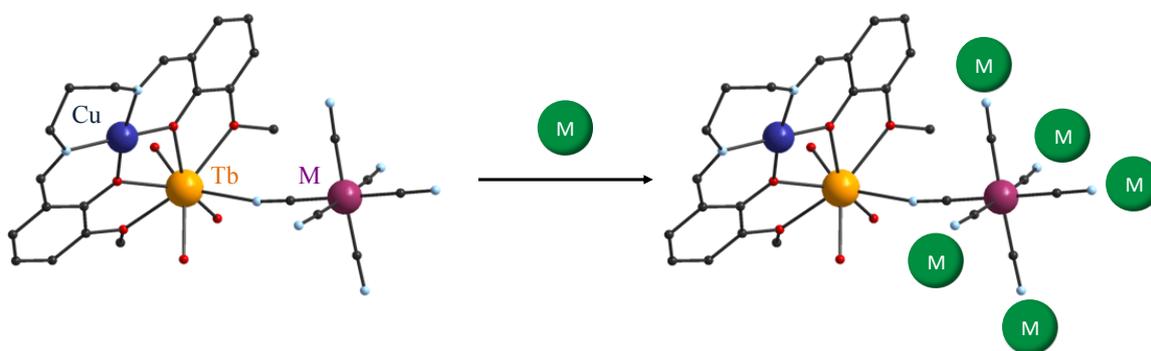


Figure 96: Stratégie de synthèse de structure hétéro-tétra-métallique à partir de complexe trimétallique

Un autre axe de travail consiste à partir de deux précurseurs bimétalliques $[M_1M_2]$ et $[M_3M_4]$ pour les assembler en un nouveau complexe $[M_1M_2M_3M_4]$. Suivant la topologie des précurseurs, plusieurs architectures peuvent être envisagées. Au vu des résultats précédents, il semble possible d'utiliser la brique bimétallique $[\text{Cu--Tb}]^{3+}$ comme complexe assembleur. En effet, il a été possible d'obtenir une complexation de la brique sur les deux métaux 3d et 4f de part et d'autre du ligand (*cf Chapitre A-III*). L'addition de cette entité $[\text{CuTb}]^{3+}$ à une espèce bimétallique fonctionnelle, par exemple de type CrNi_x ou MoCu_x , permettrait ainsi d'obtenir une espèce comportant quatre métaux différents (Figure 97).

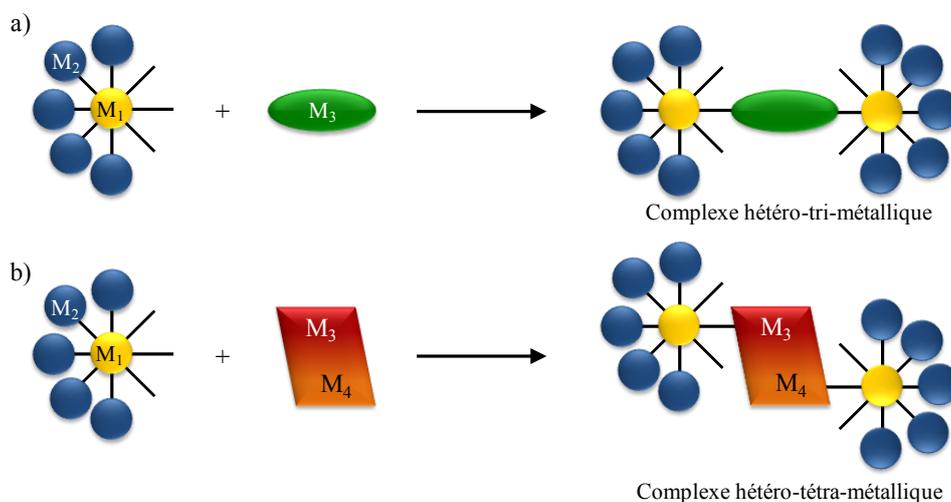


Figure 97 : Utilisation de complexes assembleurs pour la synthèse d'espèces multimétalliques
a) Synthèse de complexe hétéro-tri-métallique ; b) Synthèse de complexe hétéro-tétra-métallique

L'addition de deux briques bimétalliques différentes peut également se faire selon une approche dendritique. Un complexe de type LnCu_4 pourrait ainsi être combiné à un complexe de type CrNi_x (cf Chapitre A-I) (Figure 98).

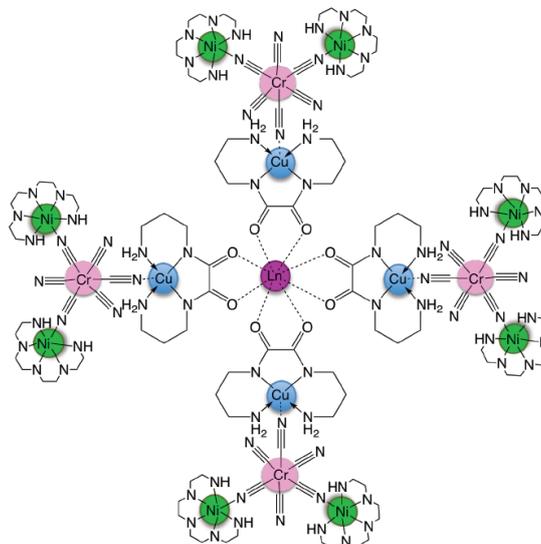


Figure 98 : Stratégie de synthèse dendritique d'assemblage hétéro-tétra-métallique

De nombreux essais de synthèse ont été réalisés selon les approches précédentes, mais aucun résultat concluant n'a pu être obtenu pour l'instant. L'obtention d'espèces multimétalliques n'est pas aisée et se heurte notamment à la recristallisation séparée d'espèces de plus faible nucléarité (comme les complexes bimétalliques de départ). Cependant, la grande variabilité des paramètres synthétiques permet de rester optimiste quant à l'obtention de ce type d'architecture. Des essais de cristallisation sont toujours en cours, et plusieurs résultats préliminaires montrent des pistes prometteuses.

3. Résultats préliminaires

Certains complexes hétéro-tri-métalliques précédemment synthétisés au laboratoire semblent prometteurs pour l'élaboration d'entités comportant quatre métaux différents et démontrent la faisabilité de la stratégie de synthèse « complexe polynucléaire comme ligand ». En particulier, l'utilisation de précurseurs octacyanométallates ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) s'est révélée intéressante.

a) Chaîne $\text{Mo}_2\text{Cu}_7\text{Ni}$

Une chaîne hétéro-tri-métallique a ainsi été obtenue³ par addition d'une entité $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Me}_2\text{en})_4]^{4+}$ sur un complexe assembleur $[\text{Ni}-\text{cyclam}]^{2+}$ (Figure 99a). Cette chaîne présente un comportement photo-commutable : avant irradiation, les spins sont isolés les uns des autres et le composé est paramagnétique. La photoexcitation ($\lambda = 460 \text{ nm}$) provoque une réorganisation des spins au sein de la molécule induisant un couplage ferromagnétique entre les ions Mo^{V} et Cu^{I} , qui se traduit par l'augmentation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température (Figure 99b). L'interaction entre les ions Mo^{V} et Ni^{II} est antiferromagnétique.

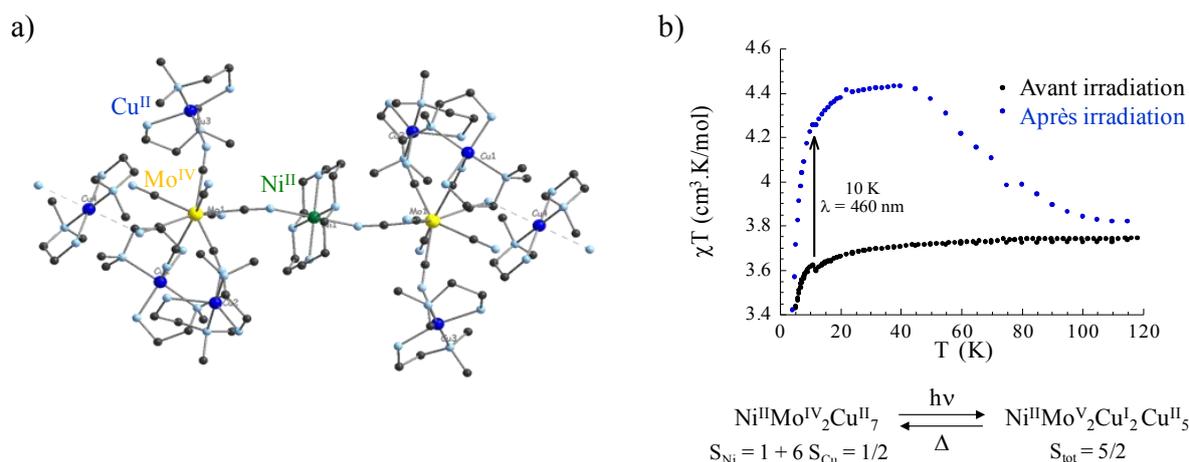


Figure 99 : a) Chaîne hétéro-tri-métallique³ NiMo₂Cu₇ b) Comportement photomagnétique de la chaîne

Ainsi, l'utilisation de complexes assembleurs macrocycliques semble particulièrement intéressante. Les complexes de nickel ou de cuivre ont des constantes d'association très élevées. D'autre part, des complexes macrocycliques dinucléaires existent déjà et ont été utilisés dans des édifices hétéro-tri-métalliques⁴, il semblerait donc possible de pouvoir complexer un tel ligand bimétallique avec un composé de type MoCu_x, tout en gardant la propriété de photo-commutabilité.

b) Carré décanucléaire [Mo₂(CuTb)₄]

En utilisant un complexe octacyanomolybdate associé à la brique bimétallique [Cu-valen-Tb]³⁺ un carré hétéro-tri-métallique a été obtenu, présentant un comportement de molécule-aimant⁵ ($U_{eff} = 13.40 \text{ cm}^{-1}$ (19.25 K), $\tau_0 = 2.12 \cdot 10^{-6} \text{ s}$). Comme pour les édifices hétéro-tri-métalliques décrits dans le Chapitre A-III, la structure présente des positions potentiellement réactives (Figure 100).

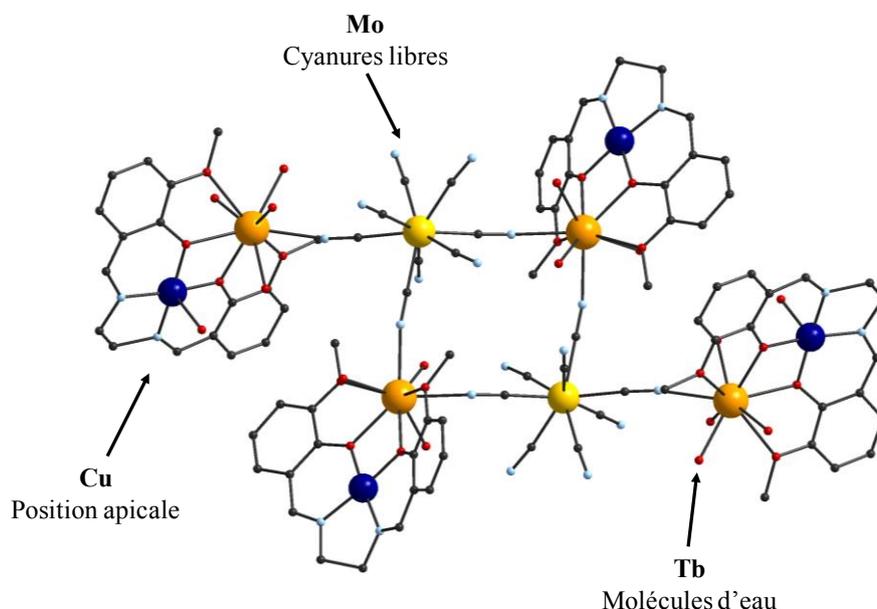


Figure 100 : Carré hétéro-tri-métallique [Mo₂(CuTb)₄]

En partant de ce complexe à base d'octacyanomolybdate(IV) qui se comporte comme une molécule-aimant, il serait intéressant de pouvoir ajouter la propriété de photocommutabilité apportée par la paire Mo^{IV}-Cu^{II}. Pour cela, deux positions réactives peuvent être utilisées : d'une part les

cyanures disponibles de l'atome de molybdène pourraient complexer un ion cuivre(II), et d'autre part la position apicale de l'ion cuivre de la brique [Cu-Tb] pourrait être reliée à un complexe de molybdène. Il a été vu précédemment que cette position apicale de l'ion cuivre est réactive (*paragraphe I.2*), tout du moins dans certains cas. D'autre part, des articles montrent qu'il est possible d'ajouter à ce même ion cuivre un complexe octacyanométallate de tungstène au degré d'oxydation +V (Figure 101)^{6,7}.

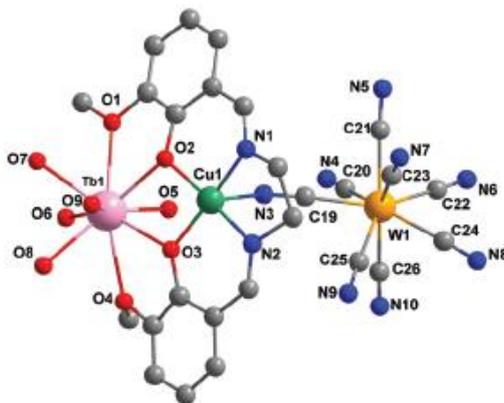


Figure 101 : Complexe $W^V Cu^{II} Tb^{III}$ (travaux de M. Andruh⁶)

La complexation directe d'un complexe de molybdène à l'atome de cuivre de la brique [Cu-Tb] serait ainsi un moyen efficace de moduler le comportement magnétique du composé par irradiation lumineuse. De nombreux essais ont été effectués en ce sens, sans donner jusqu'à présent de résultats. Encore une fois, des essais de cristallisation sont toujours en cours.

II. Combinaison de briques bimétalliques de type 3d-4f

Dans le but d'obtenir un nouveau complexe hétéro-tétra-métallique, la première stratégie testée s'est basée sur l'utilisation du carré décanucléaire $Mo_2(CuTb)_4$ décrit dans le paragraphe précédent (*résultats préliminaires, I.3.b*). Pour ce complexe, il a été démontré qu'en variant la nature des ions métalliques 3d et 4f toute une famille de composés isostructuraux pouvait être obtenue⁸. La stabilité de ces composés et leur cristallisation aisée laisse penser qu'ils pourraient être de bons précurseurs hétéro-tri-métalliques pour l'obtention de complexes comportant quatre métaux différents.

1. Addition d'un quatrième métal au carré $Mo_2(CuTb)_4$

A partir du carré hétéro-tri-métallique $Mo_2(CuTb)_4$, une nouvelle approche de synthèse de composé hétéro-tétra-métallique a été envisagée. Le carré $Mo_2(CuTb)_4$ a été précédemment obtenu au laboratoire par addition des précurseurs $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ et $[Cu^{II}-valen-Tb^{III}]^{3+}$. La première stratégie envisagée a été de réitérer cette synthèse en présence d'un quatrième cation métallique ne comportant qu'une position réactive.

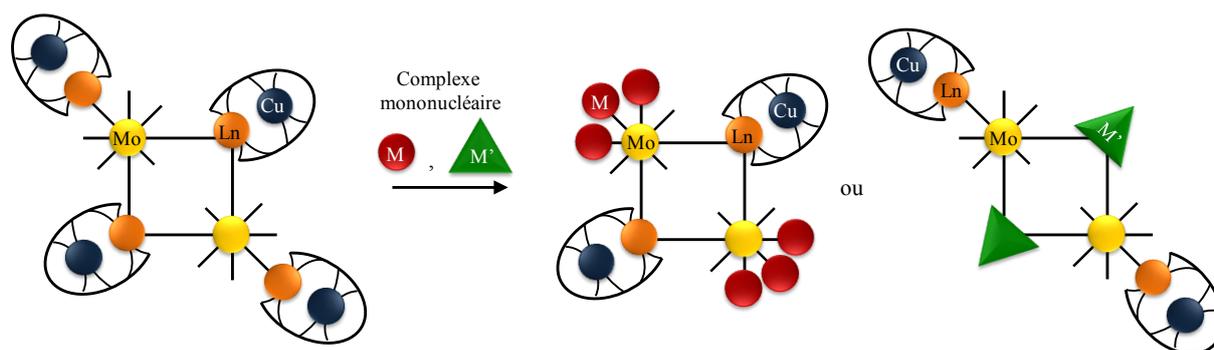


Figure 102 : Formation d'espèces hétéro-tétra-métalliques à partir du carré trimétallique $\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4$

Plusieurs types de complexes mononucléaires ont été envisagés, faisant varier à la fois la nature du centre métallique et celle du ligand bloquant, dans le but d'obtenir diverses architectures. Cependant aucune nouvelle espèce n'a été mise en évidence pour l'instant.

2. Mélange d'ions métalliques au sein de la brique $[\text{M-valen-Ln}]^{3+}$

Une deuxième stratégie de synthèse consiste à utiliser des briques bimétalliques 3d-4f différentes puis à les associer au même précurseur de molybdène pour obtenir des carrés mixtes (Figure 103).

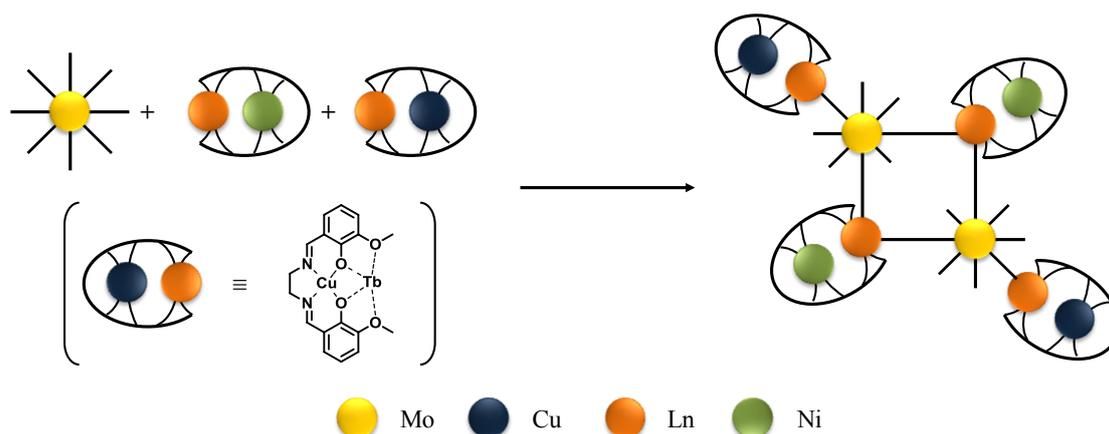


Figure 103 : Schéma réactionnel de complexe hétéro-tétra-métallique

Contrairement à la stratégie de synthèse précédente, les complexes bimétalliques 3d-4f gardent ici la même topologie, il doit donc être plus aisé de retrouver la structure carrée originelle, tout en modifiant la nature des ions métalliques. Dans le but d'obtenir ces nouvelles espèces mixtes hétéro-tétra-métalliques, de nouveaux précurseurs bimétalliques 3d-4f ont été synthétisés, puis additionnés au complexe cyané de molybdène.

a) Synthèse de complexes mixtes

La synthèse des nouvelles espèces est réalisée de manière analogue à l'obtention du carré hétéro-tri-métallique $\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4$. Dans un premier temps, les briques bimétalliques de type $[\text{M}^{\text{II}}\text{-valen-Ln}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ sont synthétisées de la même manière que précédemment (*cf* Chapitre A-III). Trois précurseurs bimétalliques 3d-4f ont été ciblés : $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-valen-Gd}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$, $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-valen-Gd}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ et $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{-valen-Tb}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (rendements : 80-90%).

Afin d'obtenir un complexe mixte de type $[\text{Mo}_2(\text{M}_1\text{-valen-Ln}_1)_2(\text{M}_2\text{-valen-Ln}_2)_2]$, les deux précurseurs bimétalliques sont solubilisés en proportions stœchiométriques (2 éq) dans un mélange de

solvants eau/acétonitrile. Parallèlement, le complexe $K_4[Mo^{IV}(CN)_8]$ (1.5 éq.) est dissous dans 5 mL du même solvant, puis ajouté à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes avant de filtrer un éventuel précipité. Des cristaux sont obtenus après quelques jours d'évaporation lente de la solution (rendement ~50 %).

A partir de ces précurseurs bimétalliques 3d-4f de nombreux composés mixtes peuvent potentiellement être obtenus. Il a été choisi de concentrer l'étude sur deux structures. La première a pour but d'obtenir un carré hétéro-tétra-métallique comprenant des ions lanthanides différents : $[Mo_2(Ni\text{-valen-Gd})_2(Ni\text{-valen-Tb})_2]$. Dans un deuxième temps, l'influence de la nature du métal 3d a été étudiée par la synthèse du composé $[Mo_2(Ni\text{-valen-Gd})_2(Cu\text{-valen-Gd})_2]$.

b) Considérations structurales

Les deux composés mixtes $[Mo_2(Ni\text{-valen-Gd})_2(Ni\text{-valen-Tb})_2]$ et $[Mo_2(Ni\text{-valen-Gd})_2(Cu\text{-valen-Gd})_2]$ sont obtenus sous forme de cristaux. Le complexe incorporant des ions lanthanides différents cristallise sous la forme d'aiguilles rouges de forme très similaire au carré hétéro-tri-métallique $Mo_2(Ni\text{-valen-Tb})_4$ précédemment obtenu au laboratoire. En revanche le complexe qui fait varier la nature du métal 3d forme des cristaux brun-rouge (plaquettes), couleur intermédiaire entre les cristaux correspondant aux espèces $Mo_2(Ni\text{-valen-Tb})_4$ (rouge) et $Mo_2(Cu\text{-valen-Tb})_4$ (brun), ce qui laisse présager l'obtention d'un carré mixte. La structure cristallographique des deux complexes mixtes n'est pas entièrement résolue à ce jour, cependant les paramètres de maille des cristaux ont été extraits. Le tableau suivant résume les valeurs des paramètres de maille des nouveaux composés ainsi que ceux des carrés hétéro-tri-métalliques de référence (Tableau 29).

| Formule | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Carrés de référence</i> | | | | |
| $Mo_2(CuGd)_4$ | 24.2459(19) | 14.7830(26) | 19.0797(17) | 106.908(7) |
| $Mo_2(NiGd)_4$ | 24.2436(31) | 14.9235(9) | 18.9530(49) | 107.940(14) |
| $Mo_2(NiTb)_4$ | 24.508(3) | 15.0896(19) | 19.216(19) | 108.027(9) |
| <i>Carrés mixtes</i> | | | | |
| $Mo_2(NiTb)_2(NiGd)_2$ | 24.22 | 14.88 | 19.17 | 108.74 |
| $Mo_2(NiGd)_2(CuGd)_2$ | 25.00 | 14.64 | 19.13 | 108.3 |

Tableau 29 : Comparaison des valeurs des paramètres de maille pour différents complexes

Le tableau précédent montre que les valeurs des paramètres de maille des composés sont très semblables, ce qui laisse penser qu'une structure analogue au carré décanucléaire est obtenue à partir du mélange de précurseurs bimétalliques. Néanmoins, même si la structure cristallographique du composé était complète, elle ne permettrait pas de connaître la position exacte des centres métalliques, et ce pour plusieurs raisons :

- La répartition des ions métalliques peut se faire de manière statistique (Figure 104a)
- Les unités bimétalliques pontantes du carré et celles pendantes sont très semblables d'un point de vue cristallographique, et ne permettent donc pas de différenciation des ions métalliques (Figure 104b)
- Enfin, il est possible d'observer la co-cristallisation de carrés hétéro-tri-métalliques différents (Figure 104c)

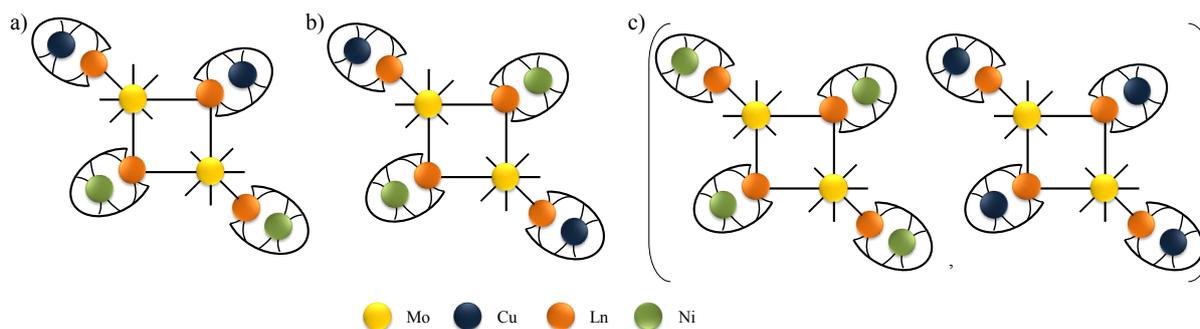


Figure 104 : Différents exemples de carrés multimétalliques potentiellement formés

Le remplacement d'un ion Cu^{II} par un ion Ni^{II} pourrait a priori être mis en évidence par la présence ou l'absence d'une molécule d'eau en position apicale. Cependant, celle-ci n'est pas toujours présente dans la structure du carré $\text{Mo}_2(\text{CuGd})_4$ et ne permet donc pas d'apporter une preuve suffisamment concluante. Au vu des résultats cristallographiques précédents il semble donc possible d'obtenir de nouvelles architectures carrées à partir d'un mélange d'ions métalliques. Néanmoins, il est difficile d'affirmer sans ambiguïté qu'une espèce hétéro-tétra-métallique a été obtenue sans connaître avec précision la position de chaque atome métallique.

c) Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge des deux nouveaux composés mixtes ont été enregistrés. Les deux spectres sont identiques et présentent les mêmes vibrations que celles observées pour les carrés hétéro-tri-métalliques de référence. A titre d'exemple, le spectre correspondant au complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Tb})_2]$ est présenté ci-dessous (Figure 105).

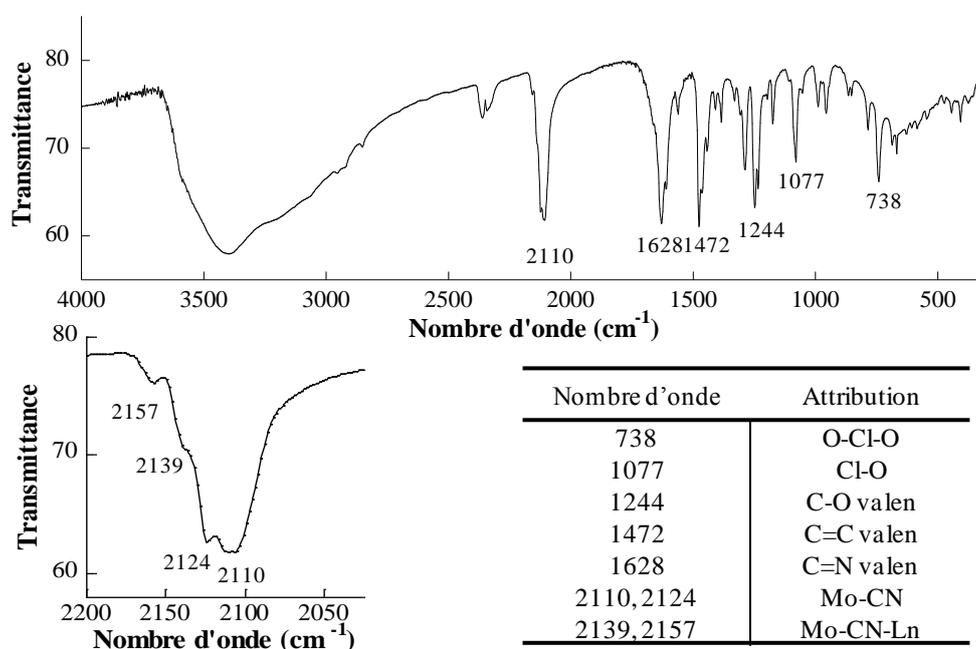


Figure 105 : Spectre Infra-Rouge du complexe mixte $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Tb})_2]$

Le spectre Infra-Rouge du composé présente les vibrations caractéristiques du ligand *valen* à 1628 cm^{-1} . Pour les deux complexes mixtes la région des cyanures montre l'apparition de cinq bandes

caractéristiques de la formation du carré décanucléaire. Les valeurs de ces vibrations sont sensiblement identiques pour tous les composés et sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 30).

| Composé | $V_{M-CN-Ln}$ | V_{M-CN} |
|--------------------------|---------------|------------|
| $[Mo_2(NiTb)_4]$ | 2140, 2159 | 2110, 2122 |
| $[Mo_2(CuGd)_4]$ | 2141, 2161 | 2110, 2124 |
| $[Mo_2(NiGd)_2(NiTb)_2]$ | 2139, 2157 | 2110, 2124 |
| $[Mo_2(NiGd)_2(CuGd)_2]$ | 2139, 2157 | 2107, 2123 |

Tableau 30 : bandes de vibrations des ligands cyanures des complexes mixtes et des carrés hétéro-tri-métalliques

De manière analogue aux carrés hétéro-tri-métalliques, les bandes de vibrations situées à basse énergie peuvent être attribuées aux ligands cyanures libres (2110, 2124 cm^{-1}) alors que celles apparaissant à plus haute énergie correspondent aux cyanures pontants (2139, 2157 cm^{-1}). L'intensité relative des bandes de vibration des ligands cyanures par rapport à celles correspondant au ligand *valen* suggère une proportion voisine d'octacyanomolybdate et de complexe bimétallique 3d-4f. Ainsi, la grande similitude des spectres Infra-Rouge des composés mixtes avec les carrés hétéro-tri-métalliques de référence suggère l'obtention de nouveaux carrés décanucléaires. La présence d'ions métalliques différents ne semble donc pas perturber la cristallisation de ces espèces.

d) Propriétés magnétiques

Afin d'obtenir des informations sur la nature des ions métalliques présents dans les nouveaux carrés, des mesures magnétiques ont été effectuées.

Les résultats correspondant au composé mixte $[Mo_2(Ni\text{-}valen\text{-}Gd)_2(Ni\text{-}valen\text{-}Tb)_2]$ sont difficiles à interpréter. L'ajout de l'ion Tb^{III} , par la présence du couplage spin-orbite, ne permet pas une comparaison aisée des courbes de susceptibilité magnétique et des courbes de première aimantation. De plus, le dépeuplement des sous-niveaux Stark en descendant en température ne permet pas non plus de simuler les courbes.

De ce fait, seul le composé mixte $[Mo_2(Ni\text{-}valen\text{-}Gd)_2(Cu\text{-}valen\text{-}Gd)_2]$ faisant varier la nature de l'ion métallique 3d sera étudié en détail ici. La figure suivante compare les propriétés magnétiques du complexe avec les carrés hétéro-tri-métalliques $[Mo_2(Cu\text{-}valen\text{-}Gd)_4]$ et $[Mo_2(Ni\text{-}valen\text{-}Gd)_4]$.

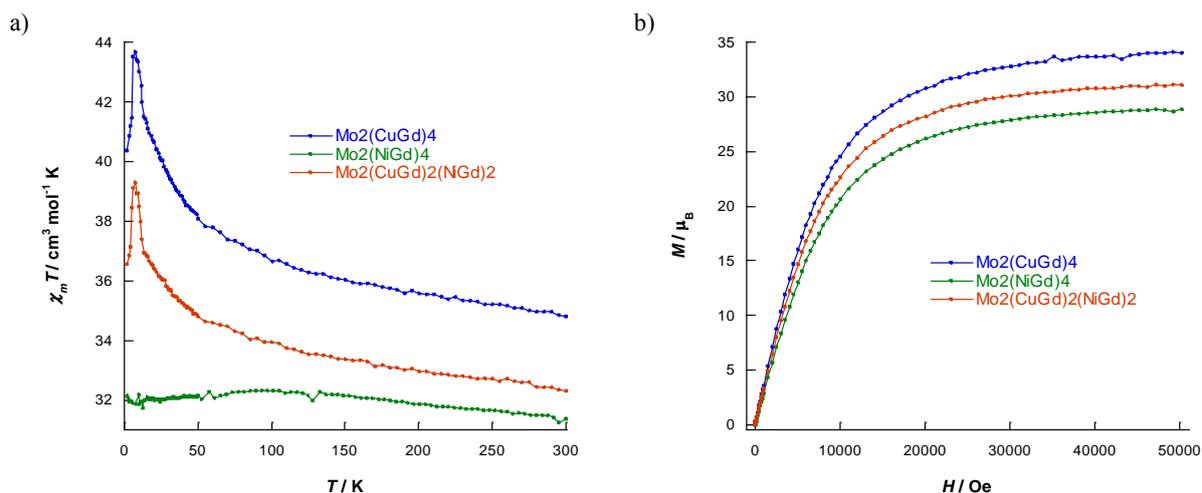


Figure 106 : Propriétés magnétiques des trois composés $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_4]$ (bleu), $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valen-Gd})_4]$ (vert) et $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$ (rouge)

a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température b) Courbe de première aimantation à 2 K

Dans les complexes présentés ci-dessus les seuls porteurs de spin sont l'ion Cu^{II} ($3d^9$, $S = 1/2$, $g = 2$) et l'ion Gd^{III} ($4f^7$, $S = 7/2$, $g = 2$). L'ion Mo^{IV} est diamagnétique, tout comme l'ion Ni^{II} du fait de sa géométrie plan carrée. Pour le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valen-Gd})_4]$ le produit $\chi_m T$ en fonction de la température montre un comportement paramagnétique attendu (quatre ions Gd^{III} sans interaction magnétique). Les deux autres complexes $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_4]$ et $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$ montrent une déviation positive à la loi de Curie, traduisant un couplage ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Gd^{III} résultant en spin total $S_{\text{GdCu}} = 4$. L'allure de la courbe du complexe mixte traduit donc la présence d'ions Cu^{II} au sein du complexe. Les valeurs du produit $\chi_m T$ attendues et expérimentales sont décrites dans le tableau suivant pour les trois complexes (Tableau 31).

| Composé | $\chi_m T$ à 300 K ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) | | $\chi_m T$ à basse température ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) | |
|---|--|--------------|--|--------------|
| | Théorique | Expérimental | Théorique | Expérimental |
| $[\text{Mo}_2(\text{CuGd})_4]$ | 34.50 | 34.80 | 40.00 | 43.67 |
| $[\text{Mo}_2(\text{NiGd})_2]$ | 31.50 | 31.37 | 31.50 | 32.10 |
| $[\text{Mo}_2(\text{NiGd})_2(\text{CuGd})_2]$ | 32.25 | 32.31 | 35.75 | 39.30 |

Tableau 31 : Comparaison des valeurs de $\chi_m T$ attendues et expérimentales pour les trois complexes

Pour chaque complexe les valeurs expérimentales à température ambiante et à basse température correspondent aux attentes théoriques obtenues d'après l'équation $\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \Sigma[S(S+1)]$. A haute température les ions sont considérés comme indépendants (absence d'interaction magnétique et $g = 2.0$ pour chaque ion). Les valeurs théoriques à basse température sont obtenues en considérant l'interaction ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Gd^{III} résultant en un spin $S_{\text{CuGd}} = 4$. Les valeurs relevées pour le complexe mixte sont intermédiaires à celles des deux complexes de référence et correspondent aux attentes théoriques d'un composé comportant une proportion égale d'ions Ni^{II} et Cu^{II} . Ces valeurs suggèrent ainsi l'obtention d'un composé comportant à la fois les ions $3d \text{Ni}^{\text{II}}$ et Cu^{II} .

Les valeurs théoriques et expérimentales concernant les courbes de première aimantation sont rassemblées dans le Tableau 32.

| Composé | Aimantation à saturation (μ_B) | |
|---|--------------------------------------|--------------|
| | Théorique | Expérimental |
| $[\text{Mo}_2(\text{CuGd})_4]$ | 32.0 | 34.11 |
| $[\text{Mo}_2(\text{NiGd})_4]$ | 28.0 | 28.86 |
| $[\text{Mo}_2(\text{NiGd})_2(\text{CuGd})_2]$ | 30.0 | 31.09 |

Tableau 32 : Comparaison des valeurs attendues et expérimentales des aimantations à saturation pour les trois complexes à 2 K

Encore une fois les valeurs expérimentales correspondent aux attentes théoriques. La valeur d'aimantation à saturation relevée pour le complexe mixte est intermédiaire à celle des deux complexes de référence, ce qui renforce l'hypothèse de l'obtention d'un carré mixte $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$.

Les propriétés magnétiques obtenues pour le complexe mixte $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$ montrent l'obtention d'un composé comportant les ions Cu^{II} et Gd^{III} en interaction ferromagnétique. De plus, il semble que le composé obtenu possède bien une proportion presque équivalente d'ions Ni^{II} et Cu^{II} . L'ensemble des résultats (IR, DRX, SQUID) démontre l'obtention d'architecture carrée mixte mais ne permet pas une localisation précise des ions métalliques. Il ne semble donc pas possible de trancher entre l'obtention d'une espèce hétéro-tétra-métallique et la possibilité de co-cristallisation de carrés hétéro-tri-métalliques différents.

3. Différencier les ions métalliques par l'utilisation de ligands spécifiques

L'ensemble des résultats du paragraphe précédent montre la probable obtention de nouvelles espèces hétéro-tétra-métalliques, en particulier un carré décanucléaire $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$. Cependant, il semble difficile de trouver une méthode de caractérisation permettant d'obtenir une preuve formelle de l'obtention d'une telle molécule et non la présence d'un mélange statistique d'espèces hétéro-tri-métalliques différentes. C'est pourquoi une nouvelle approche a été envisagée, qui consiste à différencier les ions métalliques par l'utilisation de ligands spécifiques. En admettant que les ligands soient suffisamment complexant pour éviter les échanges en solution, l'idée est alors de pouvoir identifier un ion métallique donné par le ligand lui-même. Quatre ligands différents ont été testés, différenciés par leur chaîne latérale carbonée : le *valen* (utilisé dans le paragraphe précédent), le *valpn* (trois carbones sur la chaîne latérale), *valcn* (avec un cyclohexane) et le *valbn* (avec un benzène).

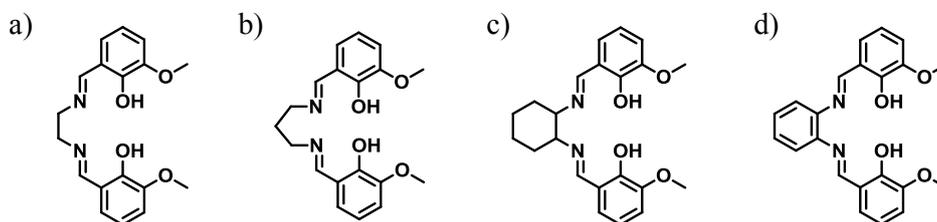


Figure 107 : Ligands compartimentés a) *valen* ; b) *valpn* ; c) *valcn* ; d) *valbn*

L'utilisation du ligand *valpn* était déjà connue au laboratoire⁸ pour permettre la synthèse d'un composé mixte montrant la co-cristallisation de deux carrés hétéro-tri-métalliques : le premier carré est similaire à celui obtenu avec le ligand *valen*, alors que le deuxième carré montre la complexation de deux octacyanomolybdates supplémentaires sur les ions lanthanides des unités pendantes (Figure 108).

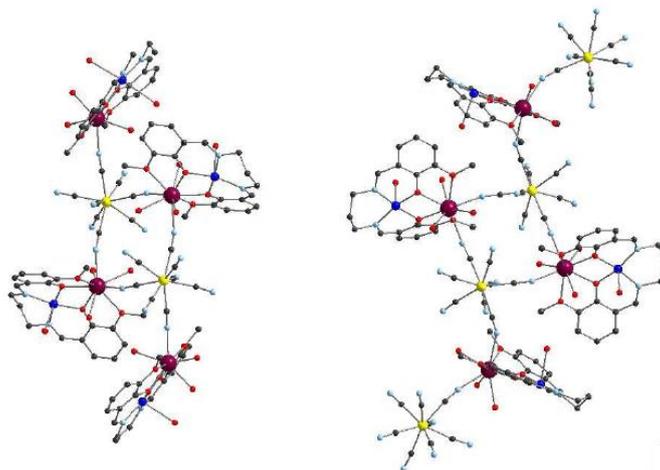


Figure 108 : Mélange de complexes trimétalliques obtenus avec le ligand *valpn*⁸

A partir des quatre ligands compartimentés présentés, de nombreuses briques bimétalliques 3d-4f peuvent être envisagées⁹⁻¹². Malgré de nombreux essais, seuls les précurseurs formés à partir des ligands *valen* et *valpn* ont permis d'obtenir un nouveau composé. En suivant le même protocole expérimental que dans le paragraphe précédent des cristaux ont pu être obtenus à partir des précurseurs $[\text{Ni-valen-Tb}]^{3+}$, $[\text{Cu-valpn-Tb}]^{3+}$ et $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$. Une structure partielle du composé obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal est présentée ci-dessous (Figure 109).

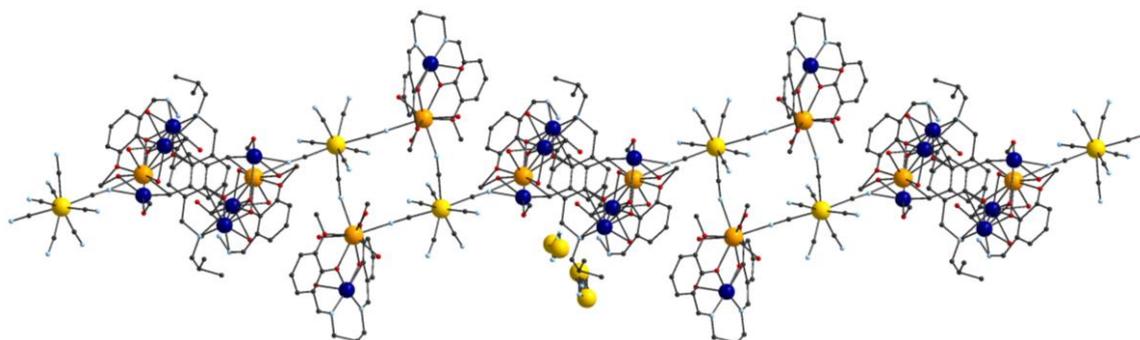


Figure 109 : Structure cristallographique partielle du complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2(\text{Ni-valen-Tb})_2]$

La structure obtenue pour le composé n'est que partielle mais cependant riche en informations. Le complexe cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_1/a$. Ce nouveau complexe cristallise sous la forme d'un carré $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2]$ dont la résolution des unités bimétalliques pontantes est sans ambiguïté. Les deux ions molybdène sont coordonnés à deux unités bimétalliques supplémentaires qui présentent un fort désordre structural. Ce désordre provient de la brique bimétallique qui adopte deux positions possibles, ce qui ne permet pas de savoir ici si l'entité formée est discrète ou si une chaîne de carrés est formée. Le désordre observé sur la brique bimétallique empêche également de connaître la nature du ligand qui la forme, *valen* ou *valpn*, il n'est donc pas possible de vérifier la présence des quatre ions métalliques dans la structure. Le désordre des briques bimétalliques montre également la présence d'atomes de molybdène à proximité.

Les paramètres de maille du nouveau composé sont $a = 19.5239(5) \text{ \AA}$, $b = 14.6965(13) \text{ \AA}$, $c = 23.3730(15) \text{ \AA}$ et $\beta = 93.026(5)^\circ$. Le groupe d'espace et les paramètres de maille sont différents de ceux du carré décanucléaire $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_4]$ pour lequel $a = 24.508(3) \text{ \AA}$, $b = 15.0896(19) \text{ \AA}$, $c = 19.216(19) \text{ \AA}$ et $\beta = 108.027(9)^\circ$ dans le groupe d'espace monoclinique $P 2_1/c$. Cependant il est

intéressant de noter que les valeurs des nouveaux paramètres de maille a et c sont proches de celles obtenues pour la co-cristallisation des carrés obtenus avec le ligand *valpn*, et le paramètre b vaut à peu près la moitié : $a = 23.411(4)$ Å, $b = 29.651(2)$ Å et $c = 20.235(2)$ Å. Si l'on ajoute la présence des atomes de molybdène supplémentaires, il est donc envisageable que la nouvelle structure fasse intervenir la co-cristallisation de deux complexes carrés, ajoutant de la difficulté au désordre déjà existant.

Cette nouvelle structure, bien que partielle, montre qu'il est possible de former à partir du ligand *valpn* une architecture carrée identique au complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_4]$. Dans le but de mieux discerner la nature des ligands utilisés (et donc celle des ions métalliques), des essais de cristallisation sont toujours en cours à partir des ligands *valcn* et *valbn*, qui possèdent des cycles sur leur chaîne latérale.

III. Assemblage hétéro-tétra-métallique $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valen-Tb})_2][\text{M}''(\text{terpy})_2]_2$

En partant des précurseurs décrits dans le paragraphe précédent, le $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ et la brique bimétallique $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-valen-Tb}^{\text{III}}]^{3+}$, et en présence d'un complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$, un nouvel assemblage hétéro-tétra-métallique a été obtenu. En outre, la nature des ions métalliques présents a pu être aisément modulée, permettant l'obtention de toute une famille de composés isostructuraux, de formule $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valen-Ln})_2][\text{M}''(\text{terpy})_2]_2(\text{A})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$; $\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$; $\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}$; $\text{M}'' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$, $\text{A} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$). De par leurs similitudes, les complexes seront présentés simultanément.

1. Synthèse des complexes

Les complexes de formule générale $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valen-Tb})_2][\text{M}'']_2$ sont obtenus par une méthode de synthèse relativement simple. Le précurseur bimétallique $[\text{M}^{\text{II}}\text{-valen-Ln}^{\text{III}}]^{3+}$ est préalablement synthétisé de la même manière qu'au paragraphe précédent. D'autre part, les complexes $[\text{M}''(\text{terpy})_2]^{2+}$ ($\text{M}'' = \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$) sont synthétisés d'après des protocoles décrits dans la littérature^{13,14} ; le complexe $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]$ est obtenu par addition de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_6$ à deux équivalents de 2,2':6',2''-terpyridine dans un mélange de solvants eau/acétonitrile (2 : 1). Les derniers complexes précurseurs $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ et $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ sont également synthétisés à part, par ajout de KCN sur un oxyde de molybdène Na_2MoO_4 (ou tungstène), réaction particulièrement dangereuse puisqu'elle fait intervenir un dégagement d'acide cyanhydrique (*cf Annexe V*).

Dans un premier temps, le complexe précurseur $[\text{M}^{\text{II}}\text{-valen-Tb}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ est solubilisé dans un mélange de solvants eau/acétonitrile puis additionné au cœur octacyanomolybdate $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ en quantité stœchiométrique, et la solution est agitée quelques minutes. Parallèlement, le complexe $[\text{M}''(\text{terpy})_2]$ est dissous dans 10 mL du même solvant, puis ajouté à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes avant de filtrer un éventuel précipité. Des cristaux rouge foncé en forme de diamant sont obtenus après quelques jours d'évaporation lente de la solution, avec des rendements variables selon la nature des métaux utilisés. Les meilleurs rendements sont observés pour les complexes comportant des atomes de Mo, Ni et Cu (50-70 %) alors que l'utilisation des précurseurs de Ru et Os donne des rendements de 20 à 40 %. L'emploi de précurseur $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ fait également chuter les rendements.

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 33 :

| Composé | | % Mo/W | % Cu/Ni | % Gd/Tb | % Ni/Ru/Os | % C | % N | % H | % Cl |
|--|--------------|--------|---------|---------|------------|-------|-------|------|------|
| [Mo ₂ (Cu-valen-Tb) ₂][Ni] ₂ | Théorique | 5.44 | 3.61 | 9.02 | 3.33 | 38.17 | 12.72 | 4.00 | 2.01 |
| | Expérimental | 5.46 | 3.65 | 8.55 | 3.39 | 39.77 | 13.73 | 3.77 | 1.57 |
| [Mo ₂ (Cu-valen-Tb) ₂][Os] ₂ | Théorique | 4.99 | 3.31 | 8.27 | | 35.03 | 12.41 | 3.60 | |
| | Expérimental | 4.20 | 3.89 | 7.35 | | 36.66 | 10.94 | 3.29 | |
| [W ₂ (Cu-valen-Tb) ₂][Ni] ₂ | Théorique | 9.74 | 3.36 | 8.41 | 3.11 | 35.62 | 12.11 | 3.47 | 1.88 |
| | Expérimental | 9.02 | 3.25 | 8.00 | 3.34 | 38.06 | 12.72 | 3.47 | 1.99 |
| [W ₂ (Cu-valen-Tb) ₂][Ru] ₂ | Théorique | 9.58 | 3.31 | 8.28 | 5.27 | 35.05 | 12.41 | 3.68 | |
| | Expérimental | 7.02 | 1.97 | 3.80 | 7.47 | 36.11 | 12.39 | 3.56 | |
| [W ₂ (Cu-valen-Tb) ₂][Os] ₂ | Théorique | 9.16 | 3.16 | 7.91 | | 33.50 | 11.86 | 3.51 | |
| | Expérimental | 9.06 | 2.74 | 7.11 | | 33.84 | 11.09 | 2.88 | |

Tableau 33: Analyses élémentaires des composés [M₂(M'-valen-Tb)₂][M'']₂

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Une étude par spectroscopie Infra-Rouge a été réalisée pour tous les complexes de la famille. Les spectres enregistrés sont sensiblement identiques. A titre d'exemple, le spectre correspondant au complexe [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ est présenté ci-dessous (Figure 110).

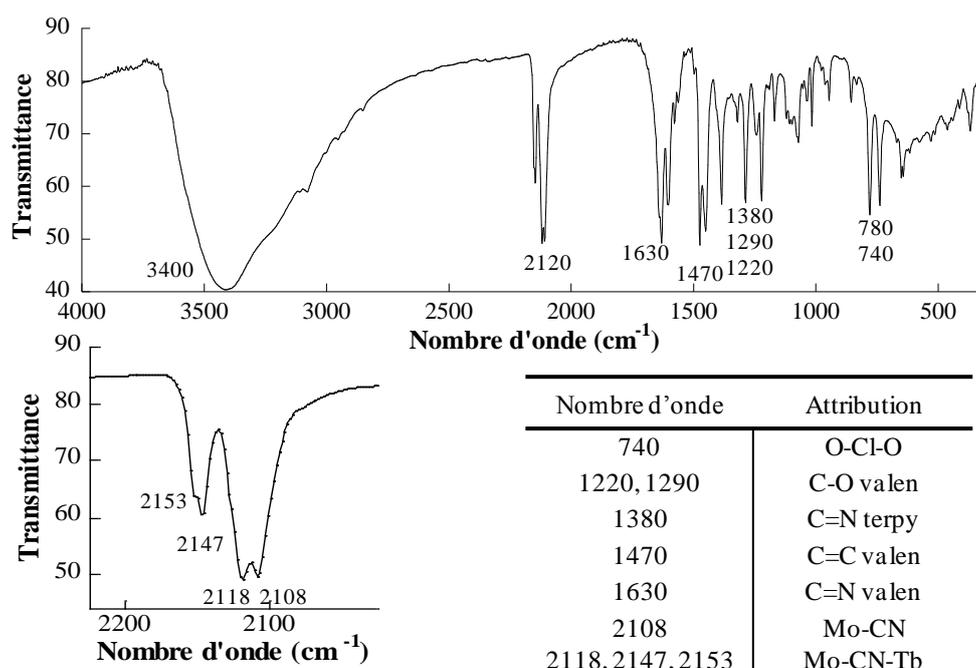


Figure 110 : Spectre Infra-Rouge du complexe [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ et principales attributions

Pour tous les complexes, la présence du ligand *valen* est montrée par la bande de vibration correspondant aux fonctions imines à 1630 cm⁻¹. Dans la région des cyanures, quatre bandes sont clairement visibles et ont des valeurs identiques pour tous les composés. Un tableau comparatif des valeurs des bandes cyanures est présenté pour l'ensemble des complexes (Tableau 34).

| Composé | $\nu_{M-CN-Ln}$ | ν_{M-CN} |
|---------------------------|-----------------|--------------|
| [MoNiTb][Ni] ₂ | 2151, 2145 | 2118, 2107 |
| [MoCuTb][Ni] ₂ | 2153, 2147 | 2118, 2108 |
| [MoCuTb][Ru] ₂ | 2152, 2146 | 2118, 2107 |
| [MoCuTb][Os] ₂ | 2152, 2145 | 2118, 2107 |
| [WCuTb][Ni] ₂ | 2151, 2141 | 2118, 2107 |
| [WCuTb][Ru] ₂ | 2152, 2142 | 2116, 2105 |
| [WCuTb][Os] ₂ | 2151, 2141 | 2114, 2104 |
| [MoCuTb][Ni][Ru] | 2152, 2146 | 2118, 2107 |

Tableau 34 : Bandes de vibration des ligands cyanures pour les complexes $[M_2(M^{\text{valen-Tb}})_2][M''(\text{terpy})_2]_2$

Les vibrations des bandes cyanures se divisent en deux groupes. A basse énergie deux bandes sont observables à 2118 cm^{-1} et 2107 cm^{-1} et peuvent être attribuées aux cyanures libres. Les deux autres bandes de vibration situées à plus haute énergie (2141 cm^{-1} et 2145 cm^{-1}) peuvent être attribuées aux cyanures pontants. Le ratio des intensités des bandes cyanures semble montrer une plus grande proportion de cyanures libres que de cyanures pontants.

Les bandes de vibration attribuées aux ions nitrate issus de la brique bimétallique $[\text{Cu-valen-Tb}]^{3+}$ sont absentes ici ce qui suggère une complexation des deux précurseurs. Pour les composés synthétisés à partir de complexes Ni^{II} , des bandes de vibrations correspondant aux contre-ions perchlorate sont visibles à 740 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} . Les complexes issus des précurseurs de Ru^{II} et d' Os^{II} montrent quant à eux des bandes de vibration correspondant aux contre-ions nitrate.

3. Structures cristallographiques

Des cristaux de morphologie très similaire ont été obtenus pour l'ensemble des composés de la famille. Les structures cristallographiques de cinq d'entre eux ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal (les caractérisations des autres composés sont en cours). Cependant, les autres techniques de caractérisations (spectres Infra-Rouge, analyses élémentaires) laissent présager l'isostructuralité des composés.

Les composés dont la structure cristallographique a pu être résolue sont les suivants :

- $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$
- $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$
- $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$
- $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$
- Et un composé mixte $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]$

Les principales données cristallographiques des complexes sont résumées dans le Tableau 35.

| $[(M(CN)_6\{\mu-CN\}TbCuC_{18}H_{18}N_2O_4)_2][M'C_{30}H_{22}N_6]_2[A]_2 \cdot 15H_2O$ (M = Mo, W ; M' = Ni, Ru, Os, A = ClO ₄ , NO ₃) | | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Composé | [MoCuTb][Ni] ₂ | [MoCuTb][Ru] ₂ | [WCuTb][Ni] ₂ | [WCuTb][Os] ₂ | [MoCuTb][Ni][Ru] |
| Masse molaire (g/mol) | 2767.51 | 3059.35 | 3018.71 | 3341.38 | 2818.33 |
| Système cristallin | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | F _{ddd} (70) | F _{ddd} (70) | F _{ddd} (70) | F _{ddd} (70) | F _{ddd} (70) |
| a (Å) | 23.0051(4) | 22.9246(7) | 23.0007(7) | 22.8937(7) | 23.0696(6) |
| b (Å) | 29.8285(6) | 29.8958(9) | 29.7883(9) | 29.8563(10) | 29.8187(8) |
| c (Å) | 42.1334(8) | 41.9514(14) | 42.1077(12) | 41.8842(13) | 42.2616(11) |
| α (°) = β (°) = γ (°) | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Volume (Å ³) | 28980.88(95) | 28751.36(156) | 28850.16(149) | 28618.74(157) | 29071.99(132) |
| Nb réflexions | 83991 | 55017 | 85990 | 68209 | 97739 |
| θ _{max} | 32.02 | 29.97 | 32.02 | 32.02 | 32.01 |
| R _{int} | 0.0208 | 0.0334 | 0.0254 | 0.0330 | 0.0206 |
| R1 (all data) | 0.0607 | 0.0618 | 0.0549 | 0.0637 | 0.0630 |
| wR2 [F ² > 2s(F ²)] | 0.1210 | 0.0934 | 0.0846 | 0.1012 | 0.1365 |

Tableau 35 : Principales données cristallographiques des complexes $[M_2(M'-valen-Ln)_2][M''(terpy)_2]_2$

Les cinq complexes sont donc isostructuraux. Ils cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique F_{ddd} (70). Les paramètres de maille sont sensiblement identiques d'un composé à l'autre, avec des valeurs de l'ordre de $a = 22.99$ Å, $b = 29.73$ Å et $c = 42.07$ Å. Les complexes cristallisent sous la forme d'un carré hétéro-tri-métallique composé de deux complexes octacyanométallates reliés à deux unités $[Cu-valen-Tb]^{3+}$ via des ponts cyanures entre les ions lanthanide et les métaux cyanés. Le carré formé $[M^{IV}_2(Cu^{II}-valen-Tb^{III})_2]^{2-}$ (M = Mo^{IV}, W^{IV}) est donc chargé deux fois négativement. Deux complexes $[M^{II}(terpy)_2]^{2+}$ (M = Ni^{II}, Ru^{II}, Os^{II}) complètent la structure, et l'électroneutralité est assurée par la présence d'un contre-ion nitrate ou perchlorate. Lorsque la structure est formée à partir des complexes $[Ru(terpy)_2]^{2+}$ ou $[Os(terpy)_2]^{2+}$ le contre-ion supplémentaire est un nitrate, alors qu'en présence du $[Ni(terpy)_2]^{2+}$ c'est un ion perchlorate qui assure l'électroneutralité. 15 molécules d'eau complètent la structure.

Les structures cristallographiques des cinq complexes sont représentées ci-dessous (Figure 111- Figure 115). Au sein de la structure les deux complexes $[M(terpy)_2]$ sont identiques, par soucis de clarté un seul des complexes sera représenté ici.

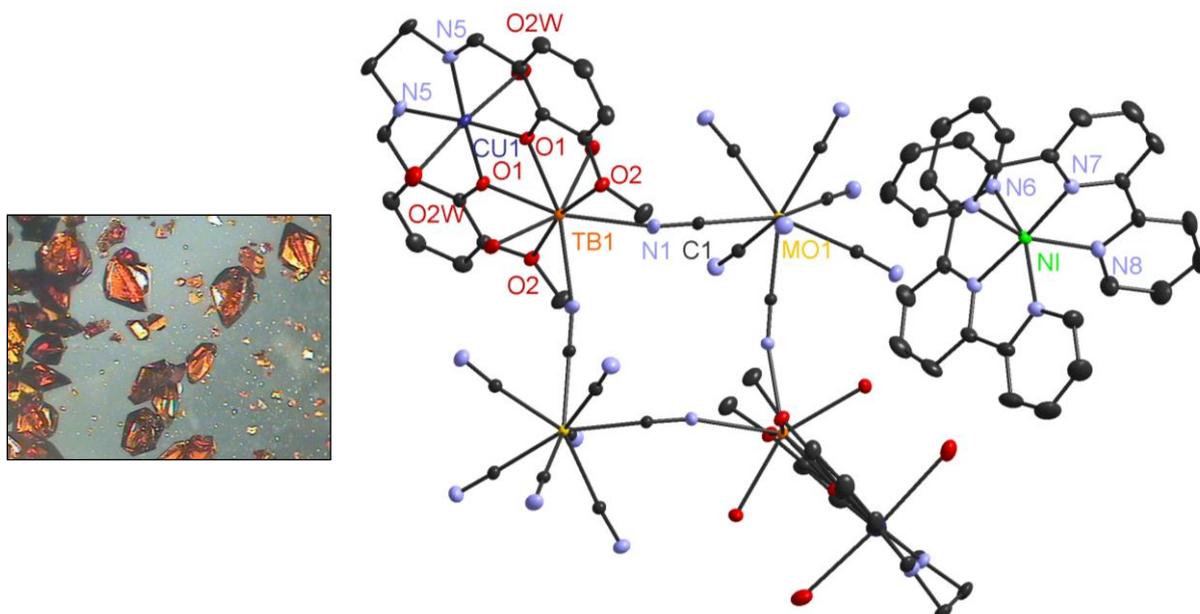


Figure 111 : Structure cristallographique du complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2]_2$

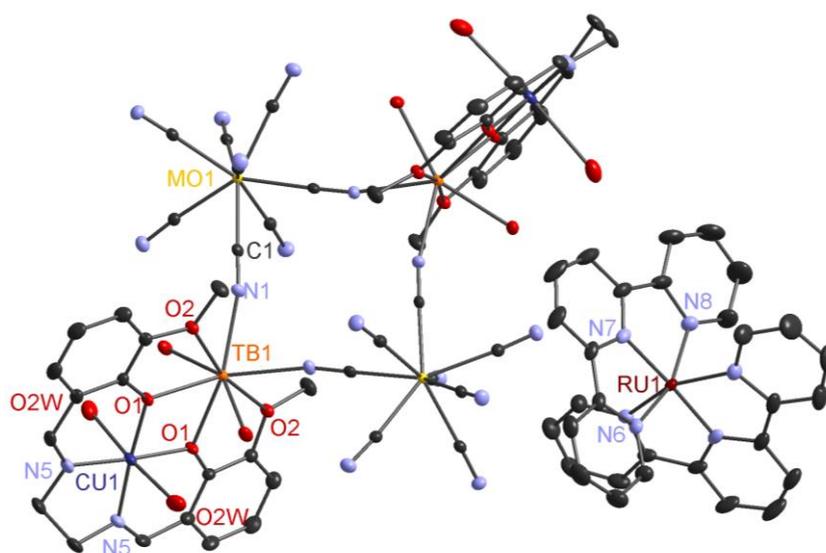


Figure 112 : Structure cristallographique du complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru(terpy)_2]_2$

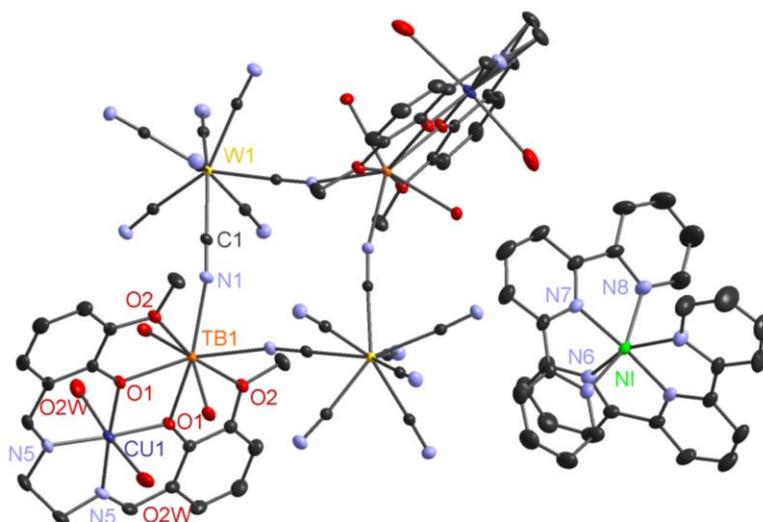


Figure 113 : Structure cristallographique du complexe $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2]_2$

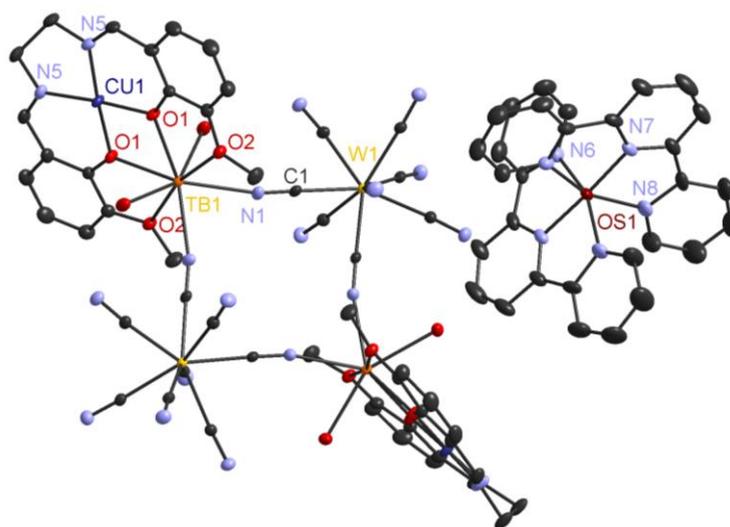
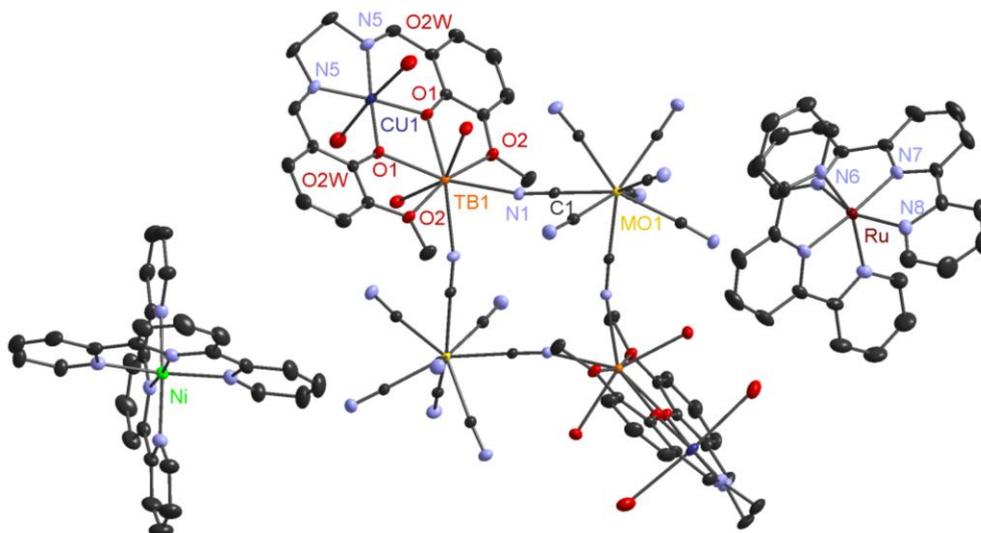


Figure 114 : Structure cristallographique du complexe $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Os(terpy)_2]_2$

Cas particulier du complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2][Ru(terpy)_2]$

Le cinquième complexe représenté ici est de formule $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2][Ru(terpy)_2]$. C'est donc un complexe mixte, dont la synthèse est différente des autres complexes. Le mode opératoire consiste à synthétiser dans un premier temps un complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2]_2$, obtenu sous forme de cristaux. Ces cristaux sont ensuite redissous dans un mélange de solvants eau/acétonitrile, avant l'ajout d'un équivalent de complexe $[Ru(terpy)_2](PF_6)_2$. Après quelques minutes d'agitation le mélange est laissé en évaporation lente. Des cristaux sont récoltés quelques jours plus tard, dont l'analyse par diffraction des rayons X montre une occupation des sites $[M(terpy)_2]$ en proportion équivalente d'ions Ni^{II} et Ru^{II} . Les cristaux sont de forme homogène, et de couleur intermédiaire entre ceux ne comportant que des complexes de nickel (brun-rouge) et ceux comprenant les complexes de ruthénium (rouge vif), ce qui suppose une homogénéité dans la répartition des ions métalliques. Des analyses élémentaires sont en cours afin de confirmer ce résultat.

Figure 115 : Structure cristallographique du complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$

Les principales distances interatomiques et angles des composés sont présentés dans les tableaux suivants (Tableau 36-Tableau 40).

| $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ | | | |
|--|---------------------|----------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.1247(0)-2.1686(0) | Mo-C-N pontant | 175.776(1) |
| C-N pontant | 1.1583(0) | Mo-C-N libres | 174.081(1)-178.444(1) |
| C-N libres | 1.1554(0)-1.1569(0) | Tb-N1-C1 | 167.079(1) |
| Tb-N1 | 2.3895(0) | Tb-O1-Cu | 105.122(1) |
| Tb-O2 (méthoxy) | 2.527(0) | O1-Cu-O1 | 83.120(1) |
| Tb-O1 (phénoxo) | 2.3058(0) | O1-Cu-N5 | 94.747(1) |
| Tb-O1W (H ₂ O) | 2.3864(0) | N5-Cu-N5 | 87.564(1) |
| Cu-O1 (phénoxo) | 1.9091(0) | O2W-Cu-O2W | 175.747(1) |
| Cu-O2W (H ₂ O) | 2.6449(0) | C1-Mo-C1 | 77.452(1) |
| Cu-N5 | 1.9176(0) | N1-Tb-N1 | 76.286(1) |
| Mo-Mo | 8.0375(1) | N-Ni-N (trans) | 104.457(1)-176.041(1) |
| Tb-Tb | 7.8754(1) | N-Ni-N (cis) | 78.060(1)-99.076(1) |
| Tb-Mo | 5.6264(1) | | |
| Tb-Cu | 3.3554(1) | | |
| Mo---Ni(terpy) | 9.0494(1) | | |
| Cu---Ni(terpy) | 9.7353(1) | | |
| Tb---Ni(terpy) | 9.4590(1) | | |
| Ni-N | 1.9929(0)-2.1028(0) | | |

Tableau 36 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

| [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ru(terpy)₂]₂ | | | |
|---|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.1347(0)-2.1784(1) | Mo-C-N pontant | 174.887(2) |
| C-N pontant | 1.1536(0) | Mo-C-N libres | 175.112(2)-178.369(3) |
| C-N libres | 1.1482(0)-1.1519(0) | Tb-N1-C1 | 168.834(2) |
| Tb-N1 | 2.3934(1) | Tb-O1-Cu | 105.153(2) |
| Tb-O2 (méthoxy) | 2.5336(1) | O1-Cu-O1 | 83.100(2) |
| Tb-O1 (phénoxo) | 2.3066(1) | O1-Cu-N5 | 94.685(2) |
| Tb-O1W (H ₂ O) | 2.3879(1) | N5-Cu-N5 | 87.725(2) |
| Cu-O1 (phénoxo) | 1.9091(0) | O2W-Cu-O2W | 176.044(1) |
| Cu-O2W (H ₂ O) | 2.6312(1) | C1-Mo-C1 | 77.240(1) |
| Cu-N5 | 1.9095(0) | N1-Tb-N1 | 76.991(1) |
| Mo-Mo | 8.0928(2) | N-Ru-N (trans) | 102.719(1)-176.861(2) |
| Tb-Tb | 7.8386(3) | N-Ru-N (cis) | 79.612(2)-98.973(2) |
| Tb-Mo | 5.6333(1) | | |
| Tb-Cu | 3.3567(1) | | |
| Mo---Ru(terpy) | 9.0643(2) | | |
| Cu---Ru(terpy) | 9.7273(2) | | |
| Tb---Ru(terpy) | 9.4647(2) | | |
| Ru-N | 1.9876(0)-2.0612(0) | | |

Tableau 37 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ru(terpy)₂]₂

| [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ | | | |
|--|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| W-C | 2.1339(0)-2.1713(1) | W-C-N pontant | 175.328(2) |
| C-N pontant | 1.1500(0) | W-C-N libres | 175.138(2)-178.070(3) |
| C-N libres | 1.1524(0)-1.1555(0) | Tb-N1-C1 | 167.187(2) |
| Tb-N1 | 2.3887(1) | Tb-O1-Cu | 105.291(1) |
| Tb-O2 (méthoxy) | 2.5326(1) | O1-Cu-O1 | 82.925(2) |
| Tb-O1 (phénoxo) | 2.3015(0) | O1-Cu-N5 | 94.903(1) |
| Tb-O1W (H ₂ O) | 2.3896(1) | N5-Cu-N5 | 87.474(2) |
| Cu-O1 (phénoxo) | 1.9057(0) | O2W-Cu-O2W | 175.631(2) |
| Cu-O2W (H ₂ O) | 2.6654(1) | C1-W-C1 | 77.143(3) |
| Cu-N5 | 1.9236(0) | N1-Tb-N1 | 76.711(1) |
| W-W | 8.0664(2) | N-Ni-N (trans) | 104.182(2)-175.843(2) |
| Tb-Tb | 7.8516(2) | N-Ni-N (cis) | 78.022(1)-98.982(2) |
| Tb-W | 5.6284(1) | | |
| Tb-Cu | 3.3529(1) | | |
| W---Ni(terpy) | 9.0540(2) | | |
| Cu---Ni(terpy) | 9.7519(2) | | |
| Tb---Ni(terpy) | 9.4544(2) | | |
| Ni-N | 1.9911(0)-2.1095(0) | | |

Tableau 38 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂

| [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Os(terpy)₂]₂ | | | |
|--|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| W-C | 2.1329(0)-2.1789(0) | W-C-N pontant | 175.175(2) |
| C-N pontant | 1.1516(0) | W-C-N libres | 175.128(2)-177.423(2) |
| C-N libres | 1.1524(0)-1.1592(0) | Tb-N1-C1 | 166.566(2) |
| Tb-N1 | 2.3901(1) | Tb-O1-Cu | 105.289(1) |
| Tb-O2 (méthoxy) | 2.5325(1) | O1-Cu-O1 | 82.836(2) |
| Tb-O1 (phénoxo) | 2.2976(1) | O1-Cu-N5 | 94.956(1) |
| Tb-O1W (H ₂ O) | 2.3860(1) | N5-Cu-N5 | 87.449(2) |
| Cu-O1 (phénoxo) | 1.9064(0) | O2W-Cu-O2W | 176.296(1) |
| Cu-O2W (H ₂ O) | 2.6399(0) | C1-W-C1 | 77.239(1) |
| Cu-N5 | 1.9128(0) | N1-Tb-N1 | 76.725(1) |
| W-W | 8.0774(2) | N-Os-N (trans) | 103.070(0)-176.813(2) |
| Tb-Tb | 7.8329(2) | N-Os-N (cis) | 78.370(1)-99.333(2) |
| Tb-W | 5.6258(1) | | |
| Tb-Cu | 3.3502(1) | | |
| W---Os(terpy) | 9.0467(2) | | |
| Cu---Os(terpy) | 9.7173(2) | | |
| Tb---Os(terpy) | 9.4498(2) | | |
| Os-N | 1.9895(0)-2.0674(0) | | |

Tableau 39 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Os(terpy)₂]₂

| [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂][Ru(terpy)₂] | | | |
|--|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.1293(0)-2.1707(0) | Mo-C-N pontant | 175.593(2) |
| C-N pontant | 1.1569(0) | Mo-C-N libres | 174.763(2)-178.401(2) |
| C-N libres | 1.1489(0)-1.1559(0) | Tb-N1-C1 | 166.642(2) |
| Tb-N1 | 2.3894(0) | Tb-O1-Cu | 105.151(1) |
| Tb-O2 (méthoxy) | 2.5294(1) | O1-Cu-O1 | 82.991(2) |
| Tb-O1 (phénoxo) | 2.3049(0) | O1-Cu-N5 | 94.758(1) |
| Tb-O1W (H ₂ O) | 2.3933(0) | N5-Cu-N5 | 87.630(2) |
| Cu-O1 (phénoxo) | 1.9127(0) | O2W-Cu-O2W | 175.514(1) |
| Cu-O2W (H ₂ O) | 2.6273(1) | C1-Mo-C1 | 77.254(1) |
| Cu-N5 | 1.9167(0) | N1-Tb-N1 | 76.494(1) |
| Mo-Mo | 8.0709(2) | N-Ni/Ru-N (trans) | 104.358(1)-175.845(2) |
| Tb-Tb | 7.8474(2) | N-Ni/Ru-N (cis) | 78.281(1)-98.701(1) |
| Tb-Mo | 5.6285(1) | | |
| Tb-Cu | 3.3579(1) | | |
| Mo---Ni/Ru(terpy) | 9.0741(2) | | |
| Cu---Ni/Ru(terpy) | 9.7276(2) | | |
| Tb---Ni/Ru(terpy) | 9.4732(1) | | |
| Ni/Ru-N | 1.9894(0)-2.0857(0) | | |

Tableau 40 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂][Ru(terpy)₂]

Les structures présentées sont donc formées d'un carré hétéro-tri-métallique [M₂(Cu-valen-Tb)₂] (M = Mo, W) et de deux complexes [M'(terpy)₂] (M = Ni, Ru, Os). Chaque ion métallique ne possède qu'un seul type d'environnement cristallographique. La structure carrée est formée par deux atomes de molybdène (ou tungstène) reliés alternativement par des ponts cyanures à deux ions terbium. La nature

du métal occupant le « coin » du carré (Mo ou W) n'a pas d'influence sur la structure. Les distances M-Tb correspondant aux « côtés » du carré sont identiques d'un carré à l'autre, avec une valeur moyenne de 5.6285 Å. Les distances Tb-Tb sont de l'ordre de 7.849 Å et les distances Mo-Mo ou W-W de 8.069 Å en moyenne. De même, les angles du carré sont semblables pour tous les complexes, avec des valeurs moyennes de 77.266° pour l'angle C-M-C et 76.641° pour N-Tb-N. Les angles des ponts cyanures sont très linéaires, avec une valeur moyenne proche de 176°, et la linéarité du ligand cyanure ne semble pas affectée par la coordination avec l'ion lanthanide.

Dans tous les complexes l'atome de terbium est octacoordonné. L'ion terbium forme quatre liaisons avec les oxygène du ligand (deux oxygène méthoxy et deux phénoxo), deux liaisons supplémentaires avec les molécules de solvant (H₂O) et enfin deux liaisons de coordination forment le carré en lui-même. Les longueurs de liaison Tb-O(méthoxy) (environ 2.5 Å) sont sensiblement plus longues que les liaisons Tb-N (environ 2.4 Å) et les liaisons Tb-O(phénoxo) (environ 2.3 Å).

L'ion cuivre(II) est quant à lui hexacoordonné avec une géométrie octaédrique déformée. Cet atome est complexé par l'environnement N₂O₂ du ligand et par deux molécules d'eau en positions apicales. Les angles N5-Cu-N5 et N5-Cu-O1 sont proches de 90° alors que l'angle O1-Cu-O1 est plus fermé, avec une valeur moyenne de 82.99°. Les longueurs de liaisons Cu-O1 et Cu-N5 sont de l'ordre de 1.90 Å, alors que les liaisons apicales avec les molécules d'eau sont beaucoup plus longues, à la limite de la liaison de coordination, avec des valeurs voisines de 2.63 Å. La distance moyenne entre les ions Tb^{III} et Cu^{II} au sein de la brique [Cu-Tb]³⁺ est de 3.35 Å.

Le complexe [M(terpy)₂] (M = Ni, Ru, Os) qui joue le rôle de contre-ion est presque identique pour toutes les structures. La géométrie du métal est proche de l'octaèdre, avec des angles N-M-N (cis) compris entre 78° et 99° et des angles N-M-N (trans) d'environ 180°. De même, les distances M-N sont semblables pour tous les complexes avec une valeur moyenne de 2.0 Å.

Les distances intermoléculaires sont également semblables selon les structures, avec des valeurs de 9.4 Å en moyenne. Pour tous les complexes, la plus courte distance intermoléculaire observée est relevée entre l'octacyanométallate et le métal de la brique [M(terpy)₂]²⁺ (environ 9.0 Å).

Dans le cristal, les molécules sont isolées les unes des autres, avec des distances métal-métal observées toujours supérieures à 9.5 Å. Il est par ailleurs intéressant de noter que les molécules s'agencent de sorte que les centres métalliques soient tous alignés selon l'axe cristallographique c (Figure 116).

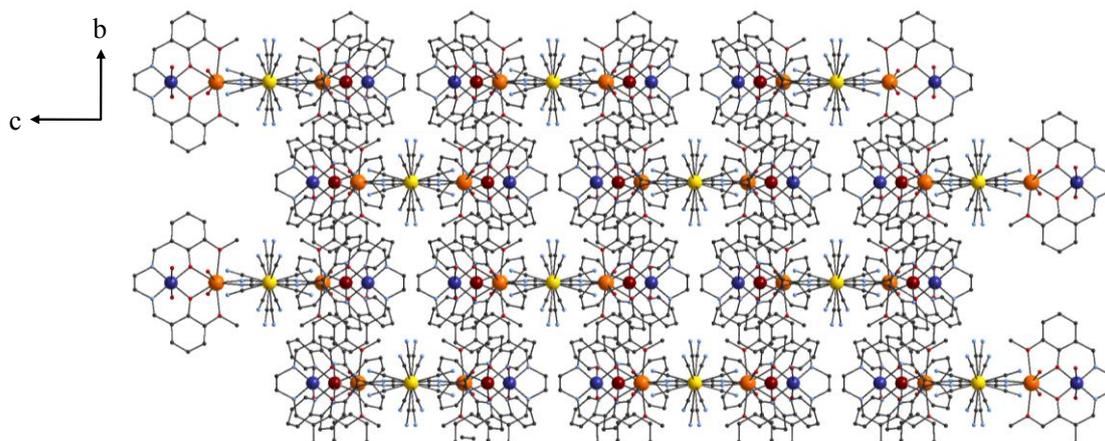


Figure 116 : Arrangement des complexes selon l'axe cristallographique c (Cu (bleu) ; Tb (orange) ; Mo (jaune) ; Ru (rouge))

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique de l'ensemble des composés de la famille $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valen-Ln})_2][\text{M}'']_2$ a été étudié par magnétométrie SQUID.

a) Etude du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu du complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées sur la Figure 117.

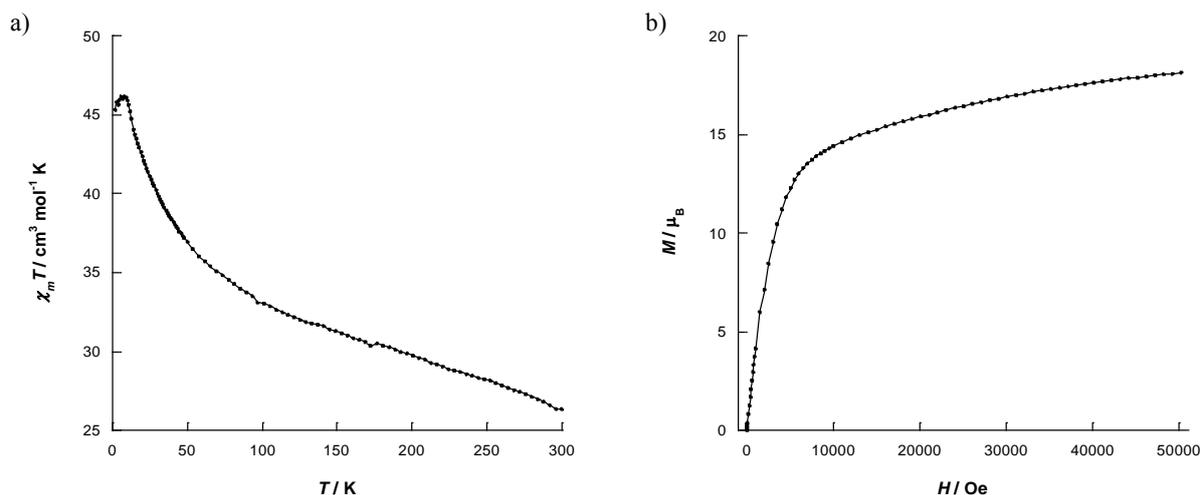


Figure 117 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K. La valeur obtenue à haute température est de $26.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur théorique attendue de $26.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour deux ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2$), Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) et les deux ions Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2$) des contre-ions :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + 2 g_{\text{Ni}}^2 S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1) + g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente linéairement jusqu'à environ 50 K, puis augmente plus fortement pour atteindre une valeur maximale de $46.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 7.9 K, avant de redescendre légèrement. Du fait du dépeuplement des sous-niveaux Stark, il est difficile d'établir la nature de l'interaction d'échange entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . Cependant, la déviation positive à la loi de Curie semble indiquer un couplage de nature ferromagnétique entre les porteurs de spin, hypothèse privilégiée dans la littérature¹⁵. La comparaison des courbes avec l'espèce $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Gd})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ permettrait d'obtenir plus d'informations, mais le produit n'a malheureusement pas pu être synthétisé.

La courbe de première aimantation montre une augmentation rapide à bas champ, ce qui suggère un couplage de nature ferromagnétique entre les porteurs de spin. La valeur obtenue de $18.11 \mu_B$ à 70 kOe est proche de la saturation et comparable aux courbes reportées dans la littérature pour ce type de complexes¹⁶.

b) Etude du composé $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru(terpy)_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu concernant le complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru(terpy)_2]_2$ sont représentées ci-dessous (Figure 118).

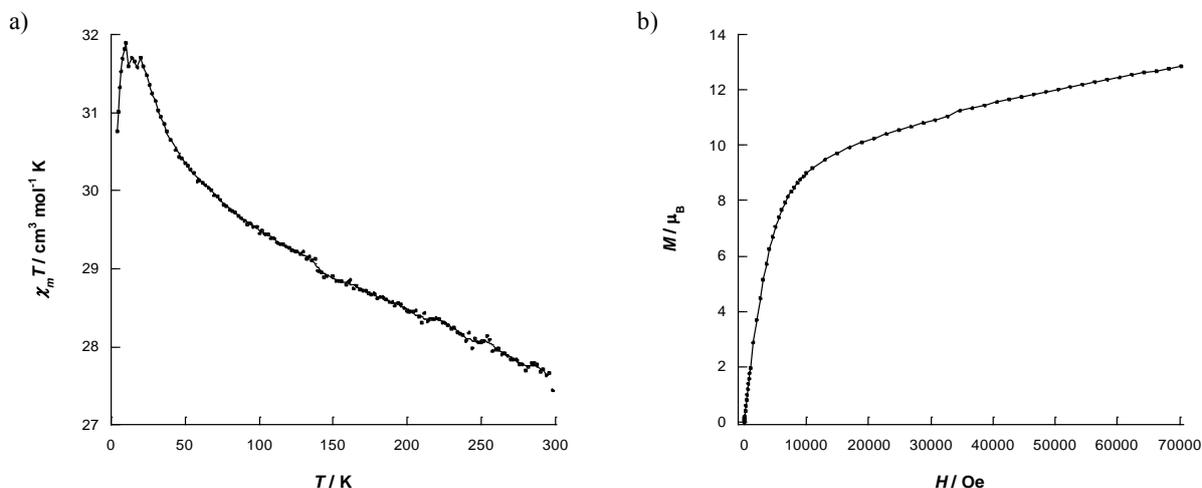


Figure 118 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru(terpy)_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 500 Oe. L'ion Ru^{II} étant diamagnétique dans le complexe $[Ru^{II}(terpy)_2]$, il ne génère aucune contribution. La valeur du produit $\chi_m T$ observée à haute température est de $27.44 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement supérieure à la valeur attendue de $24.275 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour deux ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2$) et deux ions Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + g_{Tb}^2 J_{Tb}(J_{Tb}+1)]$$

Le produit $\chi_m T$ croît lorsque la température baisse, pour atteindre la valeur maximale de $31.89 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 10 K. Cette variation du produit $\chi_m T$ est similaire au complexe précédent, ce qui montre que le contre-ion $[Ni^{II}(terpy)_2]$ n'est pas en interaction avec le carré hétéro-tri-métallique.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $12.85 \mu_B$ à 70 kOe, inférieure à celle reportée pour le précédent complexe, ce qui est attendu compte tenu de l'absence d'ions nickel. De plus la courbe ne montre pas de saturation nette.

c) Etude du composé $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Os(terpy)_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu du complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Os(terpy)_2]_2$ sont représentées sur la Figure 119.

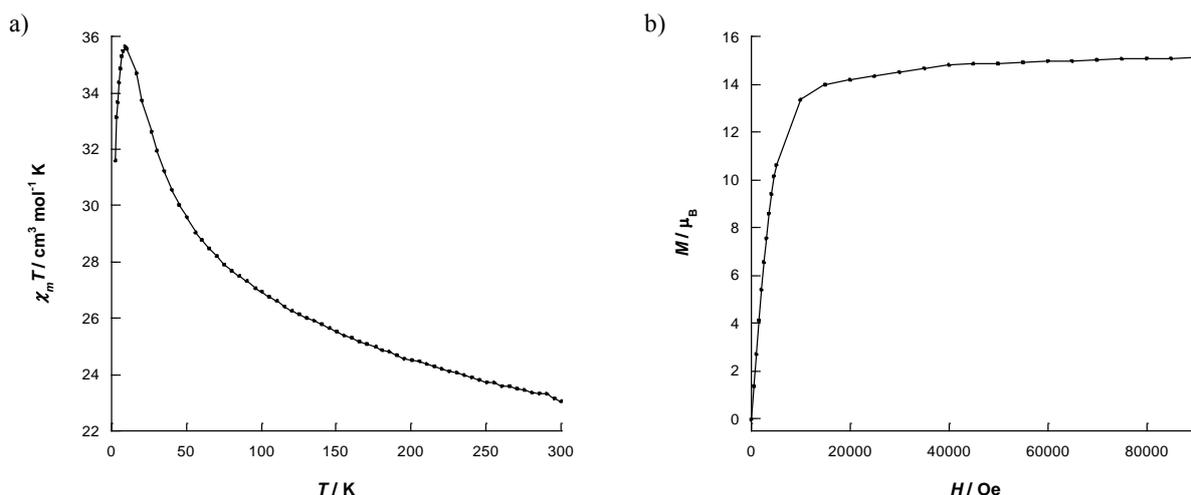


Figure 119 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2.2 K du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur attendue à haute température de $24.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ est la même que pour le complexe précédent puisque le contre-ion $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]$ est également diamagnétique. Expérimentalement, la valeur obtenue est en bon accord, avec une valeur de $23.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ obtenue à 300 K. Encore une fois l'allure de la courbe est similaire aux précédents complexes. Le produit $\chi_m T$ augmente lorsque la température décroît, pour atteindre une valeur maximale de $35.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9.2 K.

La courbe d'aimantation en fonction du champ réalisée jusqu'à 90 kOe permet d'obtenir sans ambiguïté la valeur de l'aimantation à saturation. La valeur obtenue est de $15.11 \mu_B$, ce qui paraît cohérent avec la valeur précédemment obtenue de $18.11 \mu_B$ pour le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$, compte tenu ici de l'absence des ions Ni^{II} .

d) Etude du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu pour le complexe $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées ci-dessous (Figure 120).

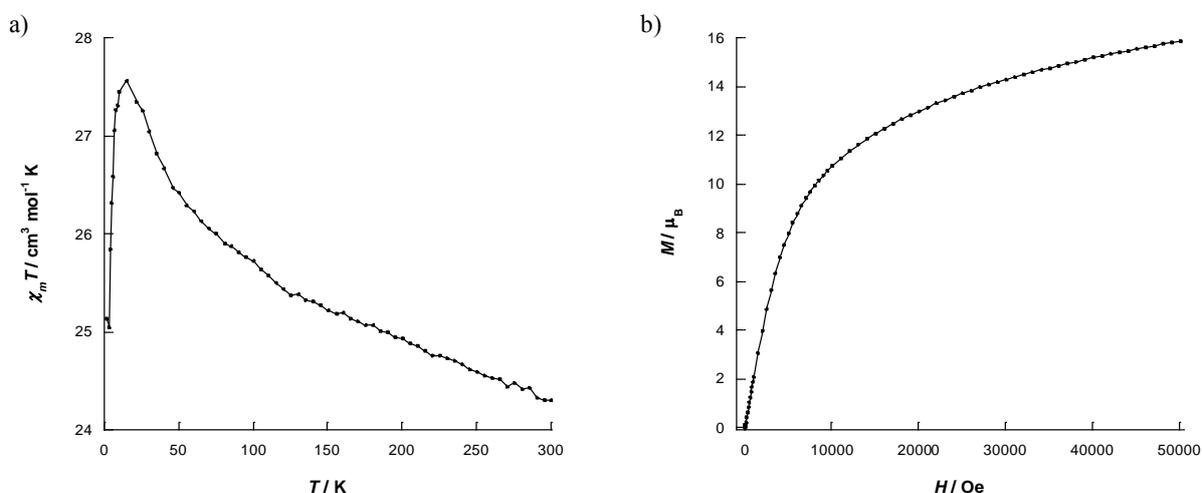


Figure 120 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. L'ion W^{IV} est diamagnétique, comme l'ion Mo^{IV} . La valeur attendue à haute température est donc la même que pour le complexe au molybdène, de $26.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Expérimentalement, la valeur obtenue est légèrement inférieure avec une valeur relevée de $24.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 300 K. Lorsque la température décroît le produit $\chi_m T$ augmente pour atteindre une valeur maximale de $27.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 18.3 K.

La courbe d'aimantation en fonction du champ montre une valeur maximum de $15.90 \mu_B$ sans que la saturation ne soit atteinte.

e) Etude du composé $[W_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu du complexe $[W_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées sur la Figure 121.

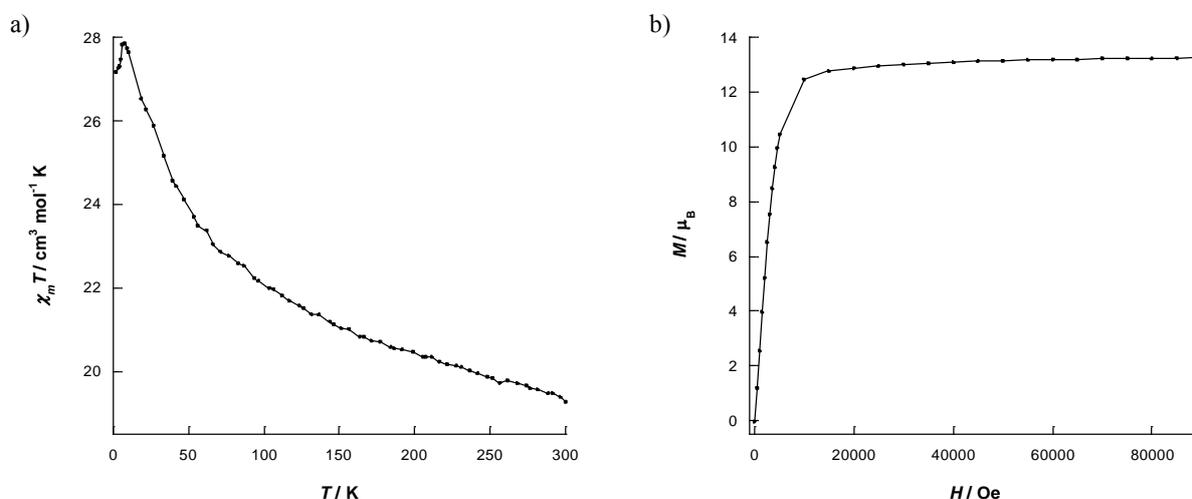


Figure 121 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2.2 K du composé $[W_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur relevée à haute température est de $19.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, inférieure à la valeur théorique attendue de $24.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Lorsque la température décroît le produit $\chi_m T$ augmente pour atteindre une valeur maximale de $27.85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 6.7 K.

La courbe d'aimantation en fonction du champ montre une valeur maximum de $13.27 \mu_B$ à 90 kOe.

f) Etude du composé $[W_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu concernant le complexe $[W_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées ci-dessous (Figure 122).

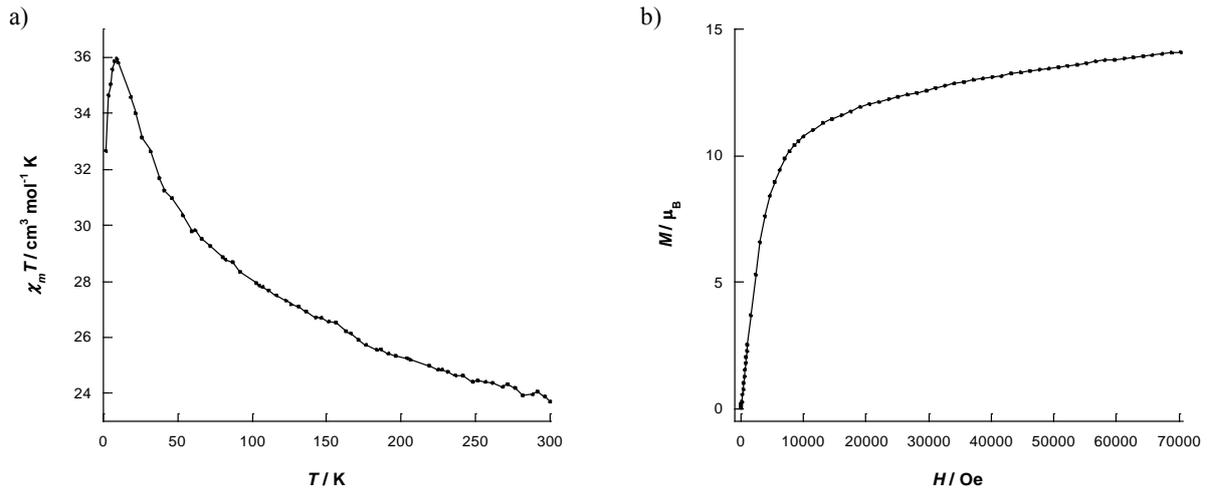


Figure 122 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
 b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Os(terpy)_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur relevée à haute température est de $23.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur théorique attendue de $24.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. Lorsque la température décroît le produit $\chi_m T$ augmente pour atteindre une valeur maximale de $35.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9.2 K.

La courbe d'aimantation en fonction du champ montre une valeur maximum de $14.12 \mu_B$ à 70 kOe.

g) Mesures en champ alternatif (mesures AC)

Les différents complexes ont été étudiés lors de mesures de susceptibilités magnétiques en champ alternatif. Les mesures ont été réalisées en présence d'un champ résiduel de 1600 Oe. La présence d'un champ continu relativement faible permet de ralentir la relaxation par effet tunnel et par conséquent de mieux mettre en évidence le caractère de molécule-aimant. Les mesures sont détaillées ci-dessous (Figure 123-Figure 128).

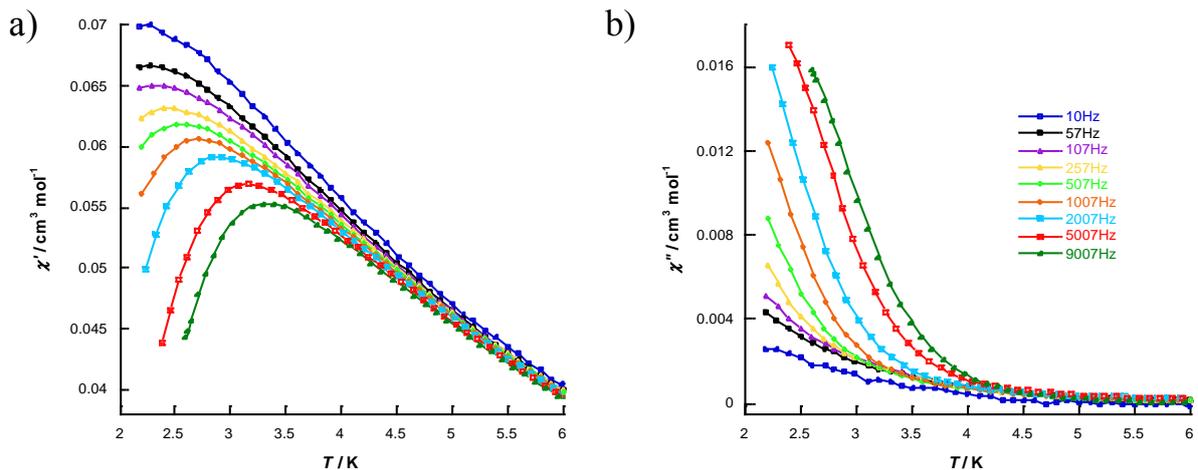


Figure 123 : Susceptibilité magnétique réelle χ'_m (a) et imaginaire χ''_m (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni(terpy)_2]_2$

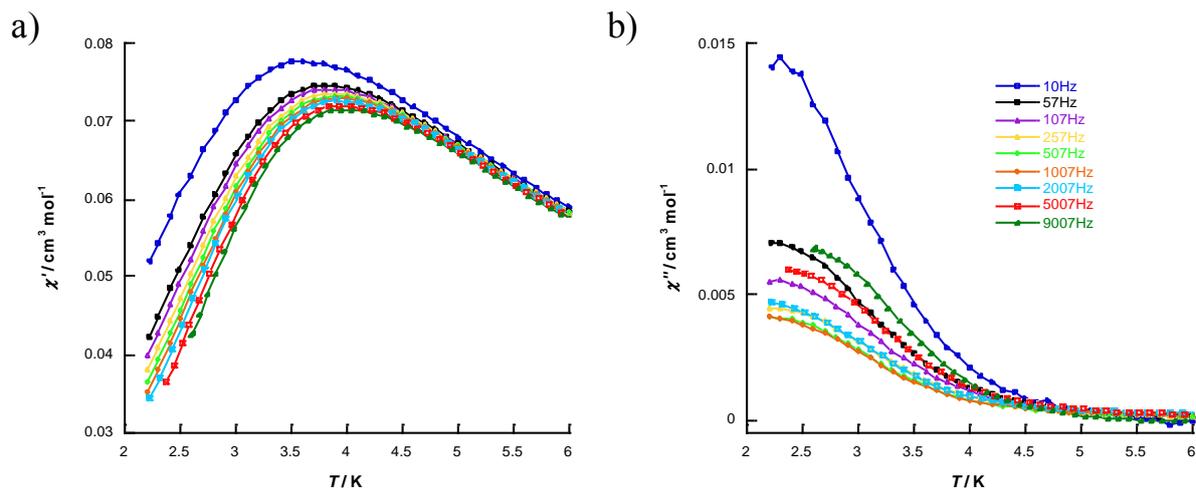


Figure 124 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$

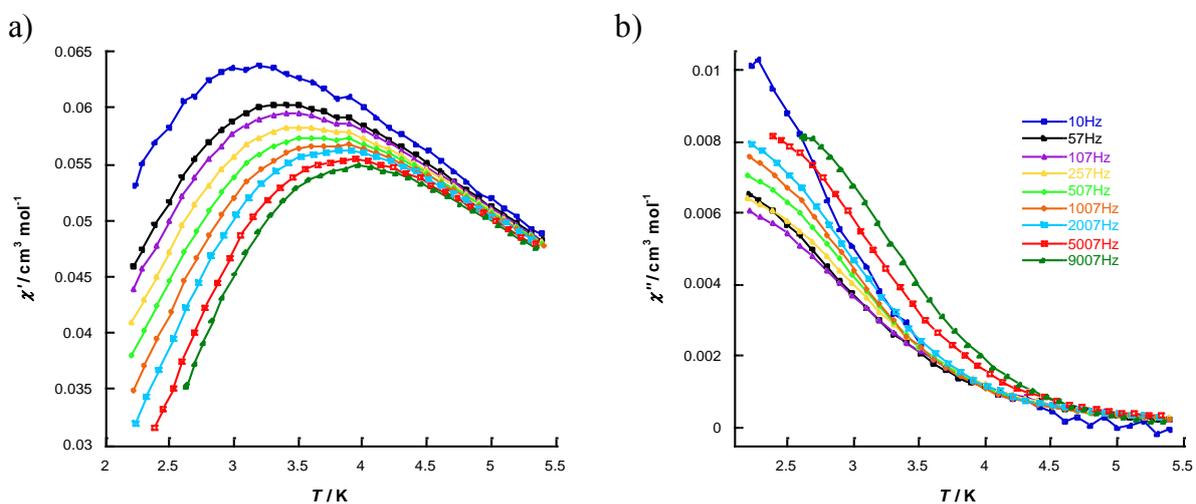


Figure 125 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$

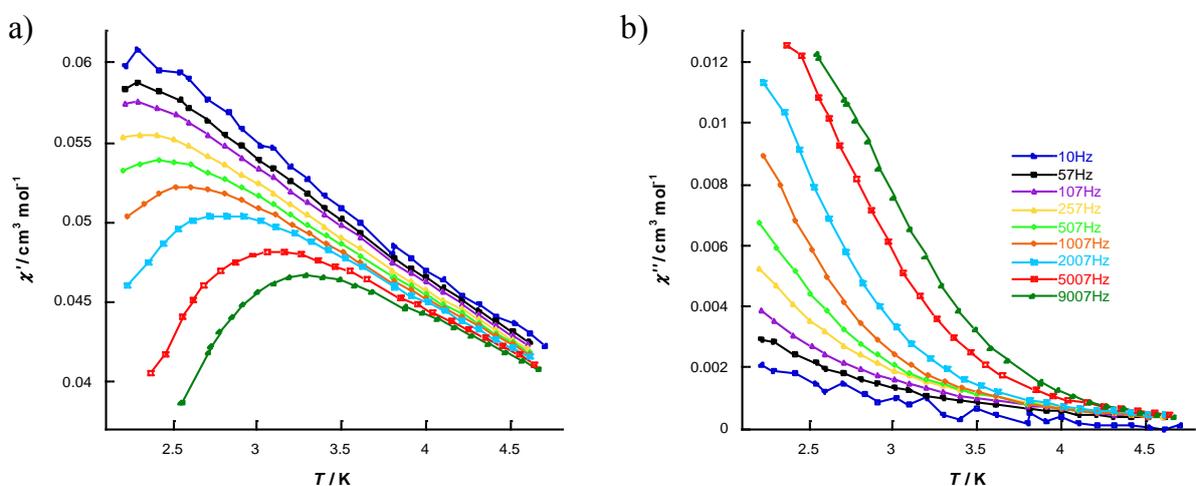


Figure 126 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

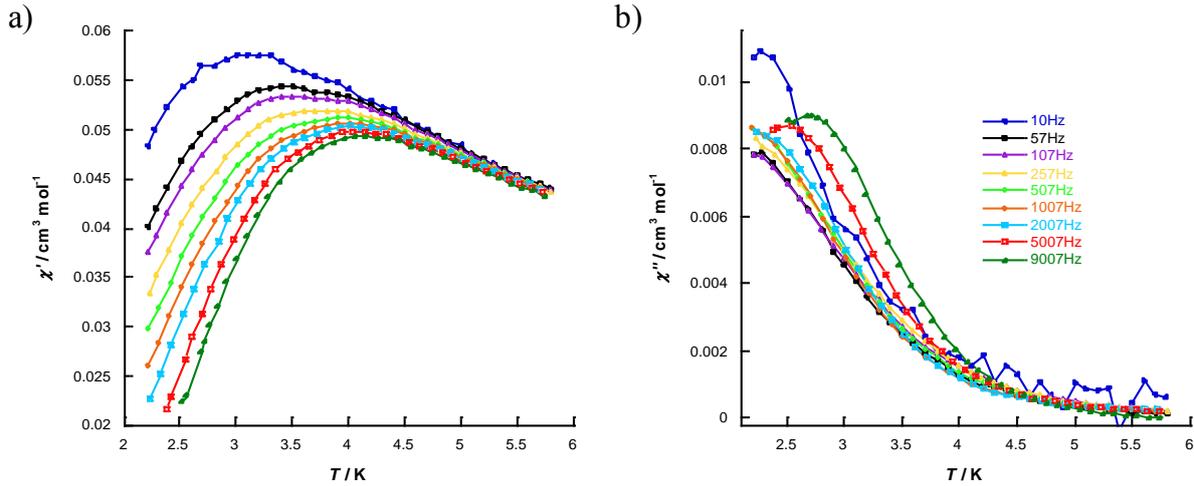


Figure 127 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$

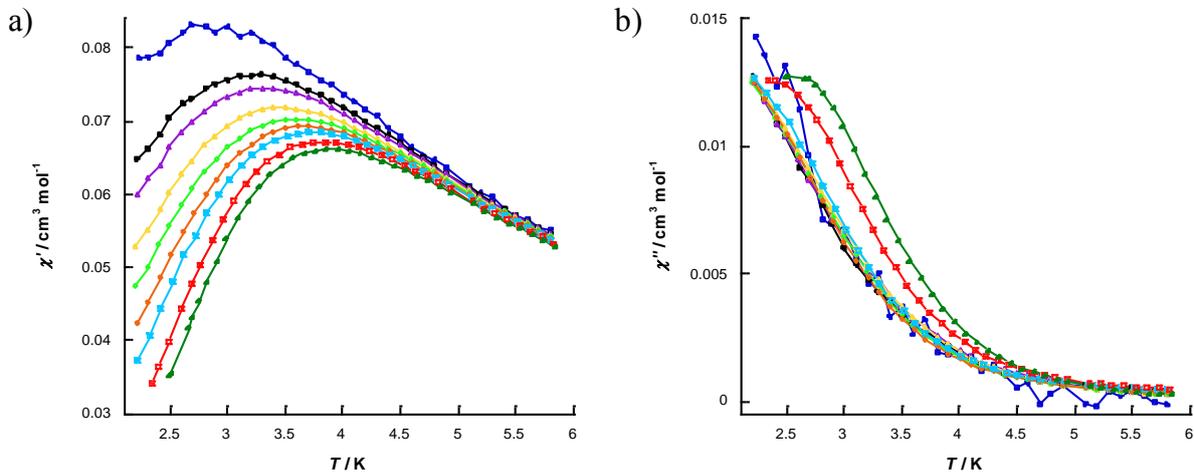


Figure 128 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$

Tous les composés détaillés ci-dessus présentent une dépendance des susceptibilités réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée, ce qui traduit un comportement de molécule-aimant. Malgré l'application d'un champ résiduel de 1600 Oe il est difficile d'extraire suffisamment d'information des maximum de χ_m'' en fonction de la température pour obtenir des valeurs correctes des paramètres τ_0 et U_{eff} . Avec le peu d'informations disponibles, des valeurs approximatives peuvent être extraites des courbes des composés $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ru}(\text{terpy})_2]_2$ et $[\text{W}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Os}(\text{terpy})_2]_2$ aboutissant à des valeurs de U_{eff} de l'ordre de 11 à 13 cm^{-1} (16 à 20 K) et τ_0 de $4 \cdot 10^{-8}$ à $9 \cdot 10^{-9}$ s.

h) Mesures micro-squid

Le paragraphe précédent a montré que les composés de type $[\text{M}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{M}'(\text{terpy})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Os}$) présentent un comportement de molécule-aimant. Cependant, la température de blocage ainsi que la barrière d'activation n'ont pu être clairement déterminées, ce qui suppose que le comportement de molécule-aimant n'intervient qu'à très basse température. Le

composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ a alors été étudié par micro-squid à l'Institut Néel (Grenoble) par *W. Wernsdorfer*. Les mesures sont reportées ci-dessous (Figure 129).

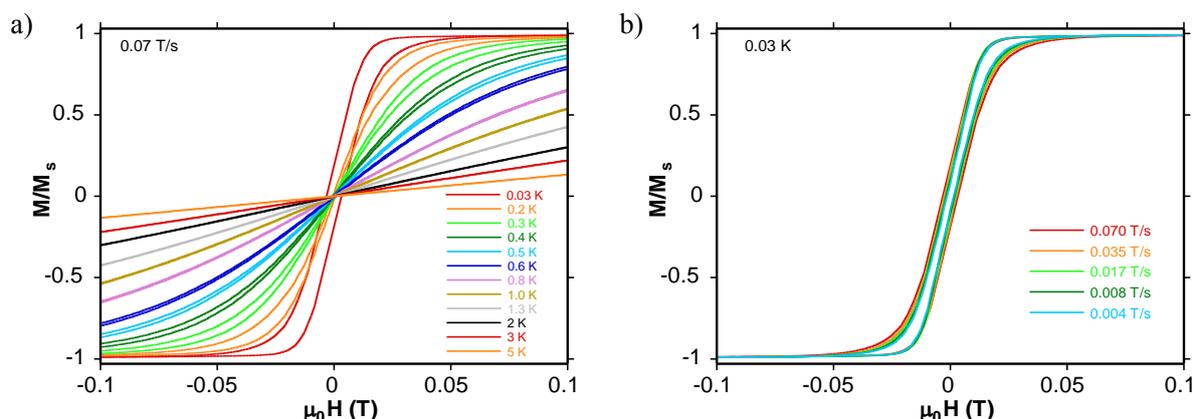


Figure 129 : Mesures d'aimantation en fonction du champ pour le composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valen-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ a) à différentes températures et b) à différentes fréquences

Le premier spectre (Figure 129a) représente l'aimantation du composé en fonction du champ pour différentes températures. La figure montre ainsi une nette ouverture de cycle d'hystérèse pour une température de 0.03 K, qui disparaît à 0.6 K. De même, la Figure 129b montre l'ouverture du cycle d'hystérèse pour différentes fréquences appliquées. Ces mesures permettent donc de confirmer le comportement de molécule-aimant du composé, cependant celui-ci n'est visible que pour de très basses températures ($T < 1$ K).

IV. Assemblage hétéro-tétra-métallique $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valpn-Ln})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

En modifiant légèrement la nature du ligand formant le précurseur bimétallique $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Tb}^{\text{III}}]^{3+}$, la famille de composés précédente a pu être élargie. Les complexes sont formés à partir du ligand *valpn* et ont pour formule générale $[\text{M}_2(\text{M}'\text{-valpn-Ln})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2[\text{ClO}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$; $\text{M}' = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$; $\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}$). Comme précédemment, la nature des ions métalliques a pu être modifiée, et les composés isostructuraux seront donc présentés simultanément.

1. Synthèse des complexes

La synthèse de ces complexes est réalisée de la même manière que pour ceux obtenus avec le ligand *valen*, les deux entités bimétalliques $[\text{Cu-Ln}]^{3+}$ ayant la même réactivité vis-à-vis du ligand. Le complexe de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{terpy})_2]^{2+}$ est donc synthétisé en premier lieu par ajout d'une solution de perchlorate de nickel dans un mélange de solvants eau/acétonitrile sur une solution de ligand, dans le même solvant. Parallèlement, le complexe de molybdène (ou tungstène) est additionné à la brique bimétallique $[\text{M}^{\text{II}}\text{-valpn-Ln}^{\text{III}}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ et la solution est agitée quelques minutes. Le complexe de nickel est ensuite additionné à la solution précédente, et des cristaux sont obtenus par évaporation lente de la solution. Les rendements obtenus sont du même ordre de grandeur que pour la famille de composés précédents (20-50 %) et les mêmes remarques sur la nature des précurseurs s'appliquent. La nature de l'ion lanthanide n'a par ailleurs aucun effet sur le rendement de la réaction.

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 41 :

| Composé | % Mo | % Cu/Ni | % Gd/Tb | % Ni | % C | % N | % H | % K | |
|--|--------------|---------|---------|------|------|-------|-------|------|------|
| [Mo ₂ (Cu-valpn-Tb) ₂][Ni] ₂ | Théorique | 5.23 | 3.47 | 8.67 | 3.21 | 37.34 | 13.75 | 4.89 | 4.26 |
| | Expérimental | 4.97 | 3.25 | 8.55 | 3.74 | 38.84 | 13.22 | 4.01 | |
| [Mo ₂ (Ni-valpn-Tb) ₂][Ni] ₂ | Théorique | 5.25 | 6.42 | 8.67 | | 37.43 | 13.79 | 4.91 | 4.28 |
| | Expérimental | 5.62 | 6.59 | 9.22 | | 38.75 | 13.34 | 4.22 | |
| [Mo ₂ (Cu-valpn-Gd) ₂][Ni] ₂ | Théorique | 5.24 | 3.47 | 8.58 | 3.21 | 37.37 | 13.76 | 4.89 | 4.29 |
| | Expérimental | 5.52 | 3.85 | 8.68 | 3.34 | 39.03 | 13.38 | 4.14 | |

Tableau 41 : Analyses élémentaires des composés [M₂(M'-valpn-Ln)₂][Ni]₂

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Une analyse Infra-Rouge a été effectuée pour la famille de complexes. Les spectres sont identiques entre eux, de même qu'à ceux décrits précédemment [M₂(M'-valen-Tb)₂][M''(terpy)₂]₂, en dépit du changement de ligand. Le spectre correspondant au complexe [Mo₂(Cu-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ est présenté ci-dessous (Figure 130).

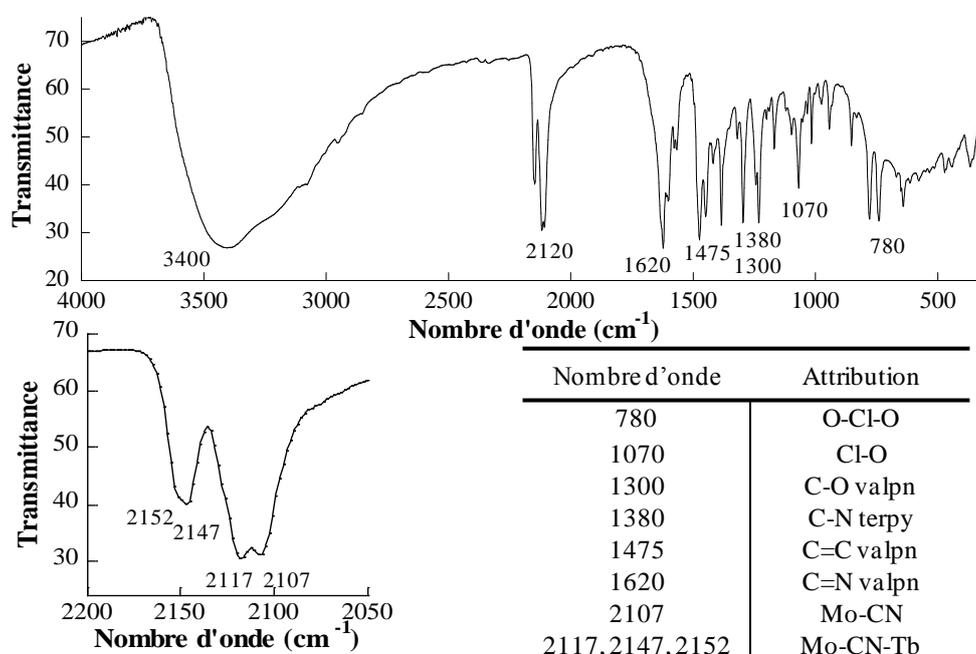


Figure 130 : Spectre Infra-Rouge du complexe [Mo₂(Cu-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ et principales attributions

Comme pour les précédents composés quatre vibrations correspondant aux bandes cyanures sont visibles : deux à basse énergie (2117 cm⁻¹ et 2107 cm⁻¹) attribuées aux ligands cyanures libres ; et deux autres bandes à plus haute énergie (2150 cm⁻¹ et 2147 cm⁻¹) attribuées aux cyanures pontants. Le ratio des intensités des bandes cyanures semble montrer une plus grande proportion de cyanures libres que de cyanures pontants.

Un tableau comparatif des valeurs des bandes cyanures est présenté pour l'ensemble des complexes (Tableau 42).

| Composé | $V_{M-CN-Ln}$ | V_{M-CN} |
|---------------------------|---------------|------------|
| [MoNiTb][Ni] ₂ | 2150, 2147 | 2116, 2108 |
| [MoCuTb][Ni] ₂ | 2152, 2147 | 2117, 2107 |
| [MoCuGd][Ni] ₂ | 2150, 2145 | 2117, 2107 |
| [WCuTb][Ni] ₂ | 2151, 2142 | 2116, 2106 |

Tableau 42 : Bandes de vibration des cyanures pour les complexes [M₂(M'-valpn-Ln)₂][Ni(terpy)₂]₂

Les bandes attribuées aux vibrations des nitrates issues de la brique bimétallique [Cu-valen-Tb]³⁺ sont encore une fois absentes, suggérant la complexation des précurseurs. D'autre part les bandes de vibrations correspondant aux contre-ions perchlorate sont visibles vers 780 cm⁻¹ et 1070 cm⁻¹.

3. Structures cristallographiques

Les composés [M₂(M'-valpn-Ln)₂][M''(terpy)₂]₂ sont obtenus sous forme de cristaux dont la couleur dépend de la brique 3d-4f : verte pour [Cu-Tb], et orange pour [Ni-Tb]. Les deux complexes de formule [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂ et [Mo₂(Ni-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ ont permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour résoudre leur structure cristallographique. Un troisième complexe est également obtenu, de formule [Mo₂(Cu-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ et dont la maille est également présentée dans le tableau ci-dessous (Tableau 43).

| [(Mo(CN) ₆ {(μ-CN)LnMC ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ }) ₂][NiC ₃₀ H ₂₂ N ₆] ₂ [ClO ₄] ₂ ·15H ₂ O (Ln = Gd, Tb ; M = Cu, Ni) | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Composé | [MoCuGd][Ni] ₂ | [MoNiTb][Ni] ₂ | [MoCuTb][Ni] ₂ |
| Masse molaire (g/mol) | 2921.8 | 3201.93 | |
| Système cristallin | Orthorhombique | Orthorhombique | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | F _{ddd} (70) | F _{ddd} (70) | - |
| a (Å) | 23.1893(6) | 23.2259(8) | 23.00(2) |
| b (Å) | 29.3356(7) | 29.3920(9) | 29.12(2) |
| c (Å) | 42.7955(11) | 42.5984(14) | 42.06(2) |
| α (°) = β (°) = γ (°) | 90 | 90 | 90 |
| Volume (Å ³) | 29112.58(127) | 29080.04(165) | 28170(90) |
| Nb réflexions | 52174 | 107553 | |
| θ _{max} | 66.55 | 30.53 | |
| R _{int} | 0.0271 | 0.0192 | |
| R1 (all data) | 0.0518 | 0.0578 | |
| wR2 [F ² > 2s(F ²)] | 0.1609 | 0.1433 | |

Tableau 43 : Principales données cristallographiques des complexes [Mo₂(M-valpn-Ln)₂][Ni(terpy)₂]₂

Les complexes cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique F_{ddd} (70). Les paramètres de maille sont identiques à ceux obtenus précédemment avec le ligand *valen*, ce qui laisse présager que le même type d'assemblage est obtenu, même si le ligand utilisé est différent. En effet, les composés sont encore une fois obtenus sous la forme d'un carré hétéro-tri-métallique [Mo₂(M-valpn-Ln)₂]²⁻ (M = Cu, Ni ; Ln = Gd, Tb) qui co-cristallise avec deux complexes [Ni(terpy)₂]²⁺ et une molécule de perchlorate en contre-ion.

Les structures cristallographiques des complexes $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Gd})_2][\text{Ni}]_2$ et $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}]_2$ sont présentées ci-dessous (Figure 131 et Figure 132).

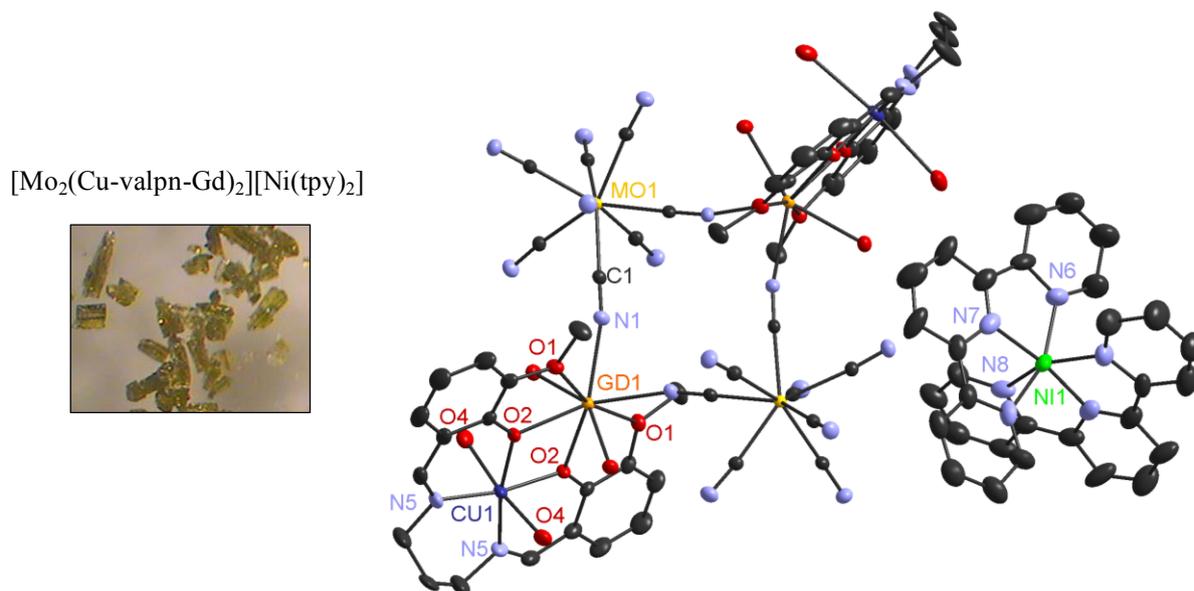


Figure 131 : Structure cristallographique du complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Gd})_2][\text{Ni}]_2$ (probabilité d'ellipsoïde 30 %)

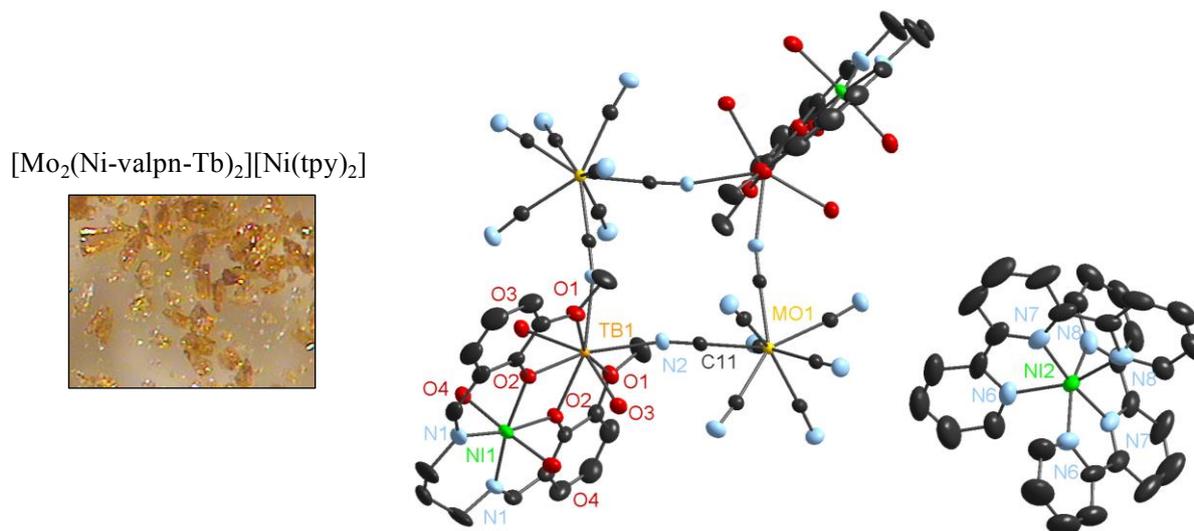


Figure 132 : Structure cristallographique du complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}]_2$ (probabilité d'ellipsoïde 30 %)

Les principales distances interatomiques et angles des complexes sont réunis dans les tableaux suivants (Tableau 44 et Tableau 45).

| [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂ | | | |
|---|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.2168(0)-2.1711(1) | Mo-C-N pontant | 175.374(2) |
| C-N pontant | 1.1621(0) | Mo-C-N libres | 174.378(2)-178.022(2) |
| C-N libres | 1.1376(0)-1.544(0) | Gd-N1-C1 | 166.982(2) |
| Gd-N1 | 2.419(0) | Gd-O2-Cu | 107.457(1) |
| Gd-O1 (méthoxy) | 2.4541(1) | O2-Cu-O2 | 79.514(1) |
| Gd-O2 (phénoxo) | 2.3245(0) | O2-Cu-N5 | 91.131(1) |
| Gd-O3 (H ₂ O) | 2.4045(1) | N5-Cu-N5 | 98.471(2) |
| Cu-O2 (phénoxo) | 1.9682(0) | O4-Cu-O4 | 174.059(1) |
| Cu-O4 (H ₂ O) | 2.5512(1) | C1-Mo-C1 | 77.065(1) |
| Cu-N5 | 1.9833(0) | N1-Gd-N1 | 75.470(1) |
| Mo-Mo | 8.0800(2) | N-Ni-N (trans) | 107.673(1)-171.435(2) |
| Gd-Gd | 7.9377(2) | N-Ni-N (cis) | 76.721(1)-97.201(1) |
| Gd-Mo | 5.6633(1) | | |
| Gd-Cu | 3.4672(1) | | |
| Mo---Ni(terpy) | 9.1259(2) | | |
| Cu---Ni(terpy) | 9.6267(2) | | |
| Gd---Ni(terpy) | 9.4215(2) | | |
| Ni-N | 2.018(0)-2.146(0) | | |

Tableau 44 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂

| [Mo₂(Ni-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂ | | | |
|---|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.1334(1)-2.1745(1) | Mo-C11-N2 pontant | 175.297(3) |
| C11-N2 (pontant) | 1.1566(0) | Mo-C-N libres | 174.302(3)-177.688(2) |
| C-N libres | 1.1501(0)-1.1539(0) | Tb-N2-C11 | 167.822(3) |
| Tb-N2 | 2.4050(1) | Tb-O2-Ni | 106.584(2) |
| Tb-O1 (méthoxy) | 2.4675(1) | O2-Ni1-O2 | 78.716(1) |
| Tb-O2 (phénoxo) | 2.2895(1) | O2-Ni1-N1 | 90.620(2) |
| Tb-O3 (H ₂ O) | 2.4135(1) | N1-Ni1-N1 | 100.102(1) |
| Ni1-O2 (phénoxo) | 2.0219(0) | O4-Ni1-O4 | 177.064(2) |
| Ni1-O4 (H ₂ O) | 2.1701(1) | C11-Mo-C11 | 77.083(1) |
| Ni1-N1 | 2.0223(0) | N2-Tb-N2 | 75.956(1) |
| Mo---Mo | 8.0664(3) | N-Ni2-N (trans) | 155.806(2)-172.376(2) |
| Mo---Ni2 | 9.1288(2) | N-Ni2-N (cis) | 78.851(1)-97.383(1) |
| Tb---Tb | 7.9236(3) | | |
| Tb---Mo | 5.6536(1) | | |
| Tb---Ni1 | 3.4601(1) | | |
| Tb---Ni2 | 9.4364(2) | | |
| Ni1---Ni2 | 8.3461(3) | | |
| Ni2-N | 2.0036(0)-2.1215(0) | | |

Tableau 45 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé [Mo₂(Ni-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂

Les complexes obtenus cristallisent de la même manière que ceux issus de la brique bimétallique [M-valen-Tb]³⁺. En conséquence, les ions métalliques ont des géométries semblables à ceux des complexes précédents : géométrie octaédrique étirée pour les ions Cu^{II} et Ni^{II} de la brique 3d-4f, ion lanthanide octacoordonné, et octaèdre légèrement déformé pour l'ion Ni^{II} dans le complexe [Ni(terpy)₂]²⁺. Peu de différences notables sont à signaler, excepté au niveau de la brique bimétallique

elle-même. En effet, le carbone supplémentaire sur la chaîne latérale du ligand modifie légèrement les angles des métaux à proximité, en particulier de l'ion cuivre(II). Ainsi, l'angle N5-Cu-N5 vaut ici 98.471° et est donc plus ouvert que pour les complexes carrés précédents (pour lesquels il valait environ 87°). L'angle qui lui est opposé O2-Cu-O2 est par conséquent plus fermé, avec une valeur de 79.514° alors qu'il avait une valeur proche de 83.1° dans les précédents complexes. Le dernier angle O2-Cu-N5 est également légèrement modifié et vaut 91.131° au lieu d'environ 94°.

Au niveau du carré trimétallique en lui-même, les angles C1-Mo-C1, Gd-N1-C1 (ou Tb-N2-C11) et les longueurs de liaisons correspondantes sont inchangées par rapport aux carrés précédents. De même, les distances entre deux métaux (Mo-Gd, Mo-Mo, Gd-Cu, Tb-Ni, Mo-Tb) sont identiques. Enfin, la géométrie du complexe [Ni(terpy)₂] reste identique. Les distances intermoléculaires, en particulier entre les métaux du carré hétéro-tri-métallique et l'ion nickel du complexe [Ni(terpy)₂] sont également similaires.

4. Propriétés magnétiques

Le comportement magnétique des composés de la famille [M₂(M'-valpn-Ln)₂][Ni]₂ a été étudié par magnétométrie SQUID.

a) Etude du composé [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂

L'absence de couplage spin-orbite pour l'ion Gd^{III} simplifie grandement la compréhension du comportement magnétique du complexe, c'est pourquoi ce composé va être traité dans un premier temps. Les mesures magnétiques en champ continu pour le complexe [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂ sont représentées sur la Figure 133.

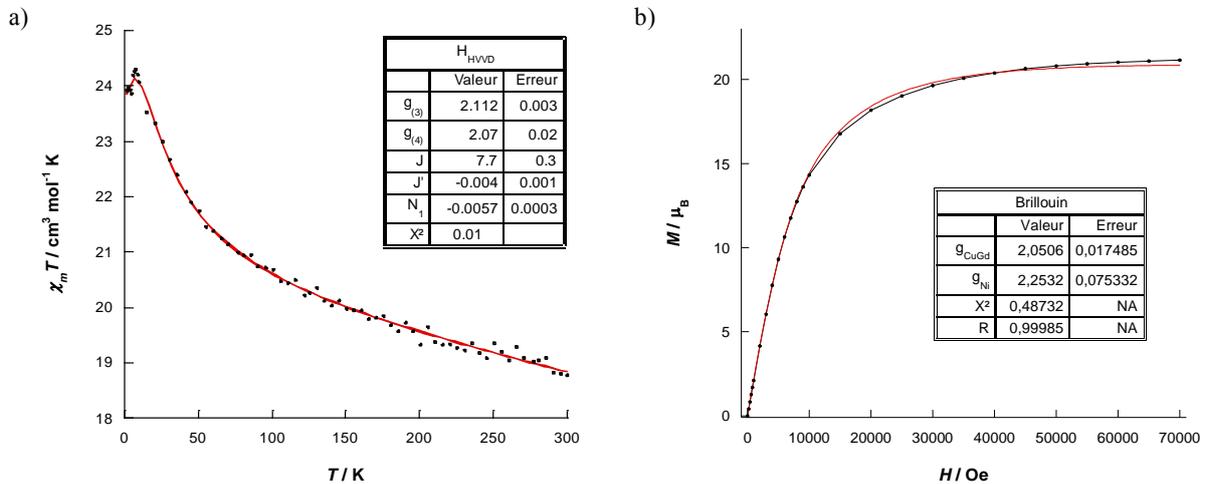


Figure 133 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température et fit (courbe rouge)
 b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂ et fit (courbe rouge)

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur relevée à 300 K est de 18.37 cm³.mol⁻¹.K, en accord avec la valeur attendue de 18.5 cm³.mol⁻¹.K pour deux ions Cu^{II} (d⁹, S = 1/2, g = 2), deux ions Gd^{III} (S = 7/2, g = 2) et deux ions Ni^{II} (d⁸, S = 1, g = 2) sans interaction magnétique :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1) + 2 g_{Gd}^2 S_{Gd}(S_{Gd}+1) + 2 g_{Ni}^2 S_{Ni}(S_{Ni}+1)]$$

En descendant en température, une augmentation graduelle du produit $\chi_m T$ est observée, traduisant un couplage de nature ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Gd^{III} . Le maximum de la courbe est observé à 8.0 K avec une valeur de $24.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement supérieure à la valeur théorique attendue de $22.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour un couplage ferromagnétique ($S_{\text{CuGd}} = 4$) :

$$\chi_m T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} [2 S_{\text{CuGd}}(S_{\text{CuGd}}+1) + 2 S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1)]$$

Chaque molécule possède deux unités [Cu-Gd] n'interagissant pas entre elles, puisque pontées par les ions Mo^{IV} diamagnétiques. La nature du couplage magnétique au sein de la paire [CuGd] peut être simulée à partir de l'expression de l'Hamiltonien isotrope d'Heisenberg-Van Vleck-Dirac $\mathbf{H} = -2 J S_{\text{Cu}} \cdot S_{\text{Gd}}$. Il est alors possible d'obtenir l'expression théorique du produit $\chi_m T$ en fonction de la température¹⁷⁻¹⁹. L'expression suivante tient compte de la présence de possibles interactions intermoléculaires (avec une constante d'échange J') ainsi que d'une contribution paramagnétique indépendante de la température (TIP) par l'ajout du paramètre N_α (cf *Annexe II* pour les détails du calcul) :

$$\chi_m T = 2 \left(\frac{4 N \beta^2 T F}{k T - J' F} \right) + 2 \frac{Ng^2\beta^2}{3k} S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1) + N_\alpha T$$

avec $F = \frac{15 g_{\text{S}_T=4}^2 + 7 g_{\text{S}_T=3}^2 e^{-4J/kT}}{9 + 7 e^{-4J/kT}}$, $g_{(3)} = \frac{9 g_{\text{Gd}} - g_{\text{Cu}}}{8}$ et $g_{(4)} = \frac{7 g_{\text{Gd}} + g_{\text{Cu}}}{8}$

L'ajustement à partir des données expérimentales permet d'obtenir des valeurs de $J = 7.6 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Cu}} = 1.95$ et $g_{\text{Gd}} = 2.09$. La constante d'échange J traduit donc des interactions de nature ferromagnétiques entre les ions Cu^{II} et Gd^{III} , et la valeur obtenue est en accord avec celles reportées dans la littérature^{18,20}. Les interactions intermoléculaires sont (comme attendu) faibles, avec une constante de couplage $J' = 0.004 \text{ cm}^{-1}$. La contribution paramagnétique en température N_α est également faible : $N_\alpha = -0.0057$.

La courbe de première aimantation du complexe montre une valeur atteinte à saturation de $21.18 \mu_B$ à 70 kOe, en accord avec la valeur attendue de $20.00 \mu_B$ pour deux spins $S_{\text{CuGd}} = 4$ et deux spins $S_{\text{Ni}} = 1$. La courbe d'aimantation est simulée de manière très satisfaisante à l'aide d'une fonction de Brillouin pour deux spins isolés correspondant aux paires [Cu-Gd] ($S = 4$, $g = 2.05$) et deux spin correspondant aux contre-ions Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2.25$).

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif ont été réalisées pour ce composé, mais aucun comportement de molécule-aimant n'est observé pour le complexe.

b) Etude du composé $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu pour le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées ci-dessous (Figure 134).

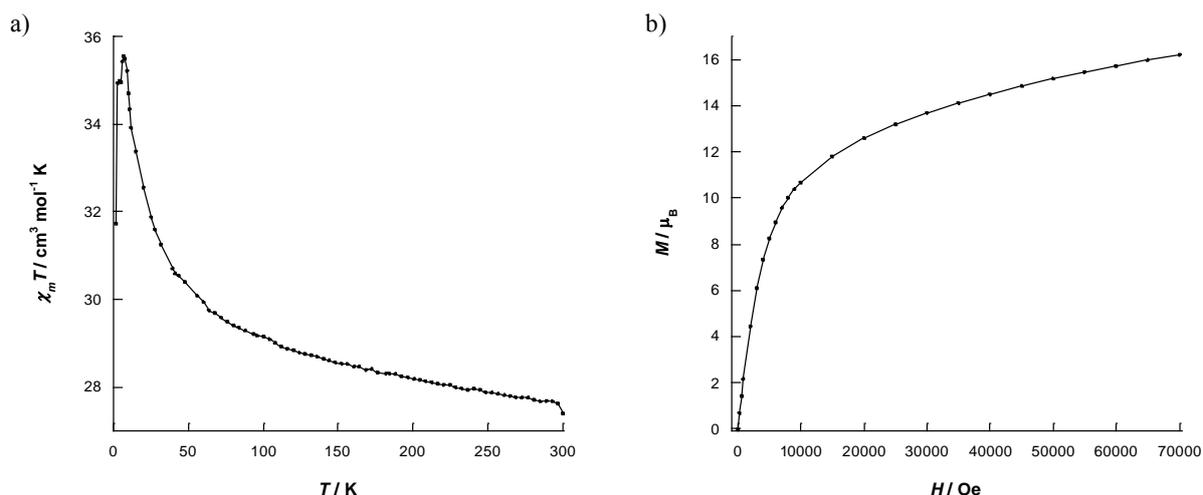


Figure 134 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
 b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ est un bon composé de référence afin d'étudier l'influence de la nature de l'ion lanthanide sur les propriétés magnétiques de la série de complexes. En effet, l'ion Ni^{II} de la brique $[\text{Ni-valpn-Tb}]^{3+}$ a une géométrie plan carrée, et donc un spin nul. La valeur attendue pour le produit $\chi_m T$ à haute température est donc de $25.625 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, pour deux ions Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) isolés et les deux ions Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2$) des contre-ions :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{\text{Ni}}^2 S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1) + 2 g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1)]$$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $27.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, légèrement supérieure aux attentes théoriques. Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente pour atteindre la valeur maximale de $35.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 7K.

La courbe de première aimantation du complexe montre une valeur maximale de $16.24 \mu_B$ atteinte à 70 kOe.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées. Comme au paragraphe précédent, les mesures ont été réalisées en présence d'un faible champ résiduel de 1600 Oe, afin de permettre la mise en évidence du caractère de molécule-aimant (Figure 135).

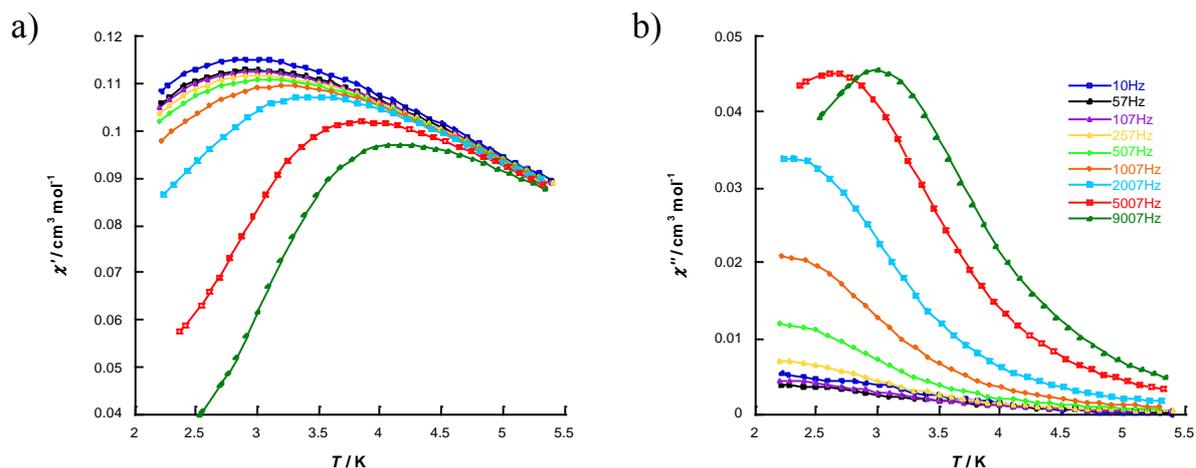


Figure 135 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Ce complexe $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ montre très clairement un décalage des courbes de susceptibilité magnétique réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' en fonction de la fréquence appliquée. Ces mesures traduisent donc un comportement de molécule-aimant du composé. Seuls trois maximums des courbes de susceptibilité magnétique imaginaire χ_m'' sont visibles en fonction de la température. Une valeur des paramètres U_{eff} et τ_0 peut ainsi être extraite mais reste sujette à caution. Le système semble suivre une relaxation thermique correspondant à une loi d'Arrhénius (Figure 136).

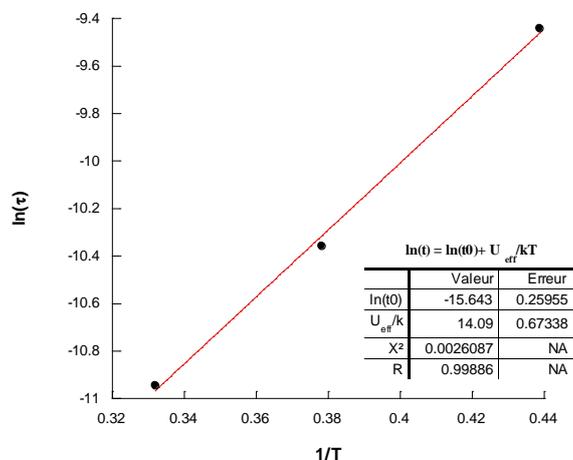


Figure 136 : Tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ et régression linéaire pour le composé $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT$ permet d'obtenir les valeurs $U_{\text{eff}} = 9.79 \text{ cm}^{-1}$ (14.09 K) et $\tau_0 = 1.61 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. La régression linéaire effectuée ne montre par une erreur trop importante sur ces valeurs, mais encore une fois le peu de points disponible ne permet ici que de dégager une tendance.

c) Etude du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu pour le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ sont représentées sur la Figure 137.

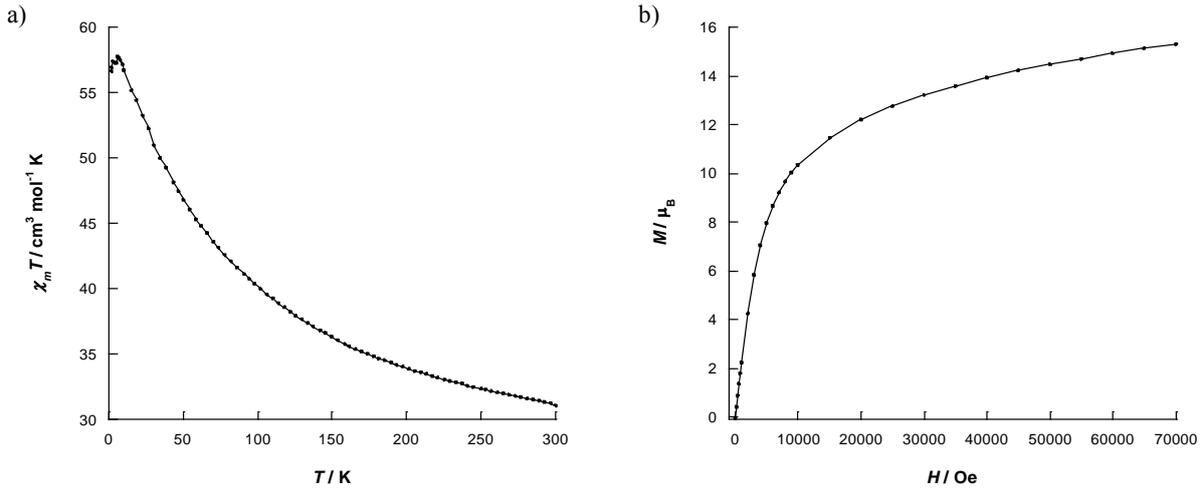


Figure 137 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
 b) Courbe de première aimantation à 2 K du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $31.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ supérieure à celle attendue de $26.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) et Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2$) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + 2 g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1) + 2 g_{\text{Ni}}^2 S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de $57.74 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 6 K, avant de redescendre légèrement. Le dépeuplement des sous-niveaux Stark rend difficile la compréhension de la nature de l'interaction d'échange entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . Cependant, comparaison avec l'analogue structurale au nickel $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ permet d'évaluer la contribution de l'interaction $[\text{Cu-valpn-Tb}]$. Les produits $\chi_m T$ des deux composés au cuivre et au nickel sont représentés ci-dessous ainsi que la variation des produits $\chi_m T$ en fonction de la température (Figure 138).

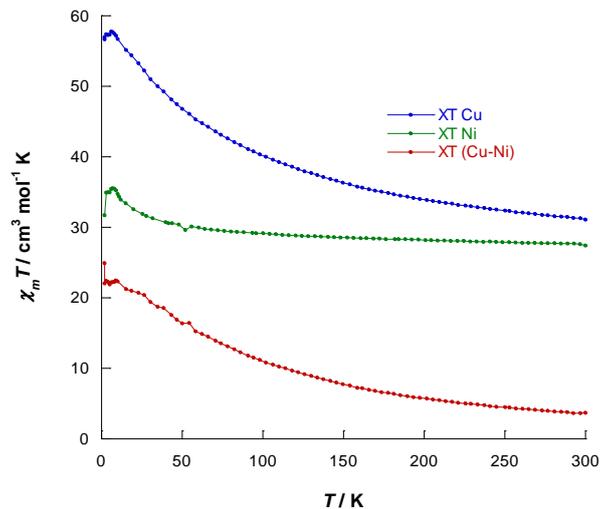


Figure 138 : Variation des produits $\chi_m T$ en fonction de la température des deux complexes $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ (bleu) et $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ (vert) et différence des produits $\chi_m T$ (rouge)

Lorsque la température décroît en dessous de 200 K le produit $\chi_m T_{\text{Cu}} - \chi_m T_{\text{Ni}}$ augmente, et prend une valeur maximale de $22.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 9 K. Cette déviation positive est reportée dans la

littérature pour ce type de systèmes^{21,22} et s'interprète que comme le résultat de l'interaction ferromagnétique entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} . La comparaison entre les systèmes [Cu-Gd] et [Cu-Tb] est en revanche plus difficile à interpréter, car les courbes sont très similaires, comme cela a déjà été reporté²³.

La courbe de première aimantation du complexe montre une valeur maximale de $15.29 \mu_{\text{B}}$ atteinte à 70 kOe sans que la courbe montre une saturation nette, ce qui est encore une fois dû au dépeuplement des sous-niveaux Stark.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées. Les mesures ont encore une fois été effectuées en présence d'un faible champ résiduel de 1600 Oe, afin de permettre la mise en évidence du caractère de molécule-aimant (Figure 139).

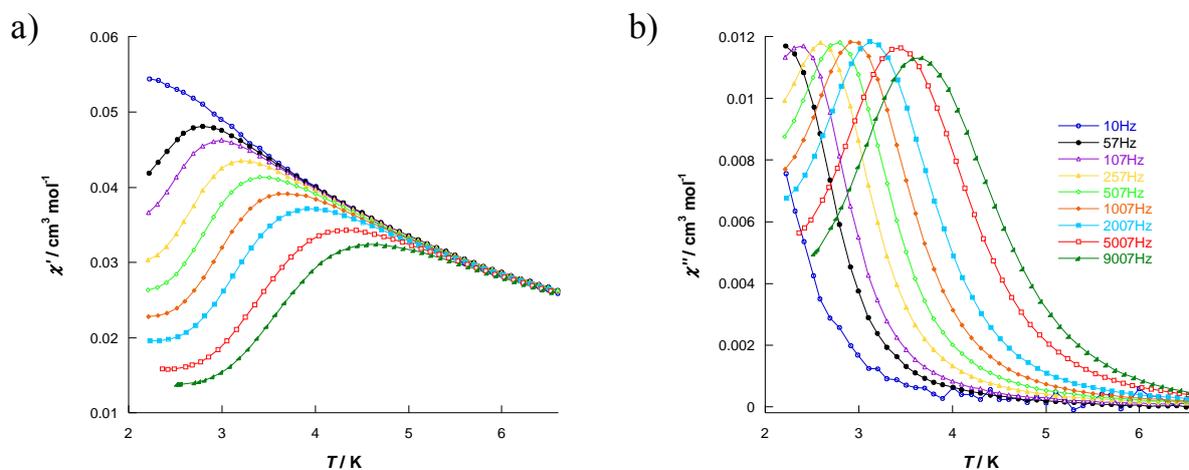


Figure 139 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$

Pour ce complexe, les courbes de susceptibilité magnétique réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' montrent une nette dépendance en fréquence caractéristique d'un comportement de molécule-aimant. En particulier, les courbes de susceptibilité imaginaire χ_m'' présentent un maximum visible pour chaque fréquence appliquée (sauf à 10 Hz). L'obtention de ces courbes permet d'obtenir les valeurs de la barrière d'activation U_{eff} ainsi que le temps de relaxation τ_0 du composé. La courbe représentant le temps de relaxation τ en fonction de $1/T$ montre que le système suit un modèle de relaxation thermiquement activé correspondant à une loi d'Arrhénius (Figure 140).

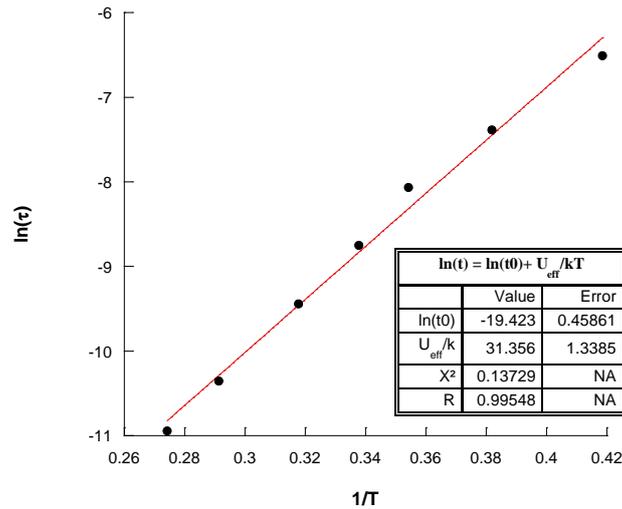


Figure 140 : Tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ et régression linéaire pour le composé $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT$ permet d'obtenir les valeurs $U_{\text{eff}} = 21.79 \text{ cm}^{-1}$ (31.36 K) et $\tau_0 = 3.67 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

d) Etude du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$

Les mesures magnétiques en champ continu du complexe $[\text{W}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$ sont représentées ci-dessous (Figure 141).

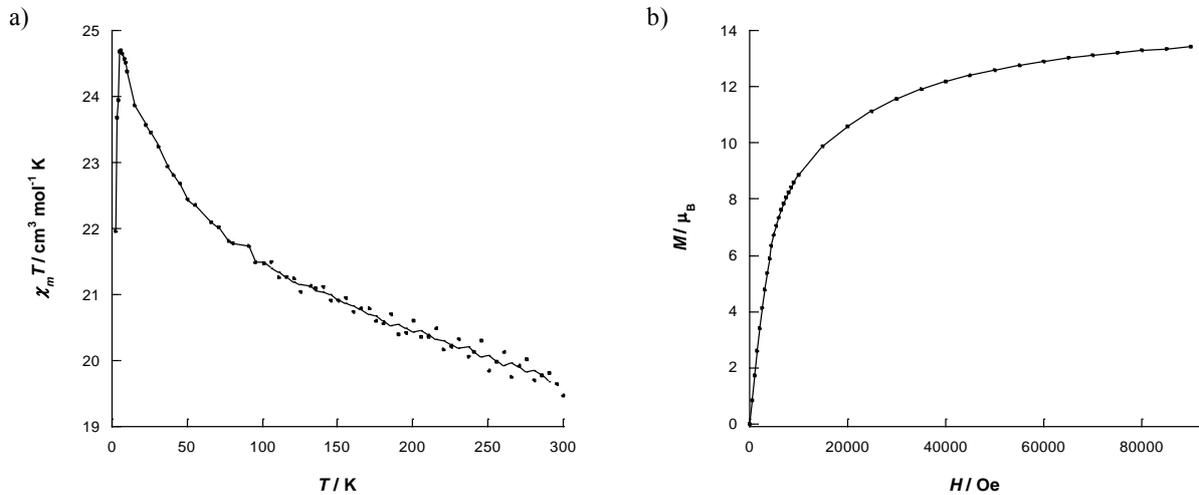


Figure 141 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température
b) Courbe de première aimantation à 2.2 K du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $19.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, inférieure à celle attendue de $26.375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour les ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$), Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) et Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2$) isolés (l'ion W^{IV} étant diamagnétique) :

$$\chi_m T = \frac{N\beta^2}{3k} [2 g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1) + 2 g_{\text{Tb}}^2 J_{\text{Tb}}(J_{\text{Tb}}+1) + 2 g_{\text{Ni}}^2 S_{\text{Ni}}(S_{\text{Ni}}+1)]$$

Lorsque la température décroît, le produit $\chi_m T$ augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de $24.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 6.3 K, avant de redescendre brusquement pour atteindre la valeur de

$21.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 2.5 K. Encore une fois le dépeuplement des sous-niveaux Stark rend difficile l'interprétation de la nature de l'interaction d'échange entre les ions Cu^{II} et Tb^{III} .

La courbe de première aimantation du complexe montre une valeur maximale de $13.42 \mu_{\text{B}}$ atteinte à 70 kOe.

Des mesures de susceptibilité magnétique en champ alternatif (mesures AC) ont été réalisées, de la même manière que précédemment (présence d'un faible champ résiduel de 1600 Oe) (Figure 142).

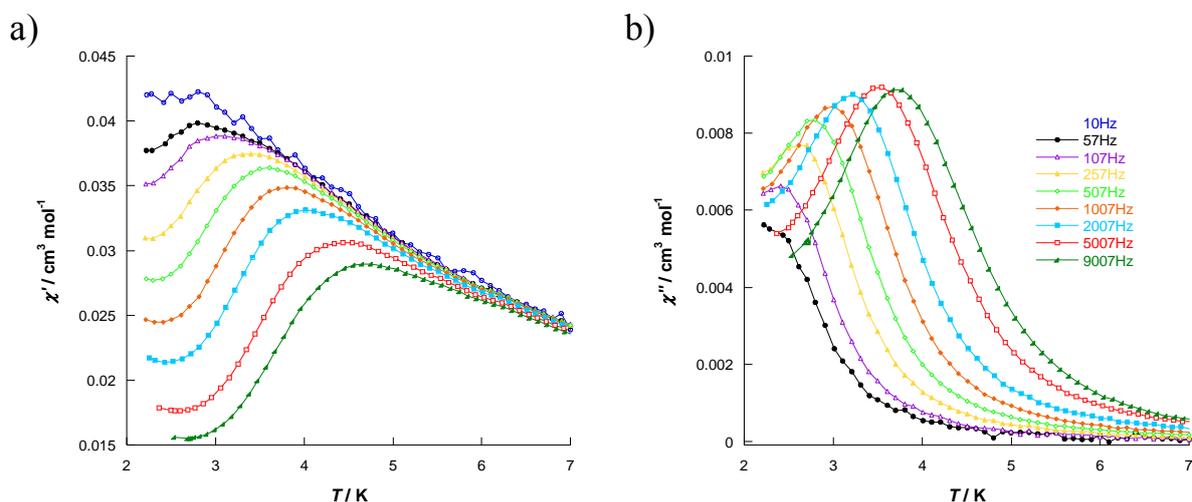


Figure 142 : Susceptibilité magnétique réelle χ_m' (a) et imaginaire χ_m'' (b) en fonction de la température à 1600 Oe du composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$

Comme pour le complexe précédent les courbes de susceptibilité magnétique réelle χ_m' et imaginaire χ_m'' présentent une dépendance en température caractéristique d'un comportement de molécule-aimant. Les courbes de susceptibilité imaginaire χ_m'' montrent un maximum visible pour presque toutes les fréquences appliquées. Il est ainsi possible d'avoir accès aux valeurs de la barrière d'activation U_{eff} et du temps de relaxation τ_0 du complexe. La courbe représentant le temps de relaxation τ en fonction de $1/T$ montre encore une fois que le système suit un modèle de relaxation thermiquement activée correspondant à une loi d'Arrhénius (Figure 143).

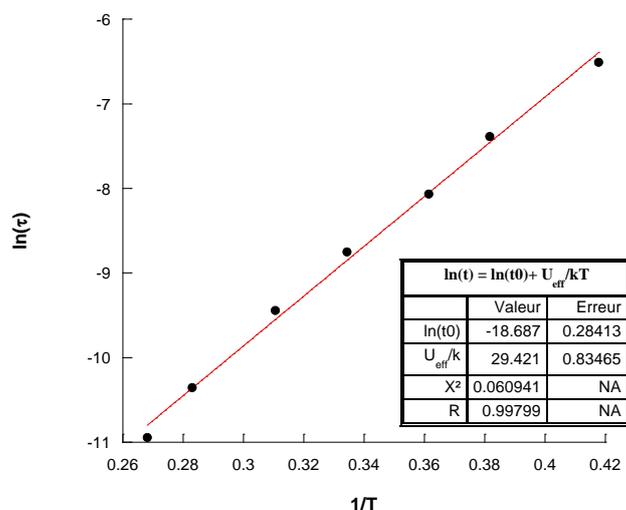


Figure 143 : Tracé de $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ et régression linéaire pour le composé $[\text{W}_2(\text{Cu-valpn-Tb})_2][\text{Ni(terpy)}_2]_2$

Le tracé de la courbe $\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT$ permet d'obtenir les valeurs $U_{\text{eff}} = 20.45 \text{ cm}^{-1}$ (29.42 K) et $\tau_0 = 7.66 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

5. Comparaison des propriétés magnétiques de l'ensemble des complexes de la famille $[M_2(M'-L-Ln)_2][M'']_2(A)_2$

Le tableau suivant résume les différentes valeurs des paramètres U_{eff} et τ_0 pour l'ensemble des composés de la famille $[M_2(M'-L-Ln)_2][M'']_2(A)_2$. A titre de comparaison, les valeurs du précurseur bimétallique [Cu-valen-Tb] et du complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_4]$ présenté en début de chapitre (I.3.b) sont également reportées (Tableau 46).

| Composé | Molécule-aimant ? | U_{eff} | τ_0 |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------------|--------------------------|
| [Cu-valen-Tb] | oui | 21.02 cm^{-1} (30.25 K) | 1.44 10^{-9} s |
| $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_4]$ | oui | 13.40 cm^{-1} (19.25 K) | 2.12 10^{-6} s |
| $[Mo_2(Cu-valpn-Tb)_2][Ni]_2$ | oui | 21.79 cm^{-1} (31.36 K) | 3.67 10^{-9} s |
| $[W_2(Cu-valpn-Tb)_2][Ni]_2$ | oui | 20.45 cm^{-1} (29.42 K) | 7.66 10^{-9} s |
| $[Mo_2(Ni-valpn-Tb)_2][Ni]_2$ | oui | 9.79 cm^{-1} (14.09 K) | 1.61 10^{-7} s |
| $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru]_2$ | oui | 11.70 cm^{-1} (16.83 K) | 3.96 10^{-8} s |
| $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Os]_2$ | oui | 13.29 cm^{-1} (19.13 K) | 9.27 10^{-9} s |
| $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni]_2$ | oui | non accessible | non accessible |
| $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Ru]_2$ | oui | non accessible | non accessible |
| $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_2][Os]_2$ | oui | non accessible | non accessible |
| $[W_2(Cu-valen-Tb)_2][Ni]_2$ | oui | non accessible | non accessible |
| $[Mo_2(Cu-valen-Gd)_2][Ni]_2$ | non | - | - |
| $[Mo_2(Cu-valpn-Gd)_2][Ni]_2$ | non | - | - |

Tableau 46 : Comparaison des propriétés de molécule-aimant pour la famille de composé $[M_2(M'-L-Ln)_2][M'']_2$

Les données du tableau précédent montrent que tous les complexes formés à partir de la sous-unité [Cu-Tb] présentent un comportement de molécule-aimant. Le fait que le carré $[Mo_2(Cu-valen-Gd)_2][Ni]_2$ ne montre pas un comportement similaire prouve que :

- La présence de l'ion Tb^{III} amène une composante anisotrope nécessaire au système
- L'ion Cu^{II} , et donc le couplage ferromagnétique au sein de la paire Cu-Tb, permet d'améliorer les propriétés de molécule-aimant

D'autre part, le nombre d'unité [Cu-Tb] par molécule a une importance directe sur le comportement de molécule-aimant, les meilleures performances se trouvant pour le complexe $[Mo_2(Cu-valen-Tb)_4]$. Pourtant, les unités [Cu-Tb] sont indépendantes au sein de chaque carré hétéro-tri-métallique, puisque séparées par les centres Mo^{IV} (ou W^{IV}) diamagnétiques. De plus, les interactions intermoléculaires semblent négligeables dans tous les cas. Une des explications possibles de la variation des paramètres U_{eff} et τ_0 peut être l'augmentation du nombre de spin total de la molécule, ou encore une augmentation de l'anisotropie du complexe. L'utilisation des deux ligands différents *valen* et *valpn* ne modifie pas notablement des propriétés de molécule-aimant des complexes.

V. Conclusion

Une nouvelle famille de composés hétéro-tétra-métalliques a été synthétisée par addition de complexe octacyanométallate sur un précurseur bimétallique 3d-L-4f (avec L un ligand de type base de Schiff) en présence d'un complexe supplémentaire $[M(\text{terpy})_2]$. Ces complexes cristallisent sous forme de carrés hétéro-tri-métalliques composés de deux unités 3d-4f et de deux octacyanométallates, le complexe $[M(\text{terpy})_2]$ jouant le rôle de contre-ion. L'atout majeur de la synthèse de cette famille de composés réside dans la grande modularité du système. Ainsi, chaque brique de départ peut être variée (Figure 144) :

- La nature de l'octacyanométallate : $M = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$
- Les ions métalliques composant la sous-unité 3d-4f : $M_{3d} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$; $M_{4f} = \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}$
- La chaîne latérale carbonée du ligand de type base de Schiff : ligands *valen*, *valpn*
- Le complexe contre-ion $[M(\text{terpy})_2]$: $M = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$

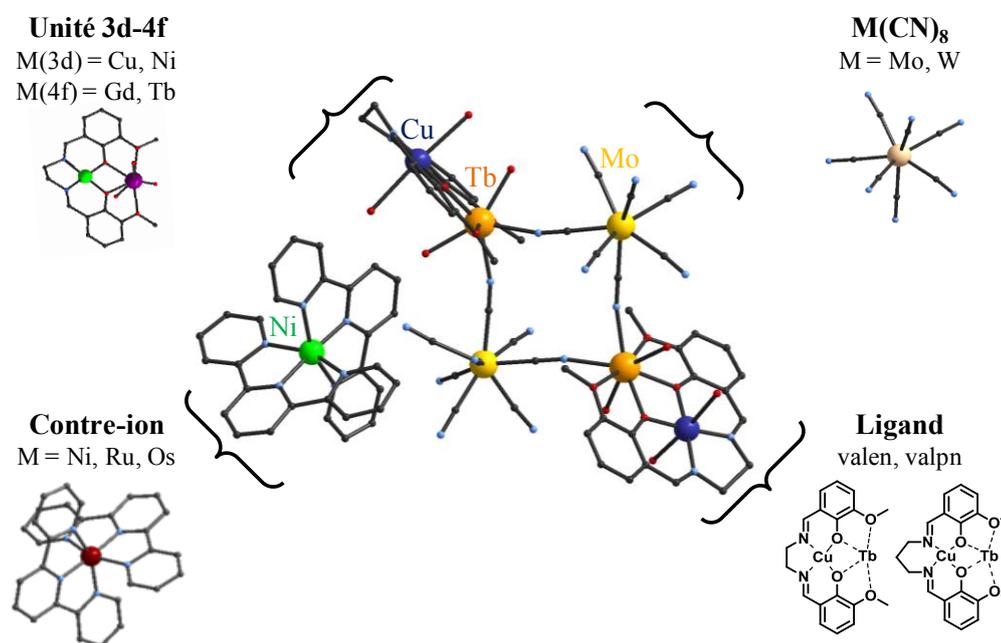


Figure 144 : Modularité du système hétéro-tétra-métallique

L'ensemble des composés de la famille a été caractérisé par analyse élémentaire, spectroscopie Infra-Rouge, diffraction des rayons X sur monocristal et magnétométrie SQUID. Ces différentes techniques de caractérisation montrent que tous les composés comportant la paire $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Tb}^{\text{III}}]$ présentent un comportement de molécule-aimant.

Vers des édifices multifonctionnels...

La co-cristallisation du contre-ion $[M(\text{terpy})_2]$ laisse envisager l'obtention d'édifices multifonctionnels, même si la distance importante entre les centres métalliques ($\sim 9 \text{ \AA}$) rend probablement difficile toute synergie de propriétés. L'utilisation des complexes de ruthénium et osmium permet de viser des propriétés photophysiques, qui doivent être étudiées prochainement. D'autre part, la synthèse de complexes analogues au fer ou cobalt pourrait amener l'obtention de composés à transition de spin. Des essais préliminaires montrent que la synthèse est réalisable, mais les propriétés des composés doivent encore être étudiées. Il semble également plus prometteur d'utiliser des complexes de fer et

cobalt déjà connus pour présenter une transition de spin à haute température, ce qui fait l'objet d'une collaboration nouvelle avec *M. Halcrow* (Université de Leeds, Grande-Bretagne).

... ou de nouvelles architectures

Les briques élémentaires de ce carré peuvent être assemblées selon un nombre important de combinaisons, dont beaucoup d'entre elles ont été testées. Le nombre peu élevé d'essais infructueux montre à quel point l'espèce formée est stable thermodynamiquement (onze composés sont présentés dans ce chapitre). A partir des mêmes précurseurs un plus grand carré avait déjà été obtenu au laboratoire, l'espèce $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4]$. La synthèse de la nouvelle famille de composés montre qu'ici la présence du complexe $[\text{M}(\text{terpy})_2]$ déplace l'équilibre de la réaction pour permettre d'isoler l'espèce intermédiaire $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_2]$. Ceci semble donc indiquer que le « grand carré » se forme en deux temps : dans un premier temps l'espèce $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_2]$ est obtenue, puis l'ajout de deux unités $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}]$ supplémentaires permet de former le complexe $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4]$ (Figure 145).

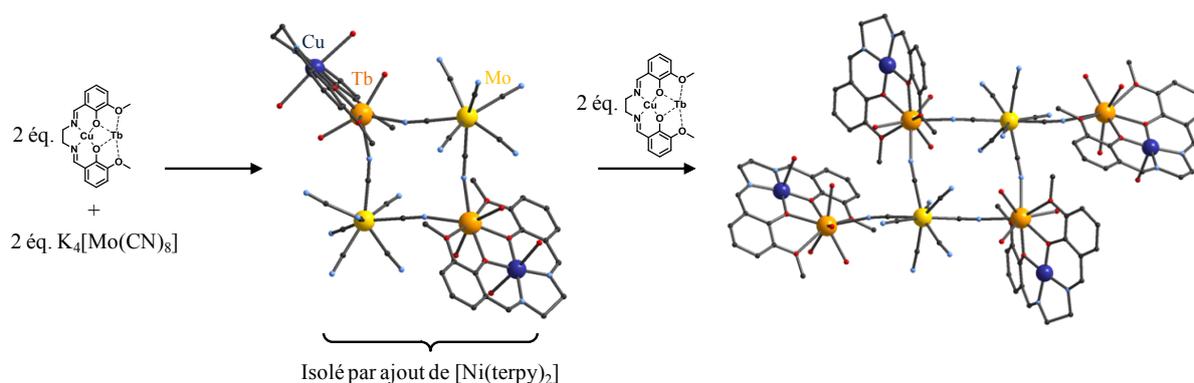


Figure 145 : Formation en deux étapes du carré $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_4]$

La stabilisation de l'espèce intermédiaire par ajout du complexe $[\text{M}(\text{terpy})_2]$ pourrait dans le futur s'avérer très utile pour l'obtention de complexes mixtes. Ainsi, un premier « petit carré » pourrait être obtenu par addition d'octacyanomolybdate à une unité $[\text{M}_{3d}\text{-M}_{4f}]$, en présence du complexe $[\text{M}(\text{terpy})_2]$. Le complexe peut ensuite être remis en solution et additionné à une unité $[\text{M}'_{3d}\text{-M}'_{4f}]$ différente pour obtenir un « grand carré » mixte, comme illustré sur la figure suivante (Figure 146) :

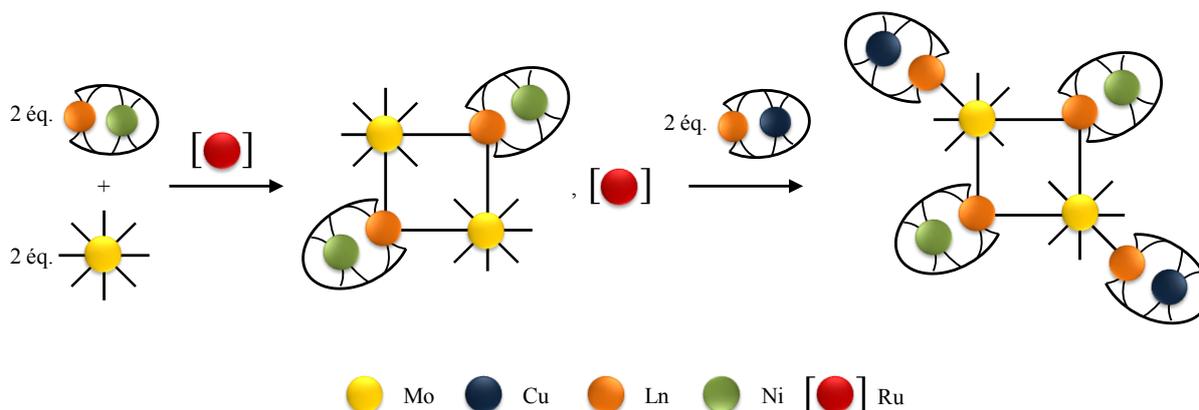


Figure 146 : Possible voie de synthèse d'une espèce carrée mixte

Des essais de synthèse ont d'ores et déjà été effectués mais n'ont pas abouti pour l'instant. Cependant, il est à noter que le carré $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_2][\text{Ni}]_2$ peut être remis en solution, et son contre-ion échangé, comme le témoigne l'obtention de l'espèce mixte cristallisée $[\text{Mo}_2(\text{CuTb})_2][\text{Ni}][\text{Ru}]$. Il

semble donc possible de pouvoir réutiliser cette espèce carrée comme nouveau précurseur pour obtenir de nouveaux assemblages.

Références

1. Packheiser, R.; Ecorchard, P.; Rueffer, T.; Lang, H., *Organometallics* **2008**, 27, (14), 3534-46
2. Packheiser, R.; Jakob, A.; Ecorchard, P.; Walfort, B.; Lang, H., *Organometallics* **2008**, 27, (6), 1214-26
3. Long, J.; Chamoreau, L.-M.; Mathoniere, C.; Marvaud, V., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (1), 22-4
4. Andruh, M., *Chemical Communications* **2007**, 0, (25), 2565-77
5. Long, J.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V., *Dalton Transactions* **2010**, 39, (9), 2188-90
6. Visinescu, D.; Jeon, I.-R.; Madalan, A. M.; Alexandru, M.-G.; Jurca, B.; Mathoniere, C.; Clerac, R.; Andruh, M., *Dalton Transactions* **2012**, 41, (44), 13578-81
7. Alexandru, M.-G.; Visinescu, D.; Madalan, A. M.; Lloret, F.; Julve, M.; Andruh, M., *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, (9), 4906-8
8. Long, J. *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, France, 2009.
9. Zhang, P.; Zhang, L.; Lin, S.-Y.; Tang, J., *Inorganic Chemistry* **2013**,
10. Che, T.-L.; Gao, Q.-C.; Zhao, J.-S.; Zhang, G., *Chinese Journal of Chemistry* **2008**, 26, (6), 1079-84
11. Lo, W.-K.; Wong, W.-K.; Wong, W.-Y.; Guo, J.; Yeung, K.-T.; Cheng, Y.-K.; Yang, X.; Jones, R. A., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (23), 9315-25
12. Jana, A.; Majumder, S.; Carrella, L.; Nayak, M.; Weyhermueller, T.; Dutta, S.; Schollmeyer, D.; Rentschler, E.; Koner, R.; Mohanta, S., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (19), 9012-25
13. Ischay, M. A.; Lu, Z.; Yoon, T. P., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (25), 8572-+
14. Hong, J.; Shores, M. P.; Elliott, C. M., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (24), 11378-85
15. Costes, J. P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W., *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (1), 5-7
16. Ishida, T.; Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H., *Dalton Transactions* **2012**, 41, (44), 13609-19
17. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A., *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (2), 165-8
18. Cristovao, B.; Klak, J.; Mirosław, B.; Mazur, L., *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 378, (1), 288-96
19. Zeyrek, C. T.; Elmali, A.; Elerman, Y., *Journal of Molecular Structure* **2005**, 740, (1-3), 47-52
20. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, (8), 2400-&
21. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P., *Chemistry-a European Journal* **1998**, 4, (9), 1616-20
22. Datcu, A.; Roques, N.; Jubera, V.; Imaz, I.; Maspocho, D.; Sutter, J.-P.; Rovira, C.; Veciana, J., *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (13), 3644-56
23. Towatari, M.; Nishi, K.; Fujinami, T.; Matsumoto, N.; Sunatsuki, Y.; Kojima, M.; Mochida, N.; Ishida, T.; Re, N.; Mrozinski, J., *Inorganic Chemistry* **2013**,

Partie B

Composés photomagnétiques
de type « Molybdène-Cuivre »

Partie B : Chapitre I

Matériaux magnétiques photo-commutables

Ce premier chapitre décrit différents systèmes photo-magnétiques, qui se présentent sous la forme de réseaux 2D ou 3D, de chaînes ou encore d'espèces moléculaires. Une grande variété de systèmes magnétiques commutables est répertoriée dans la littérature, mais l'application d'un stimulus lumineux semble extrêmement prometteuse pour des applications telles que le stockage d'information à l'échelle moléculaire. Une attention particulière sera portée aux systèmes incorporant des précurseurs octacyanométallates, et notamment au couple photo-magnétique « Molybdène-Cuivre » étudié dans les chapitres suivants.

I. Composés magnétiques commutables

Il existe de nombreux composés magnétiques pour lesquels les propriétés peuvent être modulées par l'action d'un stimulus extérieur¹. Plusieurs mécanismes différents interviennent selon les composés :

- Le tautomérisme de valence concerne le transfert électronique entre un métal et un des ligands qui le coordonnent.
- La modification des propriétés magnétiques peut être centrée sur un ion métallique unique comme dans le cas des matériaux à transition de spin.
- Deux centres métalliques différents peuvent être impliqués, par des mécanismes de transfert électronique et/ou de transition de spin.

Le stimulus à l'origine des modifications de propriétés magnétiques peut être très varié, comme un changement de température, de pression, un procédé électrochimique, un processus chimique, ou encore l'irradiation lumineuse du composé. Dans cette partie quelques exemples visent à montrer la diversité des composés magnétiques commutables répertoriés dans la littérature, la suite du chapitre se focalisant sur les processus photo-induits.

1. Tautomérisme de valence

Le tautomérisme de valence se rapporte au mécanisme de transfert électronique réversible entre un métal et un ligand. Les composés présentant ce comportement font le plus souvent intervenir un centre métallique de cobalt et des ligands de type *catécholates* ou les *semiquinones*.

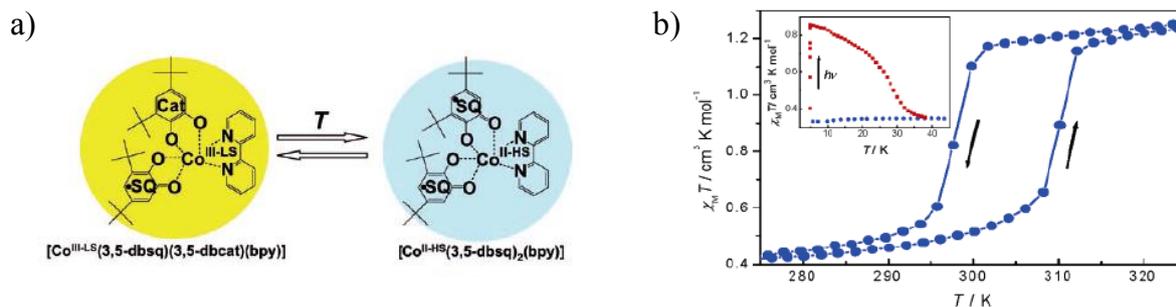


Figure 147 : a) Tautomérisme de valence dans un complexe de cobalt (travaux de M. Buchanan et C. Pierpont) b) Hystérèse à température ambiante après irradiation d'un complexe dinucléaire de cobalt (travaux de O. Sato)

Les travaux de M. Buchanan et C. Pierpont² ont mis en évidence plusieurs composés montrant un transfert de charge induit par la température entre un centre de cobalt et un ligand, engendrant des modifications de propriétés magnétiques et optiques (Figure 147a). Le phénomène a été montré à la fois en solution et à l'état solide. Plus récemment, des composés similaires ont été synthétisés pour lesquels le phénomène s'accompagne d'une ouverture de cycle d'hystérèse³. Le groupe de O. Sato a montré que cette hystérèse pouvait être photo-induite et, de manière très intéressante, apparaître à température ambiante sans être visible à basse température⁴ (Figure 147b).

2. Bistabilité magnétique en l'absence de centre métallique

L'apparition d'hystérèse magnétique peut également s'observer sans qu'un centre métallique ne soit présent, comme c'est le cas pour les radicaux organiques tels que le PDTA (pour 1, 3, 2-dithiazolo[4, 5-b]pyrazin-2-yl). Ce composé s'arrange dans le cristal en réseau par des interactions intermoléculaires fortes. Le changement de température provoque un effet domino de rotation des molécules se traduisant par une bistabilité magnétique qui persiste à température ambiante⁵ (Figure 148a).

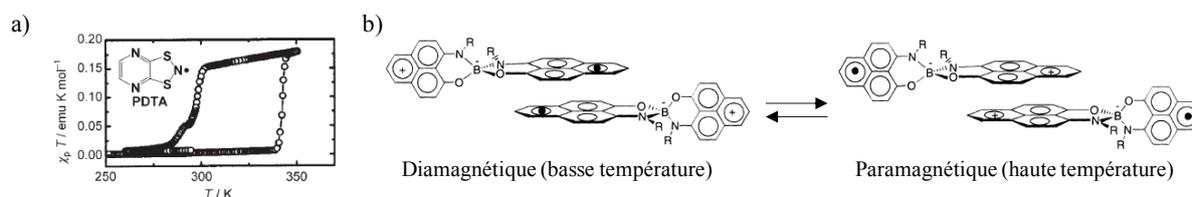


Figure 148 : a) Hystérèse magnétique observée pour le PDTA b) Transition paramagnétique à diamagnétique en température dans un dimère de radicaux

D'autres radicaux montrent une hystérèse magnétique comme le *biphénalenyl* qui passe d'un état paramagnétique à diamagnétique lorsque la température décroît (Figure 148b). Ce système a l'avantage d'être multifonctionnel, présentant également une bistabilité optique et électrique⁶.

3. Transition magnétique induite par la pression

L'application d'une pression peut modifier les propriétés magnétiques d'un système, suivant différents mécanismes. Des changements structuraux peuvent par exemple induire des interactions entre molécules adjacentes, comme pour le composé $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{TCNE})[\text{C}_4(\text{CN})_8]_{1/2}$ (TCNE = tétracyanoéthylène) qui présente une transition réversible d'un ordre antiferromagnétique vers un ordre ferromagnétique s'accompagnant d'une ouverture de cycle d'hystérèse⁷.

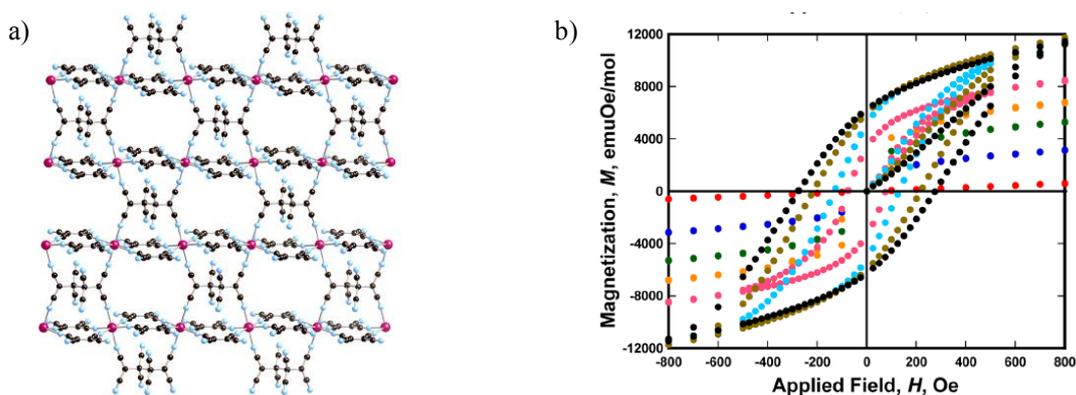


Figure 149 : a) Réseau $Mn^{II}(TCNE)[C_4(CN)_8]_{1/2}$
 b) apparition du cycle d'hystérèse sous pression (travaux de J. Miller⁷)

Le même type de mesures a été réalisé sur une molécule de Mn_{12} mettant en évidence des corrélations magnéto-structurales induites par la pression⁸. Dans ce cas, l'effet de la pression modifie l'alignement des axes d'élongation Jahn-Teller des ions manganèse, changeant le temps de relaxation du composé. Des retournements de ligands cyanures induits par la pression ont également été reportés dans un analogue du Bleu de Prusse $K_{0.4}Fe_4[Cr(CN)_6]_{2.8} \cdot 16H_2O$ ⁹.

II. Complexes à transition de spin : effet LIESST

Au sein des composés photo-magnétiques, les complexes à transition de spin photo-induite sont parmi les plus étudiés, phénomène appelé *effet LIESST* (pour Light Induced Excited Spin State Trapping). La transition de spin concerne les éléments de la première série des métaux de transition ayant une configuration électronique $3d^4-3d^7$ en symétrie octaédrique. Deux états de spin sont alors accessibles, l'état haut spin (HS) et bas spin (BS) en fonction de la valeur du champ cristallin Δ et de l'énergie d'appariement P . L'état haut spin est privilégié quand $\Delta < P$, les électrons d obéissant à la règle de Hund. A l'inverse, si le champ de ligand est supérieur à la répulsion inter-électronique ($\Delta > P$) les électrons occupent l'orbitale de plus basse énergie et le système est bas spin. Lorsque le champ de ligand est intermédiaire, les états BS et HS peuvent coexister et une transition entre les deux états peut apparaître sous l'application d'une perturbation extérieure (pression, température ou une irradiation lumineuse pour l'effet LIESST).

Le phénomène de transition de spin est connu depuis les années 1930, reporté par *L. Cambi*¹⁰ pour un complexe de Fe^{III} , puis dans les années 1960 avec les complexes $[Fe^{II}(bpy)_2(NCS)_2]$ et $[Fe^{II}(phen)_2(NCS)_2]$ ¹¹. Beaucoup d'études s'intéressent à la transition de spin et montrent qu'elle peut être contrôlée par des modifications au niveau des ligands¹², ou encore par l'intercalation de molécules dans un réseau de coordination¹³. L'effet LIESST a été décrit pour la première fois en 1984 par *S. Decurtins* et *A. Hauser*^{14,15} et n'est connu que pour des complexes à base de fer.

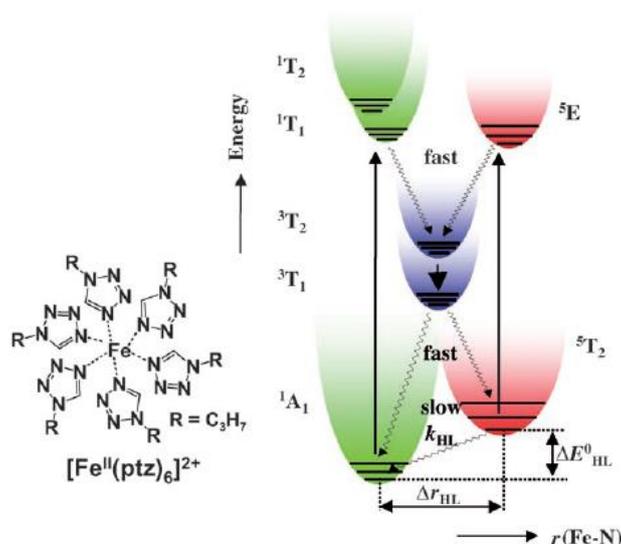


Figure 150 : Représentation schématique de l'effet LIESST et LIESST inverse pour un complexe de $Fe^{II} d^6$

L'irradiation lumineuse induit la transition d'un état bas spin 1A_1 vers les états excités 1T_1 , 1T_2 (Figure 150). Une relaxation en cascade permet de peupler l'état haut spin 5T_2 ($^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$). Cet état métastable HS 5T_2 est de longue durée de vie à basse température. Le retour à l'état initial BS se fait en température. L'effet LIESST inverse a également été montré par A. Hauser^{16,17} et consiste à irradier le composé à une autre longueur d'onde permettant le passage $^5T_2 \rightarrow ^5E$ avant le retour à l'état bas spin.

III. Le Bleu de Prusse et ses analogues

Le Bleu de Prusse est considéré comme le premier polymère de coordination inorganique. Il est composé d'ions métalliques de fer reliés par des ponts cyanures en un arrangement cubique face centrées,¹⁸⁻²⁰ de formule $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$. Le comportement ferromagnétique du Bleu de Prusse a été reporté pour la première fois en 1956 par A. Hoden²¹ et montre une température de Curie (T_c) de 5.6 K. Depuis, toute une famille de composés appelés analogues du Bleu de Prusse (ou PBAs) ont été synthétisés, de formule générale $A_4xM_4[M'(CN)_6]_{4z}\square_{4(1-z)} \cdot nH_2O$ et incorporant divers métaux de transition (Fe, V, Cr, Mn), avec A un métal alcalin occupant les sites tétraédriques (K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Na^+) et \square représentant les positions vacantes.

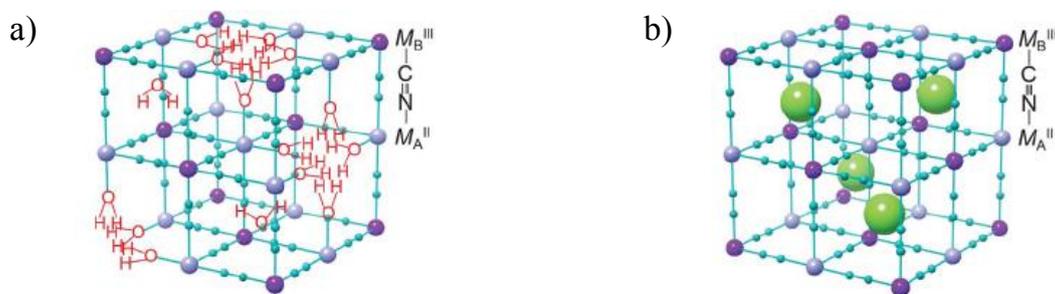


Figure 151 : Représentation schématiques des deux structures possibles des analogues du Bleu de Prusse
a) Structure comportant des positions vacantes ; b) Insertion de métaux alcalins

La synthèse des analogues du Bleu de Prusse a permis d'augmenter considérablement la température de Curie (T_c), jusqu'à atteindre la température ambiante pour le composé

$V^{II}[Cr^{III}(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$ (travaux de *M. Verdaguer*²²). L'intérêt principal des PBAs est d'une part, qu'ils sont facilement synthétisables et d'autre part, que le pont cyanure linéaire et la géométrie octaédrique des ions métallique permet de prévoir la nature des interactions d'échange. Ainsi l'application du modèle de *Kahn et Briat*²³ a permis d'augmenter de manière rationnelle la température de Curie des composés^{22,24}.

Les PBAs peuvent présenter un transfert de charge induit par la température, comme cela a été montré pour les composés $RbMn[Fe(CN)_6]^{19}$ ou $Co_3[Os(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O^{25}$. Mais le phénomène qui attire le plus d'attention dans les analogues du Bleu de Prusse est le transfert d'électron photoinduit couplé à une transition de spin. L'effet photomagnétique a été observé pour la première fois en 1996 par *Hashimoto*²⁶ et expliqué par *M. Verdaguer*²⁷ pour le composé $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$. L'irradiation dans le rouge ($\lambda = 660$ nm) fait passer le système d'un état diamagnétique $Fe^{II}_{BS}-Co^{III}_{BS}$ à un état ferrimagnétique $Fe^{III}_{BS}-Co^{II}_{HS}$, provoquant une augmentation considérable de l'aimantation et de la boucle d'hystérèse²⁸. La description du mécanisme a été confirmée plus tard par des travaux de spectroscopie d'absorption X^{29,30}.

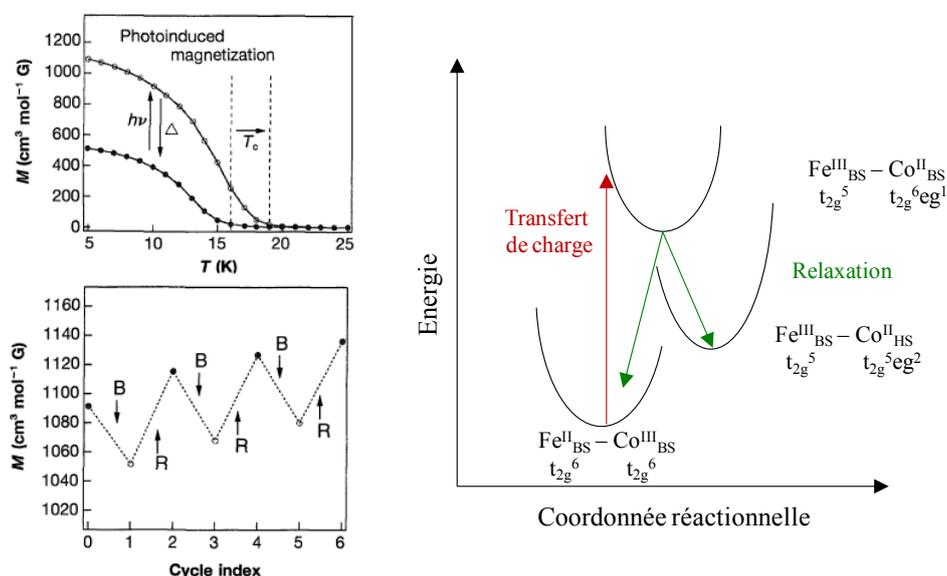


Figure 152 : Evolution de l'aimantation sous irradiation et cycles réalisés (travaux de *Hashimoto*²⁶) ; mécanisme lors de l'irradiation

L'effet photomagnétique est réversible par irradiation en lumière bleue ($\lambda = 450$ nm), et plusieurs cycles peuvent être effectués sans fatigue du système. L'apparition et la stabilisation de l'état métastable vont être fortement modifiées par différents critères tels que le champ de ligand autour du cobalt, la quantité d'ions vacants et des ions alcalins, ou encore les modifications structurales.

Composés moléculaires Fe-Co

Des analogues moléculaires du Bleu de Prusse ont également été synthétisés³¹ (certains sont présentés en *Partie A : Chapitre A-I*), dont l'intérêt est de pouvoir rationaliser le comportement photomagnétique des PBAs. Le design de ligands bloquants spécifiques a permis au groupe de *S. Holmes*³² de synthétiser un carré $[Fe_2Co_2]$ montrant une transition de spin photo- et thermo-induite.

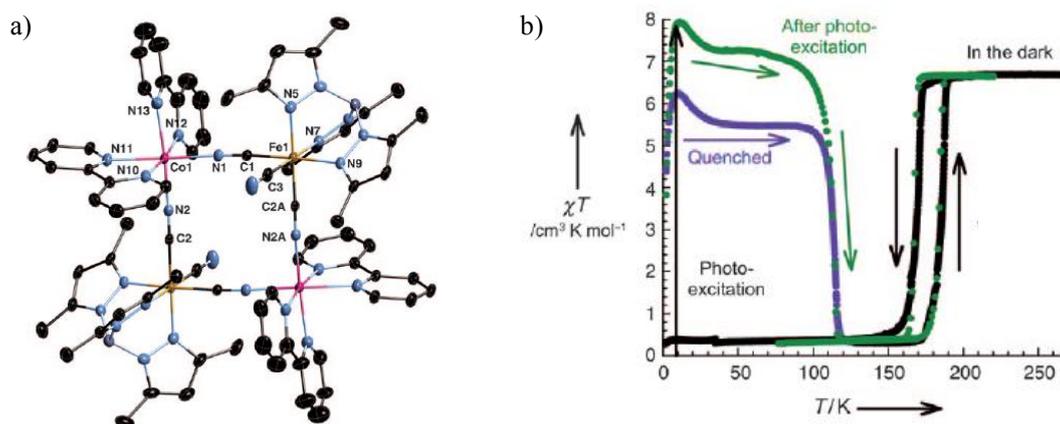


Figure 153 : a) Structure cristallographique $[Fe_2Co_2]$; b) Evolution du produit $\chi_m T$ (travaux de S. Holmes³²)

Des composés analogues ont été obtenus par les groupes de Oshio^{33,34}, R. Clérac et C. Mathonière³⁵ ou R. Lescouezec^{36,37} et montrent des transitions similaires. D'autres systèmes moléculaires photo-magnétiques ont été reportés, formés à partir des paires Os-Co²⁵ et Fe-Os³⁸.

IV. Photomagnétisme dans les composés « Molybdène-Cuivre »

1. Propriétés de la brique octacyanométallate

a) Géométrie des complexes $[M(CN)_8]^{3-/4-}$

Dans un complexe de type ML_8 plusieurs géométries peuvent être envisagées. Les octacyanométallates adoptent préférentiellement deux d'entre elles : le dodécaèdre triangulaire D_{2d} et l'antiprisme à base carrée D_{4d} . La géométrie D_{2d} est obtenue par étirement d'un cube dont le métal occupe le centre, et la géométrie D_{4d} est obtenue par rotation d'une face du cube de 45° par rapport à la face opposée (Figure 154).

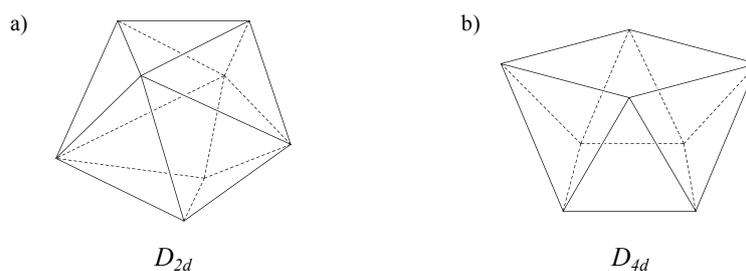


Figure 154 : Géométries préférentielles de la brique octacyanométallate :
a) Dodécaèdre triangulaire D_{2d} et b) Antiprisme à base carrée D_{4d}

L'écart énergétique entre les deux géométries est faible, ce qui a pour effet que la brique octacyanométallate adopte assez indifféremment l'une ou l'autre géométrie. En fonction de paramètres externes (nature du contre-ion, solvant) des géométries intermédiaires peuvent également être accessibles. L'étude du polyèdre de coordination de l'ion peut être réalisée à l'aide du logiciel SHAPE développé par E. Ruiz et S. Alvarez³⁹⁻⁴¹, qui permet d'obtenir la géométrie adoptée à partir des coordonnées cristallographiques. La symétrie des octacyanométallates est donc plus basse que celle

des complexes octaédriques hexacyanométallates, ce qui amène une composante anisotrope à ces systèmes.

b) Comportement sous irradiation

Les propriétés photochimiques du complexe octacyanomolybdate sont connues depuis les années 1970⁴²⁻⁴⁴. Les études réalisées en solution montrent que l'irradiation du complexe dans l'UV (254 nm à 300 nm) permet l'oxydation du centre Mo^{IV} en Mo^V, l'électron étant éjecté dans le milieu réactionnel (phénomène de transfert de charge au solvant).



L'octacyanomolybdate peut également former des paires d'ions, en association avec des sels de pyrazine⁴⁵ ou d'autres centres métalliques⁴⁶. L'irradiation des composés dans la bande d'intervallece provoque des transferts électroniques, générant ainsi des isomères de valence.

2. Composés photo-magnétiques à base d'octacyanométallates

Après l'étude des premiers analogues du Bleu de Prusse, la famille des composés photo-magnétiques a été étendue aux précurseurs octacyanométallates $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3/4-}$ (M = Mo, W, Nb). Les premiers exemples ont été obtenus pour des réseaux 2D et 3D en 2001 par les groupes de C. Mathonière⁴⁷ et S.-I. Ohkoshi^{48,49}. Le comportement photo-magnétique a été observé pour les paires Mo-Cu^{47,48,50}, W-Cu, W-Co^{49,51} et Nb-Fe⁵². Les changements magnétiques induits par la lumière dans ce type de système peuvent être aussi impressionnants que pour les PBAs, certains composés gardant leurs propriétés jusqu'à de très hautes températures (> 200 K).

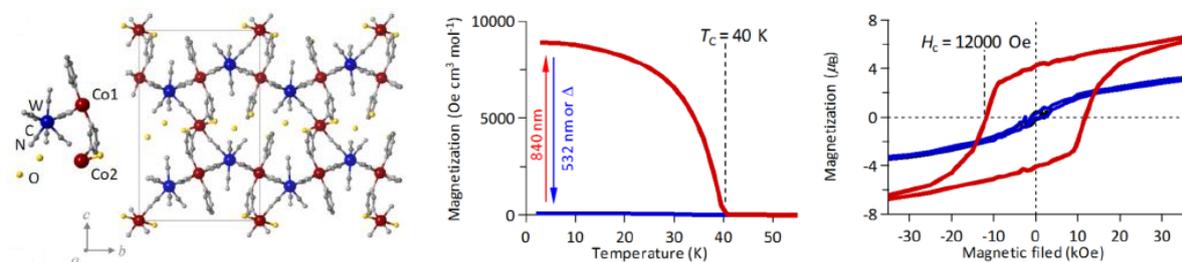


Figure 155 : Structure d'un réseau 3D W-Co et comportement photo-magnétique (travaux de S.-I. Ohkoshi⁵¹)

La réversibilité thermique est mise en évidence⁵³, mais la photo-réversibilité est elle plus difficile à mettre en œuvre et peut faire intervenir plusieurs irradiations de longueurs d'onde différentes^{51,53,54}. Dans le cas du couple W-Co le comportement photo-magnétique fait encore une fois intervenir un mécanisme de transfert électronique photo-induit couplé à une transition de spin centrée sur le cobalt⁴⁹ $\text{W}^{\text{IV}}\text{-Co}^{\text{III}}_{\text{Bas spin}} (\text{paramagnétique}) \rightarrow \text{W}^{\text{V}}\text{-Co}^{\text{II}}_{\text{Haut spin}} (\text{diamagnétique})$.

Pour la paire Mo^{IV}-Cu^{II}, l'hypothèse d'un passage vers un état Mo^V-Cu^I a été proposée dès 2001 pour un réseau MoCu₂⁵². L'ion Mo^{IV} diamagnétique deviendrait paramagnétique après irradiation lumineuse (Mo^V, S = 1/2) et serait ainsi couplé de manière ferromagnétique aux ions Cu^{II} (S = 1/2) résiduels.

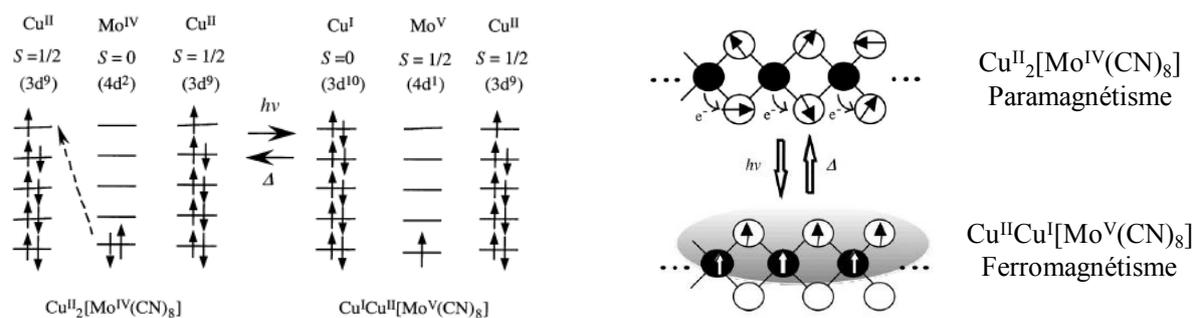


Figure 156 : Etats de spin dans un réseau $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ postulé par S.-I. Ohkoshi en 2001⁵⁴

Par la suite, d'autres études ont mis en évidence la présence de l'espèce $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{Haut-spin}}$ ⁵⁵⁻⁵⁷, et le mécanisme précis du phénomène sera discuté dans le *Chapitre B-II*.

Les premiers composés photo-magnétiques à base d'octacyanométallates ont été obtenus sous la forme de réseaux 2D ou 3D. Des entités moléculaires présentant les mêmes propriétés ont été ensuite reportées par V. Marvaud et sont présentées au paragraphe suivant, l'objectif est alors d'obtenir des molécules à haut spin photomagnétiques. Récemment, un composé discret photo-magnétique W-Co à été reporté⁵⁸.

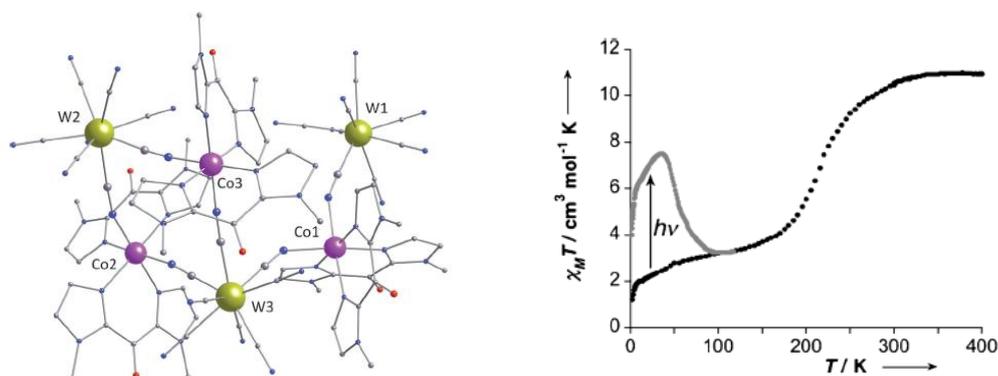
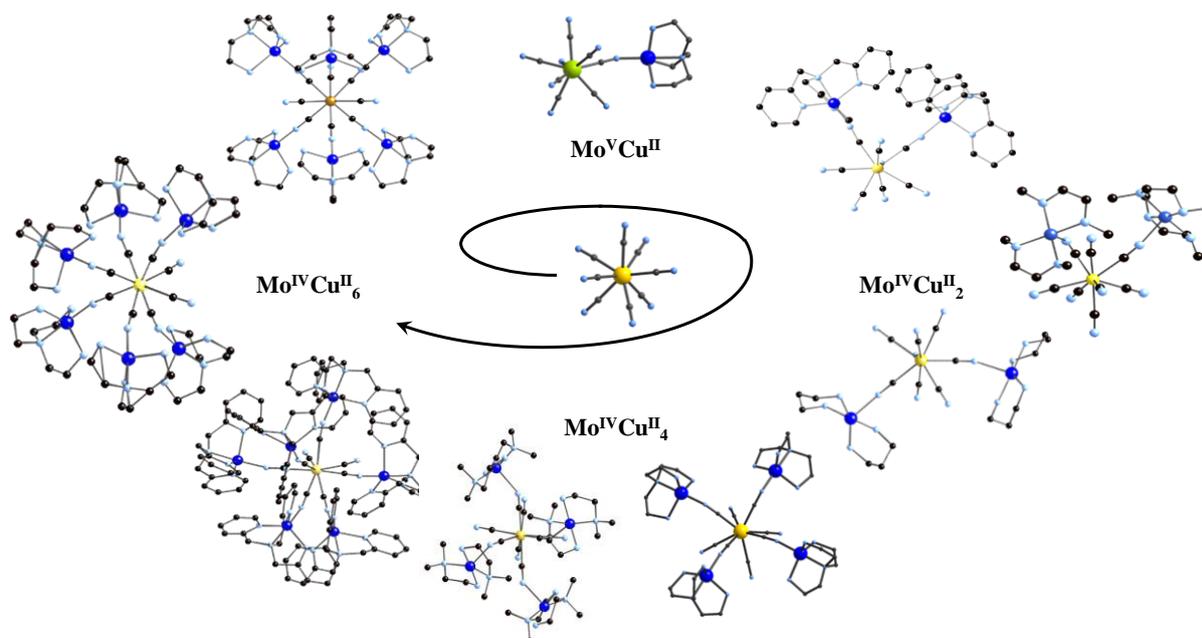


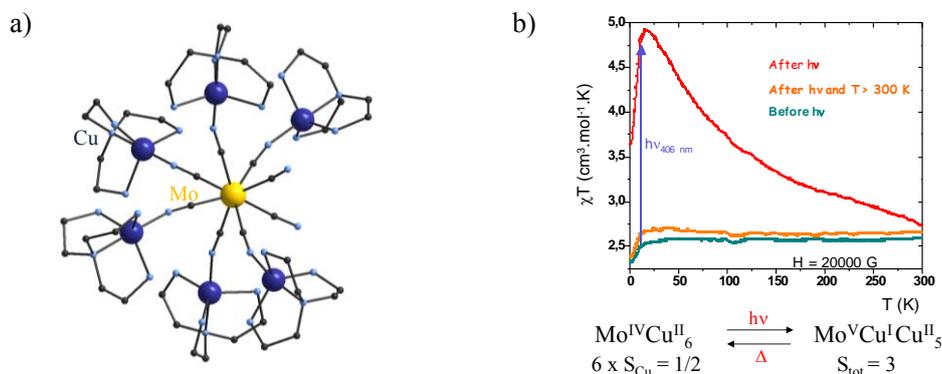
Figure 157 : Composé W_3Co_3 photo-magnétique (travaux de A. Mondal⁵⁸)

3. Composés moléculaires photomagnétiques de type « Molybdène-Cuivre »

Les polycyanométallates permettent, de part leur haute coordinence, d'obtenir des complexes comportant un nombre important de porteurs de spin. Cette voie de synthèse a déjà été évoquée dans la première partie (*Chapitre A-II*) comme une méthode efficace pour l'obtention d'une famille de complexes à cœurs hexacyanométallates. Afin d'obtenir des espèces photomagnétiques, cette stratégie de synthèse a été étendue aux espèces de type $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{II}}_x]$. La méthode engagée est similaire et consiste à utiliser des précurseurs octacyanométallates $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$ (et $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-/4-}$), et à les associer à des complexes d'ion Cu^{II} dont un ligand spécifique ne laisse qu'une position réactive disponible. Ainsi, une nouvelle famille de composés a été synthétisée au laboratoire (Figure 158).


 Figure 158 : Famille de composés de type $MoCu_x$

De la même manière que pour la famille de composés à cœur hexacyanométallate, la grande variabilité des paramètres synthétiques (ligands bloquants spécifiques, contre-ions, solvant, *etc.*) permet d'obtenir des complexes de diverses nucléarité et géométries. Les composés obtenus montrent cependant des nucléarités privilégiées : $[MoCu_2]$, $[MoCu_4]$ et $[MoCu_6]$, à l'exception d'un seul composé bimétallique obtenu à partir d'un centre Mo^V . Un nombre important d'espèces de type $[MoCu_2]$ ont pu être synthétisées (plusieurs non représentées sur la Figure 158), ce qui s'explique par le fait que la molécule obtenue est neutre. Ces espèces sont donc très stables, ce qui représente souvent un frein à l'obtention de complexes de plus haute nucléarité. Les espèces possédant le plus grand nombre de centres métalliques sont de type $[MoCu_6]$ et peuvent donc être caractérisées de molécules à haut spin photomagnétique. Les propriétés les plus spectaculaires ont été obtenues en 2004 pour le composé $MoCu_6$ -tren⁵⁹, et montrent une conservation du comportement photo-induit jusqu'à température ambiante (Figure 159). Le comportement photomagnétique du complexe est détaillé au Chapitre B-II.


 Figure 159 : a) Structure cristallographique du complexe $MoCu_6$ -tren ; b) Propriétés photomagnétiques

Pour plusieurs complexes de la famille précédente les composés équivalents au tungstène ont été obtenus. Cependant, leurs propriétés photo-magnétiques sont en général moins efficaces. A partir de complexes précurseurs de topologie différente, d'autres espèces de type « Molybdène-Cuivre » ont été

obtenues sous forme de chaînes ou réseaux, dont certaines montrent un comportement photomagnétique. Ainsi une variété de complexes bimétalliques de topologie différente a été synthétisée, et il est donc envisageable de les réengager en tant que nouveaux précurseurs pour l'élaboration de complexes photomagnétiques de plus haute nucléarité.

La possibilité d'obtenir un nombre important d'espèces discrètes ayant un nombre varié d'atomes de cuivre périphériques doit permettre de rationaliser l'origine du comportement photomagnétique dans le couple $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}}$.

V. Molécules-aimants photo-commutables

Les composés présentés plus haut présentent des propriétés magnétiques modifiables sous irradiation lumineuse : transition diamagnétique-paramagnétique, paramagnétique-ferromagnétique, ouverture de cycle d'hystérèse, *etc.* Dans la continuité de ces travaux, un des objectifs recherchés serait de pouvoir moduler par irradiation lumineuse une information contenue dans une molécule unique, en synthétisant des *molécules-aimants photo-commutables*.

Très peu d'exemples de ce type de composés existent dans la littérature. Le premier composé décrit en ce sens concerne une chaîne cyanée $[\text{Fe}_2\text{Co}]$ montrant une transition de spin thermo- et photo-induite. Pour la première fois, l'irradiation du composé permet d'induire un comportement de chaîne-aimant^{60,61}. Parallèlement, une chaîne chirale $[\text{FeCo}]$ a également été reportée⁶², présentant une bistabilité magnétique, électrique, ainsi qu'un comportement de chaîne-aimant photo-induit.

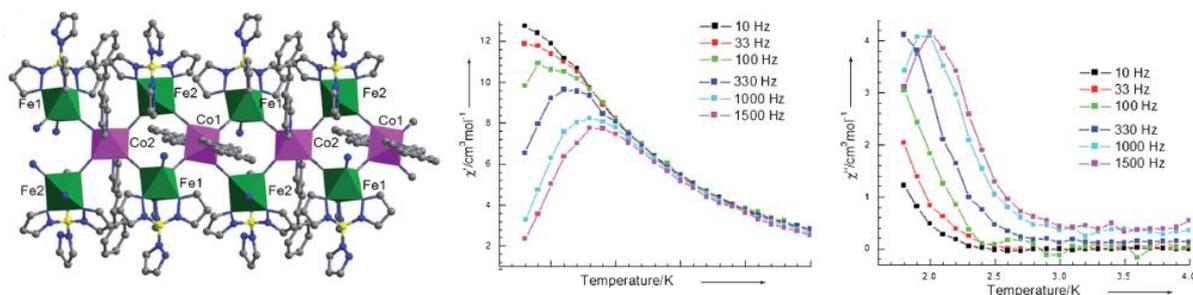


Figure 160 : Structure de la chaîne Fe_2Co et signal AC photo-induit (travaux de O. Sato)

Toujours à partir de la paire Fe-Co un composé moléculaire a été reporté⁶³ montrant des propriétés similaires, de formule $[\text{Co}_2\text{Fe}_4(\text{bimpy})_2(\text{CN})_6(\mu\text{-CN})_6(\text{pztp})_4] \cdot 2(1\text{-PrOH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bimpy = 2,6-bis (benzimidazol-2-yl)pyridine, pztp = tétrakis(1-pyrazolyl)borate). Le complexe est formé d'un carré Fe_2Co_2 où les deux atomes de cobalt sont connectés à deux complexes de fer supplémentaires. Le composé montre comme d'autres analogues Fe-Co une transition de spin photo-induite couplée à un transfert électronique. L'état photo-induit montre une relaxation lente de l'aimantation, caractérisée par le décalage des courbes χ_m' et χ_m'' en température pour l'application de différentes fréquences (Figure 161).

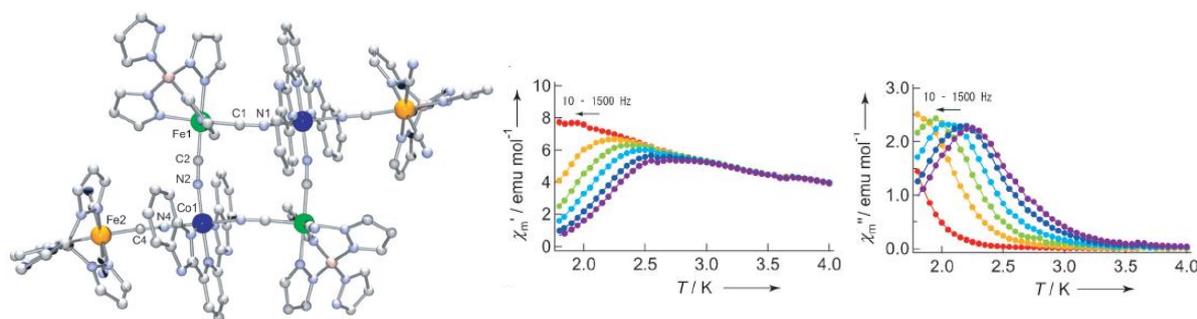


Figure 161 : Structure $[Co_2Fe_4]$ et signal AC photo-induit (travaux de H. Oshio⁶³)

VI. Dépôt de molécules (photo)magnétiques sur surface

Dans le but d'utiliser des systèmes moléculaires comme support de l'information, il est nécessaire de pouvoir déposer les espèces sur surface, pour ensuite les adresser une à une. Dans ce but le premier objectif est donc de s'assurer que les systèmes magnétiques conservent leurs propriétés une fois déposés sur surface. De plus, l'anisotropie des systèmes jouant un grand rôle sur leurs propriétés, il est important d'avoir un contrôle sur l'orientation des molécules déposées. Actuellement, différentes techniques de dépôts sur surface existent, permettant de déposer de manière contrôlée des complexes uniques mais aussi des clusters, des radicaux organiques, des réseaux de coordination ou encore des nanoparticules⁶⁴.

1. Types de dépôts

Le dépôt d'espèces moléculaires sur surface peut se faire de multiples manières^{65,66}. Une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre est le *spin coating* ou *dip coating*^{12,67}. Les molécules peuvent également être incorporées dans des polymères de coordination de différente dimensionnalité. Cependant, ces techniques ne permettent pas un grand contrôle de la quantité de matériau incorporé dans les films, et encore moins de l'organisation des molécules les unes par rapport aux autres. Dans ce but, une autre approche consiste à fonctionnaliser la molécule pour qu'elle ait une interaction spécifique avec la surface visée ; ou encore de pré-fonctionnaliser la surface pour qu'elle s'adapte à la molécule⁶⁸. De tels systèmes de greffage de molécules ont déjà été réalisés sur les systèmes $[MoCu_x]$ développés au laboratoire en collaboration avec l'équipe de T. Mallah (LCI, Paris XI). L'idée était alors de fonctionnaliser la surface par un métal qui joue le rôle d'ancre⁶⁹ (Figure 162). Les résultats préliminaires ont montré la présence d'une espèce de stœchiométrie Mo_2NiCu_3 à la surface, qui s'est révélée photoactive.

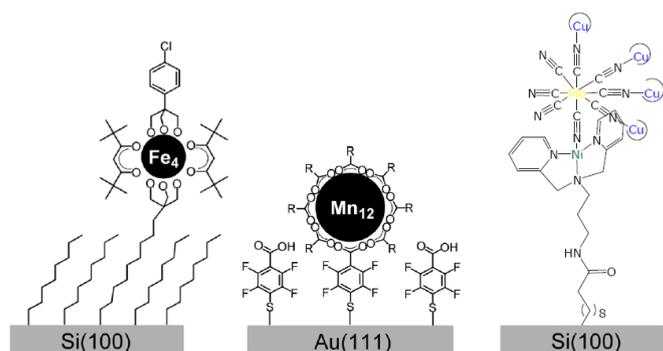


Figure 162 : Exemples de dépôts sur surface : cluster de Fe, Mn_{12-ac} et $MoCu_4Ni$

Enfin, une autre technique consiste à organiser une monocouche de molécules sur une surface liquide, puis à transférer celle-ci sur un substrat : c'est la méthode *Langmuir-Blodgett*. Cette technique permet un dépôt de monocouche ou de multicouches sur différents types de substrats (hydrophiles ou hydrophobes). Les caractéristiques de cette technique sont détaillées dans le *Chapitre B-IV*.

2. Dépôt de molécules-aimants sur surface

Différents groupes ont montré qu'il était possible de déposer des aimants moléculaires sur surface, comme ceux formés à partir de *tetracyanoéthylène* (TCNE), déposés par CVD^{70,71}. En ce qui concerne le dépôt de molécules-aimants sur surface, la majorité des études utilisent le célèbre cluster Mn_{12} , même si d'autres exemples sont reportés^{72,73}. Des films ont été obtenus par micro- ou nanostructuration de surface en utilisant différentes techniques comme la lithographie⁷⁴ qui permet d'obtenir des arrangements de quelques centaines de Mn_{12} régulièrement espacés (Figure 163a).

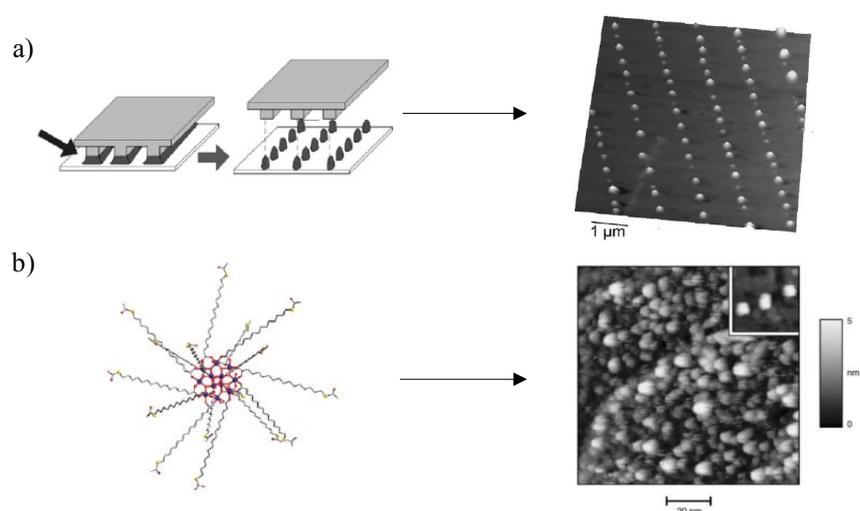


Figure 163 : a) Dépôt de plots de Mn_{12} par lithographie ; b) Fonctionnalisation des ligands du cluster Mn_{12}

D'autres types de dépôt ont été réalisés^{75,76} pour former des monocouches de Mn_{12} , comme la fonctionnalisation de surface citée plus haut⁶⁸ ou le remplacement d'un ligand acétate^{77,78} (Figure 163b). Ce dernier exemple a pu être amélioré par la suite pour permettre une meilleure séparation des clusters de Mn_{12} ⁷⁹.

Des monocouches de molécules-aimant ont été réalisées par la technique de Langmuir-Blodgett^{80,81} en utilisant le complexe Mn_{12} dans ses dérivés acétate et benzoate. La molécule neutre a été associée à un tensioactif, l'*acide béhénique* $CH_3(CH_2)_{20}COOH$ qui permet de former des monocouches stables (Figure 164).

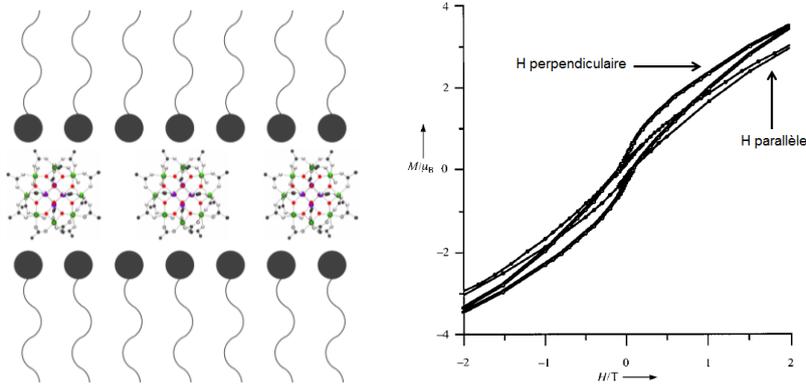


Figure 164 : a) Schéma de films Langmuir-Blodgett de clusters de $Mn_{12}\text{-ac}$
 b) Variation du cycle d'hystérèse en fonction du champ

Les films présentent, comme attendu, une ouverture de cycle d'hystérèse à 2 K. Il est intéressant de noter que l'orientation du film par rapport au champ magnétique appliqué a une importance sur les propriétés magnétiques observées : l'aimant est plus doux lorsque le film est orienté parallèlement au champ. Des études montrant des résultats similaires ont été réalisées sur des radicaux organiques de type nitronyl nitroxides⁸².

3. Transition de spin photo-induite sur surface

L'effet LISSST a été observé sur surface pour la première fois par *J.-F. Létard* et *O. Kahn* en 1999⁸³ par formation de films Langmuir-Blodgett, montrant une relaxation du système beaucoup plus rapide pour les films que pour le bulk. Cependant, les études actuelles concernant la transition de spin sur surface se focalisent d'avantage sur des techniques d'évaporation sur surface⁸⁴. L'évaporation des molécules est contrôlée et peut être modulée via la température et le temps de dépôt ; mais cette évaporation se fait à haut ou ultra haut vide et pour des températures élevées (plus de 130°C). Elle est donc extrêmement dommageable pour des complexes, et les seules molécules utilisées sont celles qui comportent des ligands neutres, rigides et fortement chélatants comme la phénanthroline. Néanmoins, la transition de spin photoinduite peut s'avérer aussi brutale que pour le bulk et même montrer une ouverture de cycle d'hystérèse⁸⁵ (Figure 165).

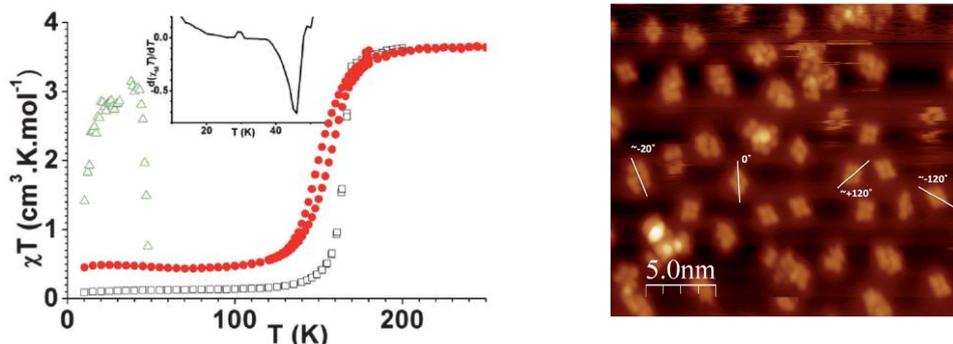


Figure 165 : a) Transition de spin photo-induite montrant l'intégrité des molécules
 b) Image STM montrant les molécules déposées sur surface de $\text{Cu}(111)$

4. Dépôt de Bleu de Prusse sur surface

Différentes méthodes permettent de déposer des analogues du Bleu de Prusse sur surface. Des films ont par exemple été formés de manière électrochimique et présentent un comportement analogue au bulk^{86,87}. D'autre part, il a déjà été montré⁸⁸⁻⁹¹ qu'il est possible de former des films Langmuir-Blodgett d'analogues du Bleu de Prusse. Une des techniques utilisées consiste à tremper le support alternativement dans des solutions des deux précurseurs, ce qui permet d'obtenir des films d'épaisseur parfaitement contrôlée (Figure 166).

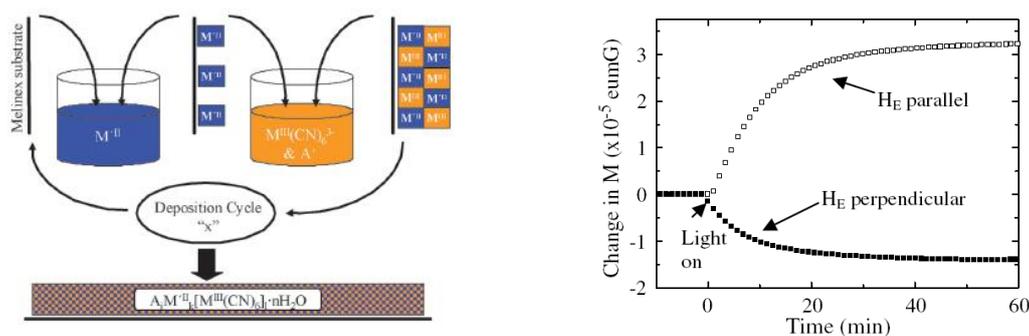


Figure 166 : Formation de films d'analogues du Bleu de Prusse (gauche) ; Anisotropie de l'aimantation en fonction de l'orientation du film (droite)

Au sein de l'équipe de *D. Talham*, de tels films ont été étudiés et se sont révélés photoactifs^{92,93}. Il est à noter que l'aimantation qui en résulte est anisotrope, elle est maximale lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au film⁹⁴ (Figure 166). Cet effet dépend de l'épaisseur des films⁹⁵, et peut être expliqué par la basse dimensionnalité du système et la présence de moments ferrimagnétiques résiduels générant un champ dipolaire⁹⁶. Le comportement photomagnétique des analogues du Bleu de Prusse déposés sur surface a également été démontré, et dépend encore une fois de l'épaisseur des films formés^{92,94,96}.

L'intérêt des films Langmuir-Blodgett est donc multiple. Cette technique permet de déposer des films d'épaisseur très faible, et donc d'obtenir une meilleure efficacité des processus photo-induits. De plus, le nombre de monocouches déposées est parfaitement contrôlé, et de multiples supports peuvent être envisagés. Enfin, il est possible d'avoir un contrôle de l'orientation des molécules sur la surface.

VII. Conclusion

Les nombreux exemples de systèmes photo-magnétiques reportés dans la littérature témoignent de l'intérêt croissant que suscitent ces composés. En particulier, les très récents systèmes de chaîne- et molécules-aimants photo-commutables sont extrêmement prometteurs pour le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Dans ce domaine, le travail engagé au laboratoire concerne des entités moléculaires formées à partir de la paire Mo^{IV} - Cu^{II} . Plusieurs axes de recherche sont développés dans les chapitres suivants :

- La compréhension de l'origine du comportement photo-magnétique dans les composés de type « Molybdène-Cuivre », avec la synthèse de complexes modèles.
- La synthèse d'assemblages photo-magnétiques de type « Molybdène-Cuivre » de topologies différente des précédents systèmes, permettant d'incorporer un nombre plus important de centres magnétiques.

- Le dépôt de molécules photo-magnétiques de type « Molybdène-Cuivre » sur surface, avec pour but de vérifier l'intégrité des molécules déposées et la conservation des propriétés photo-magnétiques sur surface.

Références

1. Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y.-Z., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, (13), 2152-87
2. Buchanan, R.; Pierpont, C., *J. Am. Chem. SOC.* **1980**, 102, 4951-7
3. Adams, D.; Dei, A.; Rheingold, A.; Hendrickson, J.; Hendrickson, D., *J. Am. Chem. SOC* **1993**, 115, 8221-9
4. Tao, J.; Maruyama, H.; Sato, O., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (6), 1790-1
5. Brusso, J. L.; Clements, O. P.; Haddon, R. C.; Itkis, M. E.; Leitch, A. A.; Oakley, R. T.; Reed, R. W.; Richardson, J. F., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (26), 8256-65
6. Itkis, M. E.; Chi, X.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C., *Science (New York, N.Y.)* **2002**, 296, (5572), 1443-5
7. McConnell, A. C.; Bell, J. D.; Miller, J. S., *Inorganic chemistry* **2012**, 51, (18), 9978-82
8. Parois, P.; Moggach, S. A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Lennie, A. R.; Warren, J. E.; Brechin, E. K.; Parsons, S.; Murrie, M., *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, 46, (11), 1881-3
9. Coronado, E.; Gimenez-Lopez, M. C.; Korzeniak, T.; Levchenko, G.; Romero, F. M.; Segura, A.; Garcia-Baonza, V.; Cezar, J. C.; de Groot, F. M. F.; Milner, A.; Paz-Pasternak, M., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (46), 15519-32
10. L. Cambi, L. S., *Chem. Ber. Dtsch. Ges.* **1931**, 64, 2591
11. Baker, W. B., H., *inorg chem* **1964**, (3), 1184
12. Boillot, M. L.; Pillet, S.; Tissot, A.; Riviere, E.; Claiser, N.; Lecomte, C., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (11), 4729-36
13. Ohba, M.; Yoneda, K.; Agusti, G.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2009**, 48, (26), 4767-71
14. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, (1), 1
15. Gütlich, P.; Hauser, A., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, (97), 1
16. Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1983**, 124, (6), 543
17. Gutlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H., *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, 33, (20), 2024-54
18. Buser, H.; Schwarzenbach, D.; Petter, W.; Ludi, A., *inorg chem* **1977**, 16, (11), 2704-10
19. Tokoro, H.; Ohkoshi, S.-i., *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2011**, 40, (26), 6825-33
20. Herrera, J. M.; Bachschmidt, A.; Villain, F.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Wernsdorfer, W.; Verdaguer, M., *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2008**, 366, (1862), 127-38
21. Holden, A. N.; Matthias, B. T.; Anderson, P. W.; Lewis, H. W., *Physical Review* **1956**, 102, (6), 1463-
22. Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M., *Nature* **1995**, 378, (6558), 701-3
23. Kahn, O.; Briat, B., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1976**, 268
24. Ruiz, E.; Rodriguez-Forteza, A.; Alvarez, S.; Verdaguer, M., *Chemistry-a European Journal* **2005**, 11, (7), 2135-44
25. Avendano, C.; Hilfiger, M. G.; Prosvirin, A.; Sanders, C.; Stepien, D.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (38), 13123-5
26. Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Science* **1996**, 272, (5262), 704-5
27. Verdaguer, M., *Science* **1996**, 272, (5262), 698-9
28. Sato, O.; Einaga, Y.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Journal of the Electrochemical Society* **1997**, 144, (1), L11-L3
29. Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Moulin, C. C. D.; Verdaguer, M., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (28), 6648-52
30. Moulin, C. C. D.; Villain, F.; Bleuzen, A.; Arrio, M. A.; Saintavit, P.; Lomenech, C.; Escax, V.; Baudelet, F.; Dartyge, E.; Gallet, J. J.; Verdaguer, M., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (28), 6653-8
31. Berlinguette, C. P.; Dragulescu-Andrasi, A.; Sieber, A.; Galan-Mascaros, J. R.; Gudel, H. U.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (20), 6222-3
32. Zhang, Y. Z.; Li, D. F.; Clerac, R.; Kalisz, M.; Mathoniere, C.; Holmes, S. M., *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, (22), 3752-6
33. Newton, G. N.; Nihei, M.; Oshio, H., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, (20), 3031-42

34. Nihei, M.; Sekine, Y.; Suganami, N.; Nakazawa, K.; Nakao, A.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Oshio, H., *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (10), 3592-600
35. Siretanu, D.; Li, D. F.; Buisson, L.; Bassani, D. M.; Holmes, S. M.; Mathoniere, C.; Clerac, R., *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (42), 11704-8
36. Mercuriol, J.; Li, Y.; Pardo, E.; Risset, O.; Seuleiman, M.; Rousseliere, H.; Lescouezec, R.; Julve, M., *Chemical Communications* **2010**, 46, (47), 8995-7
37. Pardo, E.; Verdaguer, M.; Herson, P.; Rousseliere, H.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Lescouezec, R., *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, (13), 6250-62
38. Hilfiger, M. G.; Chen, M.; Brinzari, T. V.; Nocera, T. M.; Shatruk, M.; Petasis, D. T.; Musfeldt, J. L.; Achim, C.; Dunbar, K. R., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, 49, (8), 1410-3
39. Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, (17-18), 1693-708
40. Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Alemany, P.; Avnir, D.; Alvarez, S., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (6), 1755-63
41. Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S., *Organometallics* **2005**, 24, (7), 1556-62
42. Gray, G. W.; Spence, J. T., *Inorganic Chemistry* **1971**, 10, (12), 2751-&
43. Nya, A. E.; Mohan, H., *Polyhedron* **1984**, 3, (6), 743-7
44. Waltz, W. L.; Adamson, A. W., *Journal of Physical Chemistry* **1969**, 73, (12), 4250-&
45. Matoga, D.; Szklarzewicz, J.; Samotus, A.; Burgess, J.; Fawcett, J.; Russell, D. R., *Transition Metal Chemistry* **2001**, 26, (4-5), 404-11
46. Hennig, H.; Rehorek, A.; Rehorek, D.; Thomas, P.; Bazold, D., *Inorganica Chimica Acta-Letters* **1983**, 77, (1), L11-L2
47. Rombaut, G.; Verelst, M.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Mathoniere, C.; Kahn, O., *Inorganic chemistry* **2001**, 40, (6), 1151-9
48. Hozumi, T.; Hashimoto, K.; Ohkoshi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (11), 3864-9
49. Arimoto, Y.; Ohkoshi, S.-I.; Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hashimoto, K., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (31), 9240-1
50. Ohkoshi, S.-i.; Tokoro, H., *Accounts of chemical research* **2012**, 45, (10), 1749-58
51. Ohkoshi, S.-i.; Ikeda, S.; Hozumi, T.; Kashiwagi, T.; Hashimoto, K., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (16), 5320-1
52. Ohkoshi, S.-I.; Imoto, K.; Tsunobuchi, Y.; Takano, S.; Tokoro, H., *Nature chemistry* **2011**, 3, (7), 564-9
53. Ohkoshi, S.; Hamada, Y.; Matsuda, T.; Tsunobuchi, Y.; Tokoro, H., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (9), 3048-54
54. Ohkoshi, S.; Machida, N.; Zhong, Z. J.; Hashimoto, K., *Synthetic Metals* **2001**, 122, (3), 523-7
55. Arrio, M. A.; Long, J.; Moulin, C. C. D.; Bachschmidt, A.; Marvaud, V.; Rogalev, A.; Mathoniere, C.; Wilhelm, F.; Sainctavit, P., *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (1), 593-600
56. Brossard, S.; Volatron, F.; Lisnard, L.; Arrio, M. A.; Catala, L.; Mathoniere, C.; Mallah, T.; Moulin, C. C. D.; Rogalev, A.; Smekhova, A.; Sainctavit, P., *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, (1), 222-8
57. Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Mathoniere, C.; Sieklucka, B.; Verdaguer, M., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (8), 3453-66
58. Mondal, A.; Chamoreau, L.-M.; Li, Y.; Journaux, Y.; Seuleiman, M.; Lescouezec, R., *Chemistry a European Journal* **2013**, 19, (24), 7682-5
59. Herrera, J. M.; Marvaud, V.; Verdaguer, M.; Marrot, J.; Kalisz, M.; Mathoniere, C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (41), 5468-71
60. Dong, D. P.; Liu, T.; Kanegawa, S.; Kang, S.; Sato, O.; He, C.; Duan, C. Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, 51, (21), 5119-23
61. Liu, T.; Zhang, Y. J.; Kanegawa, S.; Sato, O., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (24), 8250-+
62. Hoshino, N.; Iijima, F.; Newton, G. N.; Yoshida, N.; Shiga, T.; Nojiri, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Oshio, H., *Nature Chemistry* **2012**, 4, (11), 921-6
63. Nihei, M.; Okamoto, Y.; Sekine, Y.; Hoshino, N.; Shiga, T.; Liu, I. P. C.; Oshio, H., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, 51, (26), 6361-4
64. Benattar, J.-J.; *Dossier Techniques de l'Ingénieur*, **2012**.

65. Gatteschi, D.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sessoli, R., *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, (8), 3408-19
66. Bousseksou, A.; Molnar, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W., *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (6), 3313-35
67. Lee, S. W.; Lee, J. W.; Jeong, S. H.; Park, I. W.; Kim, Y. M.; Jin, J. I., *Synthetic Metals* **2004**, 142, (1-3), 243-9
68. Mannini, M.; Pineider, F.; Sainctavit, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Nature Materials* **2009**, 8, (3), 194-7
69. Fleury, B.; Volatron, F.; Catala, L.; Brinzei, D.; Rivire, E.; Huc, V.; David, C.; Miserque, F.; Rogez, G.; Baraton, L.; Palacin, S.; Mallah, T., *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (6), 1898-900
70. de Caro, D.; Basso-Bert, M.; Sakah, J.; Casellas, H.; Legros, J. P.; Valade, L.; Cassoux, P., *Chemistry of Materials* **2000**, 12, (3), 587-+
71. Pokhodnya, K. I.; Epstein, A. J.; Miller, J. S., *Advanced Materials* **2000**, 12, (6), 410-+
72. Pineider, F.; Mannini, M.; Danieli, C.; Armelao, L.; Piras, F. M.; Magnani, A.; Cornia, A.; Sessoli, R., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, (1), 187-94
73. Domingo, N.; Bellido, E.; Ruiz-Molina, D., *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, (1), 258-302
74. Cavallini, M.; Biscarini, F.; Gomez-Segura, J.; Ruiz, D.; Veciana, J., *Nano Letters* **2003**, 3, (11), 1527-30
75. Cavallini, M.; Facchini, M.; Albonetti, C.; Biscarini, F., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, (6), 784-93
76. Cornia, A.; Costantino, A. F.; Zobbi, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Mannini, M.; Sessoli, R., Preparation of novel materials using SMMs. In *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, 2006; Vol. 122, pp 133-61.
77. Steckel, J. S.; Persky, N. S.; Martinez, C. R.; Barnes, C. L.; Fry, E. A.; Kulkarni, J.; Burgess, J. D.; Pacheco, R. B.; Stoll, S. L., *Nano Letters* **2004**, 4, (3), 399-402
78. Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Pacchioni, M.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; De Renzi, V.; Gurevich, L.; Van der Zant, H. S. J., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, 42, (14), 1645-8
79. Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; Sessoli, R., *Chemical Communications* **2005**, (12), 1640-2
80. Clemente-Leon, M.; Soyer, H.; Coronado, E.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Delhaes, P., *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37, (20), 2842-5
81. Coronado, E.; Mingotaud, C., *Advanced Materials* **1999**, 11, (10), 869-+
82. Gallani, J. L.; Le Moigne, J.; Oswald, L.; Bernard, M.; Turek, P., *Langmuir* **2001**, 17, (4), 1104-9
83. Letard, J. F.; Nguyen, O.; Soyer, H.; Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Kahn, O., *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (13), 3020-+
84. Salmon, L.; Molnar, G.; Cobo, S.; Oulie, P.; Etienne, M.; Mahfoud, T.; Demont, P.; Eguchi, A.; Watanabe, H.; Tanakae, K.; Bousseksou, A., *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, (6), 1283-9
85. Palamarciuc, T.; Oberg, J. C.; El Hallak, F.; Hirjibehedin, C. F.; Serri, M.; Heutz, S.; Letard, J.-F.; Rosa, P., *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, (19), 9690-5
86. Ohkoshi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, (21), 5349-50
87. Sato, O.; Einaga, Y.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, (20), 3903-5
88. Jin, W. Q.; Toutianoush, A.; Pyrasch, M.; Schnepf, J.; Gottschalk, H.; Rammensee, W.; Tieke, B., *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (44), 12062-70
89. Millward, R. C.; Madden, C. E.; Sutherland, I.; Mortimer, R. J.; Fletcher, S.; Marken, F., *Chemical Communications* **2001**, (19), 1994-5
90. Pyrasch, M.; Tieke, B., *Langmuir* **2001**, 17, (24), 7706-9
91. Pyrasch, M.; Toutianoush, A.; Jin, W. Q.; Schnepf, J.; Tieke, B., *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (1), 245-54
92. Park, J. H.; Huh, Y. D.; Cizmar, E.; Gamble, S. G.; Talham, D. R.; Meisel, M. W., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272, 1116-7
93. Pajeroski, D. M.; Gardner, J. E.; Frye, F. A.; Andrus, M. J.; Dumont, M. F.; Knowles, E. S.; Meisel, M. W.; Talham, D. R., *Chemistry of Materials* **2011**, 23, (12), 3045-53
94. Frye, F. A.; Pajeroski, D. M.; Park, J.-H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R., *Chemistry of Materials* **2008**, 20, (17), 5706-13

95. Frye, F. A.; Pajerowski, D. M. B.; Lane, S. M.; Anderson, N. E.; Park, J.-H.; Meisel, M. W.; Talham, D. R., *Polyhedron* **2007**, 26, (9-11), 2281-6
96. Park, J. H.; Cizmar, E.; Meisel, M. W.; Huh, Y. D.; Frye, F.; Lane, S.; Talham, D. R., *Applied Physics Letters* **2004**, 85, (17), 3797-9

Partie B : Chapitre II

Caractérisation des états photo-induits dans les complexes MoCu_x

Le chapitre précédent a montré que certains composés de type « Molybdène-Cuivre » présentent un comportement photo-magnétique. Cependant, aucun mécanisme clair n'a été démontré à ce jour ; les deux hypothèses avancées étant une transition de spin centrée sur le molybdène $Mo^{IV}_{BS} \rightarrow Mo^{IV}_{HS}$ et un transfert électronique entre les ions molybdène et cuivre $Mo^{IV}Cu^{II} \rightarrow Mo^VCu^I$. Ce chapitre décrit la synthèse de deux composés modèles et apporte un éclairage sur les mécanismes sous irradiation.

I. Résultats précédents : composés moléculaires photomagnétiques

Au sein du laboratoire une large famille de complexes de type « Molybdène-Cuivre » a pu être synthétisée (cf Chapitre B-I). Les études photomagnétiques poussées de plusieurs complexes ont d'ores et déjà permis d'apporter un éclairage sur les différents mécanismes mis en jeu. Les principaux résultats sont réunis ci-dessous.

1. Complexe heptanucléaire MoCu₆-tren

Plusieurs structures de type MoCu₆ ont été obtenues au laboratoire, mais celle qui présente les propriétés magnétiques les plus spectaculaires¹ est sans conteste le complexe [MoCu₆-tren](ClO₄)₈. L'atome de molybdène central est au degré d'oxydation +IV et est donc diamagnétique. Les six ions Cu^{II} périphériques ont une géométrie bipyramide à base triangulaire induite par le ligand *tren*, et sont complexés à l'ion molybdène par un pont cyanure (Figure 167).

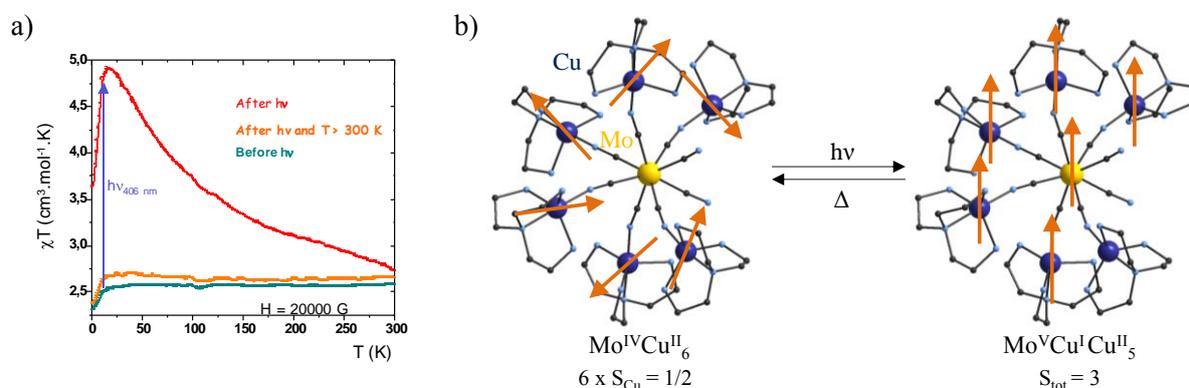


Figure 167 : a) Propriétés photomagnétiques du complexe MoCu₆ ; b) Réorganisation des spins sous irradiation

Le complexe présente un comportement paramagnétique avant irradiation, correspondant à la somme des spins des ions Cu^{II} (S = 1/2) isolés par le cœur de molybdène. L'étude du composé par

spectroscopie UV-visible montre la présence d'une bande intervalence située autour de 480 nm et attribuée à une délocalisation électronique entre les ions molybdène et cuivre. C'est donc au niveau de cette longueur d'onde que le complexe est irradié (typiquement $405 < \lambda < 488$ nm), provoquant une augmentation spectaculaire du produit $\chi_m T$ après irradiation. De manière remarquable, le composé garde ses propriétés photomagnétiques jusqu'à température ambiante. Ce comportement amène à formuler l'hypothèse d'un transfert électronique photo-induit entre les ions Mo^{IV} et Cu^{II} , dont l'état métastable serait l'espèce $Mo^V Cu^I Cu^{II}_5$. Les ions Cu^{II} et Mo^V ($S = 1/2$) sont alors couplés de manière ferromagnétique ($S_{tot} = 3$) engendrant l'augmentation du produit $\chi_m T$.

Dans le but de démontrer cette hypothèse, plusieurs expériences ont été réalisées. En particulier, la présence d'un ion Cu^I devrait être visible par des changements structuraux montrant le passage vers une géométrie tétraédrique stabilisant ce degré d'oxydation du cuivre. Des expériences de diffraction des rayons X sous irradiation ont ainsi été effectuées mais n'ont pas pu mettre en évidence ce phénomène. Ceci peut être expliqué par le fait que six ions Cu^{II} sont présents alors qu'un seul transfert électronique est attendu pour la molécule. Le changement structural est donc sans doute moyenné dans la structure, ce qui le rend difficile à observer. De plus, la photo-transformation n'est jamais complète pour ces composés, et il n'est pas aisé d'observer un phénomène minoritaire. Des expériences de spectroscopie RPE montrent que l'irradiation lumineuse provoque une diminution de l'intensité du signal des ions Cu^{II} , traduisant l'existence d'un état où les spins sont couplés. Cet état se maintient lorsque l'irradiation lumineuse est coupée, et est thermiquement réversible, mais il est difficile d'extraire de ces expériences plus d'informations sur la nature des états photo-induits.

La spectroscopie d'absorption X met en évidence des différences de degré d'oxydation d'atomes spécifiques ; et l'étude des seuils L du molybdène permet de sonder directement les transitions électroniques à partir des orbitales d. Initialement, le molybdène a pour configuration électronique $Mo^{IV} = [Kr]^{36} 5s^0 4d^2$; le passage à un état Mo^V de configuration $[Kr]^{36} 5s^0 4d^1$ rend donc possible les transitions $2p \rightarrow 4d$ ce qui doit se traduire par l'apparition d'une bande supplémentaire. Des expériences ont donc été réalisées² sur l'étude du seuil L_3 ($2p \rightarrow 4s$) du molybdène, sur les lignes des synchrotrons Elettra (Trieste), BESSY (Berlin), SOLEIL (ligne Samba, Saclay) et à l'ESRF (ligne ID12, Grenoble) en collaboration avec *F. Villain* et *M.-A. Arrio*.

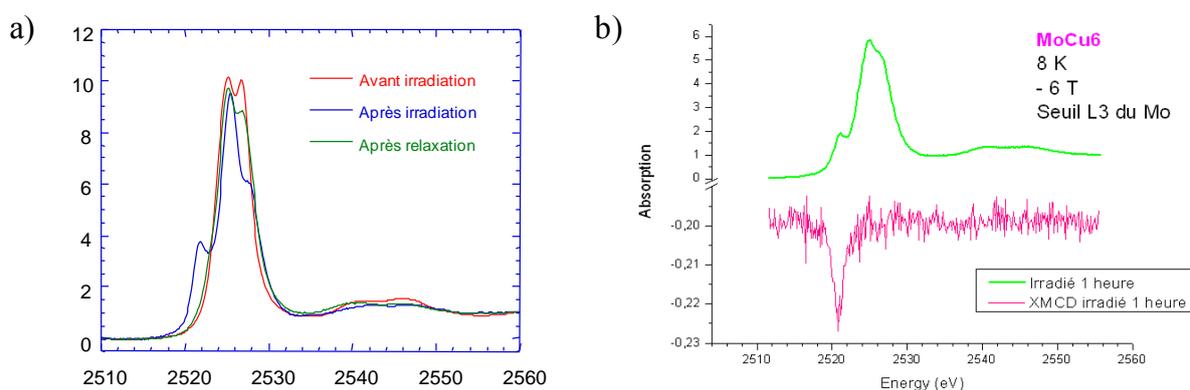


Figure 168 : a) Evolution sous irradiation du spectre d'absorption X au seuil L_3 du molybdène à 80 K
 b) Apparition du signal dichroïque au seuil L_3 du molybdène après irradiation à 8 K

Les contraintes expérimentales imposent la réalisation des expériences à 80 K. L'irradiation du composé ($\lambda = 475$ nm, 6 h) provoque un décalage des deux principales bandes observées au seuil L_3 du molybdène (Figure 168a) et l'apparition d'une nouvelle bande à plus basse énergie. Celle-ci

correspond à la bande observée sur un composé de référence $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cu}^{\text{II}}$. Cependant, les deux espèces $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{Haut spin}}$ et Mo^{V} ont des spectres théoriques similaires³, et la délocalisation de la densité électronique sur les ligands cyanures complique les comparaisons ; il est donc difficile de savoir si le signal photo-induit est dû à une transition de spin centrée sur le molybdène ou à un transfert électronique. Dans l'hypothèse d'un transfert électronique les intégrales des aires observées devraient changer, le passage de l'ion Mo^{IV} à Mo^{V} provoquant l'apparition d'un trou supplémentaire. Il est attendu que l'aire évolue d'un rapport 9/8 (9 trous pour un Mo^{V} , 8 pour Mo^{IV}) or ce n'est pas le cas ici (le ratio restant de 1/1), ce qui suppose l'existence de l'état $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$. Des expériences similaires ont été réalisées au seuil K du cuivre (transitions $1s \rightarrow 4p$), mais seule une très légère augmentation de l'une des bandes a pu être remarquée.

Des expériences XMCD montrent l'apparition d'un signal dichroïque situé à la même énergie que celle de la bande apparue sous irradiation, traduisant une apparition de densité de spin sur le molybdène (Figure 168b). Aucun signal n'était présent avant irradiation, et la remontée en température fait disparaître le signal photo-induit, démontrant la réversibilité du phénomène sans dégradation du système.

2. Complexes trinocléaires $\text{MoCu}_2\text{-tren}$ et $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en}$

D'autres études se sont portées sur des complexes trinocléaires MoCu_2 . L'intérêt de ces systèmes est que la proportion de cuivre par rapport au molybdène est inférieure, ce qui devrait permettre de mieux observer le transfert électronique sur l'ion Cu^{II} .

L'étude des seuils L_2 ($2p \rightarrow 3d$) et L_3 ($2p \rightarrow 4s$) du molybdène dans le complexe **$\text{MoCu}_2\text{-tren}$** montre une diminution des deux bandes principales, cette fois sans décalage des maxima des pics, et l'apparition d'un pré-seuil à la même énergie que pour le complexe précédent $\text{MoCu}_6\text{-tren}$. L'apparition d'un signal dichroïque est également observée après irradiation par le faisceau X, mais ce signal n'est pas réversible. L'étude des seuils $L_{2,3}$ du cuivre montre l'apparition d'une bande caractéristique de l'espèce Cu^{I} (Figure 169), signal également non réversible et dont l'analyse EXAFS montre qu'il est dû à un retournement de ligand cyanure provoquant la formation de l'espèce $\text{tren-Cu}^{\text{I}}\text{-CN}$. La non réversibilité du système traduit également la dégradation du produit (environ 36 % des ions Cu^{II} ont été réduits en Cu^{I}). Le retour à l'ambiante provoque une augmentation du signal des ions Cu^{I} et le changement de couleur de l'échantillon, qui passe du bleu à l'orange. L'étude par spectroscopie RPE montre une diminution du signal des ions Cu^{II} sous irradiation, signal revenant immédiatement à son état initial lorsque l'irradiation lumineuse est coupée. Ce comportement traduit donc l'existence d'un état métastable de courte durée de vie, et la fragilité du composé sous le faisceau de rayons X.

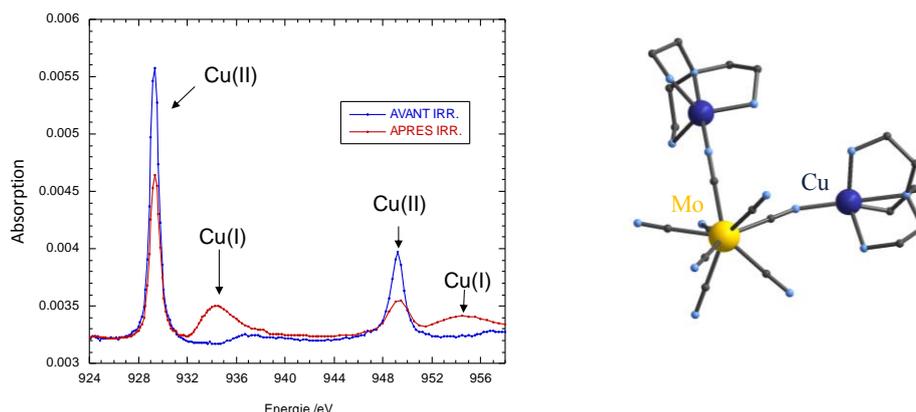


Figure 169 : Etude des seuils $L_{2,3}$ du cuivre sous irradiation pour le complexe $MoCu_2-tren$

L'étude d'un deuxième système trinuéculaire, le complexe $MoCu_2-Me_2en$ a été réalisée en utilisant comme source lumineuse le rayonnement X du synchrotron. L'évolution des seuils $L_{2,3}$ du molybdène est identique à celle observée pour le complexe $MoCu_6-tren$: un épaulement est observé sous irradiation, correspondant à l'apparition d'un signal dichroïque (Figure 170b). L'intensité du pré seuil est supérieure à celle observée pour le $MoCu_6-tren$, mais la réversibilité du phénomène n'est que partielle.

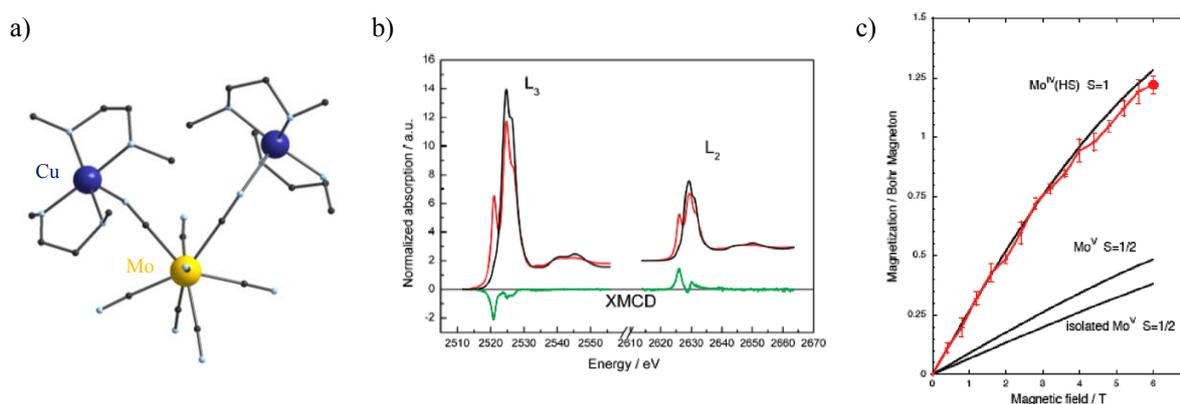


Figure 170 : a) Structure du complexe $MoCu_2-Me_2en$; b) Etudes des seuils $L_{2,3}$ du molybdène
c) Courbes d'aimantations théorique (noir) et expérimentale (rouge) spécifiques à l'ion molybdène

La courbe d'aimantation en fonction du champ enregistrée après irradiation pour le complexe $MoCu_2-Me_2en$ (Figure 170c) montre que l'espèce photo-induite peut être attribuée à l'espèce $Mo^{IV}_{haut\ spin}$. Ce résultat est également appuyé par le fait que seule une très faible évolution du signal des ions Cu^{II} est enregistrée au seuil K, provenant probablement d'une dégradation partielle du système. Les mesures de spectroscopie RPE mettent en évidence l'apparition d'un état métastable de longue durée de vie avec une relaxation totale après retour à l'ambiante.

Le complexe a également été étudié par diffraction de neutron sous photoexcitation. La carte de densité de spin établie avant irradiation lumineuse (Figure 171a) montre une délocalisation électronique partielle de la densité de spin des ions Cu^{II} sur le Mo^{IV} . Ceci traduit la force du couplage électronique entre les ions Cu^{II} et Mo^{IV} , attendue lorsque l'ion Cu^{II} adopte une géométrie pyramide à base carrée où le pont cyanure est situé en position apicale.

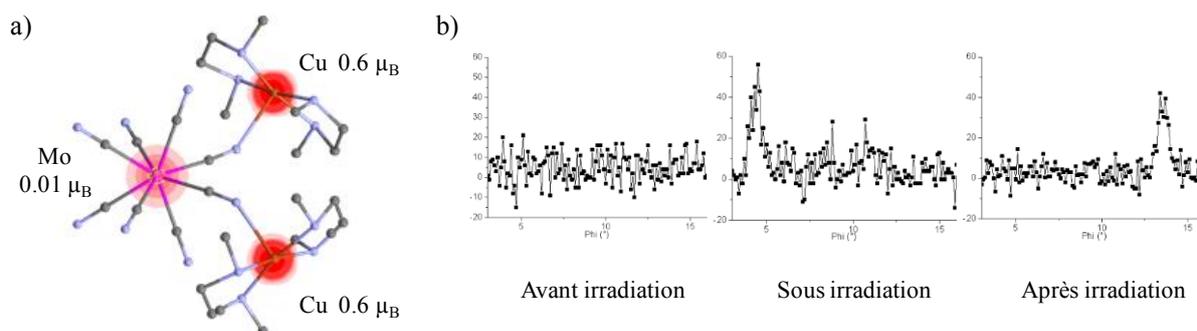


Figure 171 : a) Carte de densité de spin du complexe $MoCu_2-Me_2en$ avant photoexcitation
 b) Evolution des raies de diffraction sous irradiation

Après irradiation le composé présente des raies de diffraction supplémentaires, traduisant l'apparition d'un état métastable photo-induit (Figure 171b). Cependant aucune indexation claire n'a pu être réalisée, empêchant d'établir la carte de densité de spin après irradiation. La position des nouvelles raies se modifie au cours du temps d'irradiation (et donc du taux de photo-transformation du composé) et la relaxation du système à 300 K provoque leur disparition complète.

Bilan sur les propriétés photomagnétiques

L'étude des entités moléculaires de type « Molybdène-Cuivre » synthétisées au laboratoire a mis en évidence l'existence de comportements photomagnétiques différents, qu'il n'est pas si simple de rationaliser. Parmi la famille de composés synthétisés, tous ne présentent pas de comportement photomagnétique, montrant ainsi que la présence des ions molybdène et cuivre n'est pas une condition suffisante en soi pour observer le phénomène. De plus, les états photo-induits peuvent être de durée de vie variable, ce qui se traduit par des températures de relaxation fortement différentes d'un composé à l'autre (allant de 2 K à 300 K !), l'écart de durée de vie étant corrélé à la barrière d'activation entre l'état fondamental et l'état métastable.

La géométrie de l'ion molybdène semble être un des critères primordiaux à l'obtention d'un comportement photo-magnétique. Le polyèdre de coordination adopte préférentiellement deux géométries : le dodécaèdre à base triangulaire D_{2d} et l'antiprisme à base carrée D_{4d} . Cependant, l'écart énergétique est faible entre les deux géométries idéales, et une majorité des complexes synthétisés présente une géométrie intermédiaire. En reportant les écarts à ces géométries de chaque complexe (obtenus grâce au logiciel SHAPE) par rapport au chemin d'interconversion entre les deux géométries extrêmes, une carte géométrique peut être établie (Figure 172).

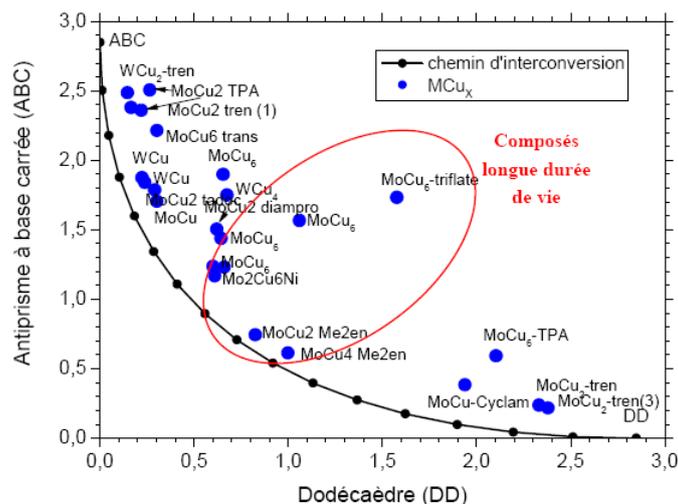


Figure 172 : Carte géométrique des complexes $MoCu_x$

L'étude de cette carte géométrique met en évidence de manière très claire la corrélation entre la géométrie de l'ion molybdène et les propriétés photomagnétiques. En effet, les composés présentant des états métastables de longue durée de vie ont presque tous des géométries intermédiaires aux deux géométries idéales. Cette distorsion rapproche les énergies des états orbitaux, favorisant ainsi la stabilisation de l'état triplet Mo^{IV}_{HS} . De plus, la géométrie autour de l'ion Cu^{II} semble également être un facteur important, comme en attestent les différences de comportement sous irradiation des complexes $MoCu_x$ -tren (où l'ion Cu^{II} est dans un environnement bipyramide trigonale) et $MoCu_2$ -Me₂en (dans lequel l'ion Cu^{II} a une géométrie pyramide à base carrée).

Les expériences XMCD et de diffraction de neutrons polarisés, réalisées sur différents complexes ont révélé l'apparition d'une densité de spin sur l'ion molybdène après irradiation. De plus, la spectroscopie RPE montre l'apparition de spins couplés sous photoexcitation. Enfin, les études de magnétométrie SQUID montrent un comportement photo-magnétique efficace jusqu'à 300 K, difficilement compatible avec l'hypothèse de la seule transition de spin centrée sur le molybdène. Cependant, aucune expérience n'a pour l'instant permis de trancher de manière certaine entre les deux hypothèses d'états métastables : Mo^{IV}_{HS} ou Mo^V , ou de mettre en évidence la combinaison des deux phénomènes. Dans ce but, il est nécessaire de synthétiser des composés modèles, présentant un état métastable de longue durée de vie, et de préférence minimisant la quantité d'ions Cu^{II} résiduels.

II. Synthèse des composés modèles $[MoZn_2$ -tren] et $[Mo(Zn_{(1-x)}Cu_x)_2$ -tren]

1. Stratégie de synthèse

Les études précédentes ont mis en évidence le comportement photomagnétique de composés $MoCu_x$. Cependant, aucune preuve directe de l'état métastable Mo^V - Cu^I n'a pu être obtenue, notamment à cause de la présence d'ions Cu^{II} résiduels qui rendent difficile l'interprétation des expériences de spectroscopie RPE. Pour ce travail de thèse, l'objectif qui a été suivi est de synthétiser des composés $MoZn_{1-x}Cu_x$ dilués dans une matrice diamagnétique $MoZn_x$. Les ions Cu^{II} étant ainsi minoritaires, une majorité d'entre eux devraient pouvoir accepter l'électron du molybdène et il serait donc possible de s'affranchir de la présence des ions Cu^{II} résiduels. De plus, la présence d'ions Zn^{II}

permet d'obtenir des cristaux plus transparents et ainsi d'améliorer le taux de photo-transformation des complexes.

Afin d'avoir des éléments de comparaison le premier composé qui a été synthétisé est le complexe **MoZn₂-tren**, pour lequel le transfert électronique doit être minimisé. L'utilisation du ligand *tren* a été envisagée pour plusieurs raisons. D'une part, c'est ce ligand qui a permis l'obtention du complexe [MoCu₆-tren](ClO₄)₈, qui reste à ce jour le composé qui a la réponse photomagnétique la plus importante. D'autre part, ce ligand favorise la géométrie bipyramide trigonale *D*_{3h} pour l'ion Cu^{II}. A partir du complexe MoZn₂-tren il a ensuite été envisagé de synthétiser des composés où une fraction des ions Zn^{II} est remplacée par des ions Cu^{II} (5 à 20 %).

2. Synthèse des complexes

Les deux complexes **MoZn₂-tren** et **Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})₂-tren** sont synthétisés de manière analogue aux autres composés de la famille MoCu₂. Dans un premier temps le ligand *tren* (4 éq.) est additionné à une solution d'acétate de zinc (4 éq.) dans un mélange eau/acétonitrile, le précurseur de zinc étant choisi extrêmement pur lors de la synthèse du complexe MoZn₂-tren*. La solution incolore est agitée quelques minutes, avant addition d'une solution d'octacyanomolybdate de potassium (1 éq.) réalisée dans le même mélange de solvants. La solution jaune est agitée une minute avant de filtrer un éventuel précipité et de laisser la solution en évaporation lente à l'abri de la lumière. Des cristaux jaunes sont récoltés quelques jours plus tard. Ces cristaux ont une forme pyramidale tronquée, dont la face supérieure est hexagonale. Les complexes dopés aux ions Cu^{II} sont synthétisés de manière analogue, en utilisant par exemple 0.05 éq. d'ions Cu^{II} pour 0.95 éq. d'ions Zn^{II} pour obtenir un complexe dopé à 5 % de Cu^{II}. Rendements : MoZn₂-tren ~80 %, Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})₂-tren ~75 %.

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 47 :

| MoZn₂-tren | | | | | | |
|------------------------------|---|-------|-------|------|-------|--|
| Formule | [Mo(CN) ₆ {(μ-CN)ZnC ₆ H ₁₈ N ₄ } ₂].10H ₂ O | | | | | |
| | % Mo | % Zn | % C | % N | % H | |
| Théorique | 12.14 | 16.55 | 30.39 | 5.48 | 28.35 | |
| Expérimental | 12.15 | 16.94 | 30.49 | 5.28 | 28.09 | |

| Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})₂-tren | | | | | | |
|--|---|-------|------|-------|------|-------|
| Formule | [Mo(CN) ₆ {(μ-CN)Zn _{0.95} Cu _{0.05} C ₆ H ₁₈ N ₄ } ₂].10H ₂ O | | | | | |
| | % Mo | % Zn | % Cu | % C | % N | % H |
| Théorique | 12.14 | 16.55 | 0.89 | 30.39 | 5.48 | 28.35 |
| Expérimental | 12.31 | 16.31 | 0.89 | 30.35 | 5.22 | 28.36 |

Tableau 47 : Analyses élémentaires pour les composés **MoZn₂-tren** (haut) et **Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})₂-tren** (bas)

Les résultats des analyses élémentaires montrent que le complexe **Mo(Zn_{1.95}/Cu_{0.05})₂-tren** comporte 5.62 % d'ions Cu^{II}, ce qui est proche de la valeur souhaitée compte tenu des incertitudes d'analyses et de pesée. Des composés comportant différents pourcentages d'ions Cu^{II} ont pu être

* Le précurseur acétate de zinc utilisé pour la synthèse du complexe MoZn₂-tren est pur à 0.999 %, celui utilisé pour le complexe Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})₂-tren contient 0.005 % d'impuretés dont 0.001 % de Cu.

obtenus (5 %, 10 %, 20 %), mais il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux comportant plus de 20 % de Cu^{II} .

3. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe $MoZn_2-tren$ est détaillé ci-dessous (Figure 173). Les spectres des complexes dopés au cuivre sont similaires.

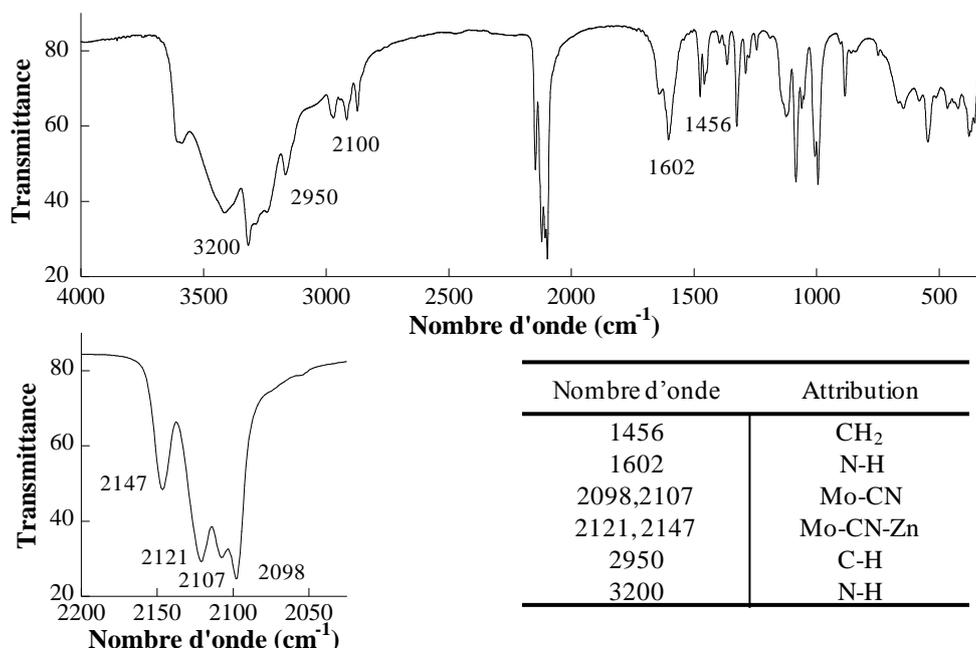


Figure 173 : Spectre Infra-Rouge du composé $MoZn_2-tren$

La présence du ligand *tren* est visible par les bandes situées à 1456 cm^{-1} (δ_{CH_2}), 1602 cm^{-1} (δ_{N-H}), 2950 cm^{-1} (ν_{C-H}) et 3200 cm^{-1} (ν_{N-H}). Dans la région des cyanures quatre bandes de vibration sont visibles à 2098 cm^{-1} , 2107 cm^{-1} , 2121 cm^{-1} et 2147 cm^{-1} . Ces bandes de vibrations sont comparables à celles déjà reportées pour un complexe $MoCu_2-tren$ précédemment obtenu au laboratoire⁴. Par comparaison avec les bandes de vibration du précurseur $K_4[Mo^{IV}(CN)_8]$, les deux bandes situées à plus bas nombre d'onde (2098 cm^{-1} et 2107 cm^{-1}) peuvent être attribuées aux vibrations des ligands cyanures libres. Les deux autres bandes de vibration situées à 2121 cm^{-1} et 2147 cm^{-1} peuvent donc être vraisemblablement attribuées aux cyanures pontants Mo-CN-Zn.

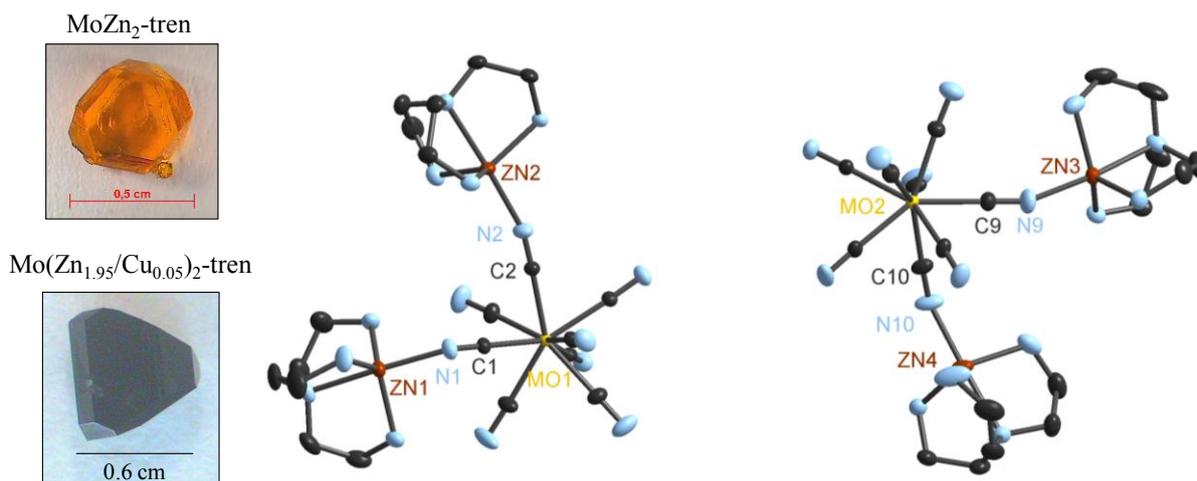
4. Structure cristallographique

Les complexes $MoZn_2-tren$ et ceux dopés au cuivre sont isostructuraux. Le complexe $MoZn_2-tren$ cristallise sous la forme de gros cristaux jaunes, alors que ceux contenant des ions Cu^{II} sont bleu foncé. Les cristaux sont d'une taille importante (jusqu'à 0.6 cm de long), et ont ainsi permis la résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le Tableau 48 pour le complexe $MoZn_2-tren$.

| $[Mo(CN)_6\{(\mu-CN)ZnC_6H_{18}N_4\}_2]_2 \cdot 10H_2O$ | |
|---|-----------------|
| Masse molaire (g/mol) | 1616.655 |
| Système cristallin | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | $Pc a 2_1$ |
| a (Å) | 14.7778(3) |
| b (Å) | 14.8566(3) |
| c (Å) | 31.0576(7) |
| $\alpha = \beta = \gamma$ (°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 6818.6(2) |
| Nb réflexions | 87382 |
| θ_{max} | 32.84 |
| R_{int} | 0.0451 |
| R1 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.0446 [0.0405] |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.1009 [0.0972] |

 Tableau 48 : Principales données cristallographiques pour le composé **MoZn₂-tren**

Le composé cristallise dans le système orthorhombique $Pca2_1$. L'unité asymétrique est composée de deux complexes **MoZn₂-tren** et de dix molécules d'eau. La structure cristallographique du complexe est représentée ci-dessous (Figure 174).


 Figure 174 : Représentation cristallographique du complexe **MoZn₂-tren** (probabilité d'ellipsoïde 30 %)

Chaque complexe est composé d'un atome de molybdène relié à deux ions Zn^{II} via des ponts cyanures. Les deux ions molybdène adoptent des géométries différentes. L'analyse des polyèdres de coordination est réalisée à l'aide du logiciel SHAPE (Tableau 49).

| $[Mo^{IV}(CN)_8]$ | (APBC-8) D_{4d} | (DD-8) D_{2d} |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| Mo1 | 0.21839 | 2.46492 |
| Mo2 | 0.46628 | 1.70948 |

 Tableau 49 : Analyse SHAPE du polyèdre de coordination des ions molybdène dans le complexe **MoZn₂-tren**

Les résultats ci-dessus indiquent que l'atome Mo1 adopte une géométrie dodécaédrique D_{2d} tandis que l'ion Mo2 adopte une géométrie intermédiaire entre le dodécaèdre et l'antiprisme. Les distances Mo-C sont homogènes d'un atome de molybdène à l'autre, avec des valeurs comprises entre 2.1402 Å et 2.1637 Å. Les distances $C \equiv N$ sont également semblables pour les deux ions molybdène, avec des

distances correspondant aux cyanures libres légèrement plus longues que celles correspondant aux ligands cyanures reliant deux atomes métalliques. Les angles correspondant aux ponts cyanures du côté des ions molybdène sont linéaires, avec des valeurs $Mo-C\equiv N$ situées entre $174.689(6)^\circ$ et $179.800(6)^\circ$.

En revanche les angles du pont cyanure du côté des ions zinc sont très couvés, et très différents d'un atome de zinc à l'autre, les valeurs relevées variant pour $Zn-C\equiv N$ entre $137.701(5)^\circ$ et $163.724(5)^\circ$. Les quatre atomes de zinc adoptent une géométrie bipyramide à base triangulaire. Les distances $Zn-N$ sont équivalentes pour les quatre atomes de zinc, qu'elles concernent les liaisons envers le ligand *tren* ou celles au pont cyanure, avec des valeurs relevées variant entre $2.0439(1)$ Å et $2.2566(1)$ Å.

Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 50 :

| MoZn ₂ -tren | | | |
|------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo1-C | 2.1462(1)-2.1637(1) | Mo1-C-N pontants | 176.579(4)-177.752(5) |
| Mo2-C | 2.1402(1)-2.1632(1) | Mo1-C-N libres | 177.090(7)-179.800(6) |
| C-N libre | 1.1484(1)-1.1575(1) | Mo2-C-N pontants | 175.444(4)-178.871(5) |
| C-N pontant | 1.1358(1)-1.1485(1) | Mo2-C-N libres | 174.689(6)-179.191(4) |
| Zn-N (ligand) | 2.0439(1)-2.2566(1) | C-N-Zn1 | 137.701(5) |
| Zn-N($\equiv C$) | 2.0472-2.0938 | C-N-Zn2 | 163.724(5) |
| Mo1 --- Mo2 | 11.3026(3) | C-N-Zn3 | 158.318(5) |
| Zn1 --- Zn2 | 6.4492(2) | C-N-Zn4 | 146.387(5) |
| Zn3 --- Zn4 | 6.5063(2) | C1-Mo1-C2 | 75.800(2) |
| Mo1 --- (Zn1,Zn2) | 5.0138(1)-5.2996(1) | C9-Mo2-C10 | 78.328(3) |
| Mo2 --- (Zn1,Zn2) | 5.2392(1)-5.0761(1) | | |
| Zn3 --- Zn3 | 7.5335(3) | | |

Tableau 50 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé **MoZn₂-tren**

Au sein du cristal les complexes sont isolés les uns des autres, la plus courte distance intermétallique est reportée entre deux atomes de zinc et vaut $7.5335(3)$ Å.

III. Etude des propriétés photomagnétiques par magnétométrie SQUID

Plusieurs techniques ont été utilisées afin de caractériser les propriétés magnétiques et photomagnétiques des complexe **MoZn₂-tren** et de ceux dopés au cuivre : magnétométrie SQUID, spectroscopie RPE, spectroscopie d'absorption X et dichroïsme circulaire magnétique (XMCD), diffraction de neutrons et enfin des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal sous photoexcitation. Les mesures effectuées par magnétométrie SQUID sont détaillées ci-dessous.

1. Etude du complexe MoZn₂-tren

Dans un premier temps, le complexe **MoZn₂-tren** été étudié par magnétométrie SQUID. Le comportement photomagnétique du complexe a été étudié sur plusieurs échantillons sous forme de poudre et de monocristal, montrant des comportements similaires.

Le produit $\chi_m T$ est enregistré avant irradiation dans l'intervalle 300 K - 2 K sous un champ de 1000 Oe. Avant irradiation, le complexe montre le comportement diamagnétique attendu pour deux ions Zn^{II} ($3d^{10}$, $S = 0$) et l'ion Mo^{IV} ($4d^2$, $S = 0$). Le produit $\chi_m T$ est ainsi constant dans l'intervalle

considéré, avec une valeur proche de zéro. De même, la courbe de première aimantation montre une faible pente négative caractéristique de l'état diamagnétique (Figure 176).

Le complexe est ensuite irradié sous lumière bleue ($\lambda = 405$ nm) pendant 3 h (Figure 175). Le composé est irradié à une température de 18 K afin d'éviter tout problème de thermalisation à l'allumage du laser.

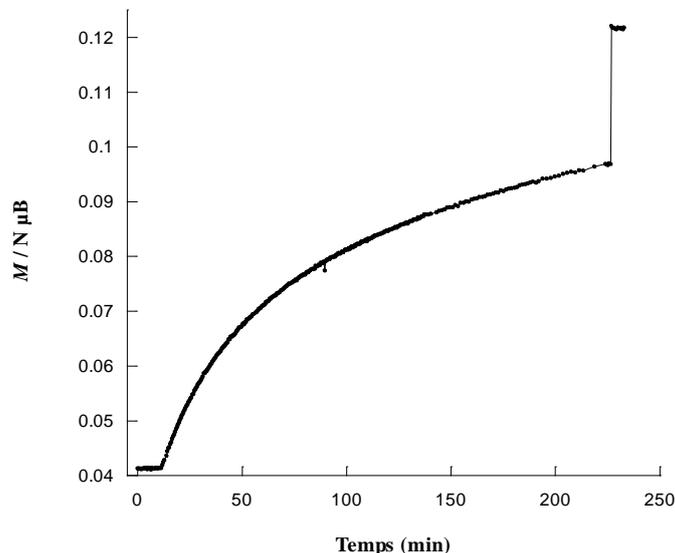


Figure 175 : Evolution de l'aimantation du complexe $MoZn_2-tren$ en fonction du temps d'irradiation à 18 K

Dès le début de l'irradiation lumineuse une augmentation de l'aimantation est enregistrée, traduisant une apparition de densité de spin dans le complexe. Après environ une heure d'irradiation lumineuse l'augmentation de l'aimantation ralentit sensiblement. Les trois heures d'irradiation du composé ont ainsi permis un accroissement de l'aimantation de $0.056 \mu_B$. Lorsque le laser est coupé une brusque augmentation de l'aimantation est enregistrée, attribuée à un changement de température au niveau de l'échantillon. La valeur de l'aimantation se stabilise alors sans retrouver son état initial, ce qui traduit la présence d'un état métastable photo-induit.

Le produit $\chi_m T$ ainsi que la courbe de première aimantation sont ensuite enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 176).

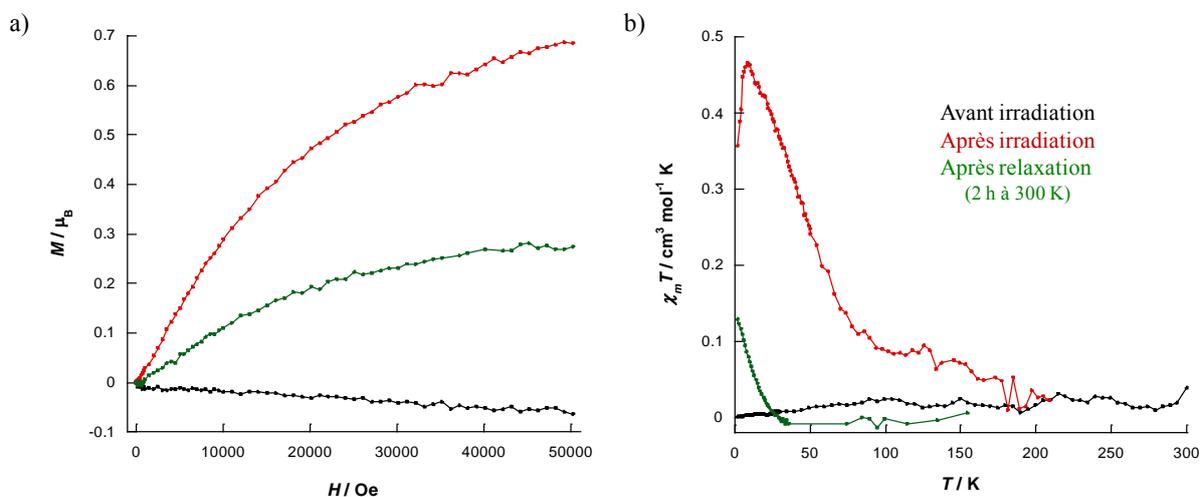


Figure 176 : a) Comparaison des courbes de première aimantation pour le composé $MoZn_2-tren$ à 2 K
b) Evolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation

La courbe de première aimantation et le produit $\chi_m T$ en fonction de T mesurés après irradiation montrent une augmentation importante. L'aimantation à saturation atteint ainsi une valeur de $0.69 \mu_B$ à 50 kOe et le produit $\chi_m T$ montre un maximum de $0.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 8.5 K. Le produit $\chi_m T$ décroît ensuite, traduisant une relaxation du système qui semble intervenir graduellement. La courbe se stabilise ensuite autour d'une valeur proche de $0.085 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ aux alentours de 100 K avant de rejoindre la courbe avant irradiation vers 180 K. Le système est ensuite réchauffé jusqu'à 300 K puis maintenu deux heures à cette température avant d'effectuer à nouveau les mêmes mesures. La courbe du produit $\chi_m T$ (Figure 176b, courbe verte) montre alors une nouvelle augmentation à basse température (moins importante que celle réalisée juste après irradiation) montrant ainsi que le système n'a pas totalement relaxé. De même, la courbe de première aimantation atteint une valeur à saturation de $0.27 \mu_B$ à 50 kOe, équivalent à 40 % du précédent signal. La simulation de cette courbe par une fonction de Brillouin pour un spin $S = 1$ permet d'extraire un taux de transformation du complexe de l'ordre de 30 à 40 % (valeur extraites de plusieurs expériences réalisées avec une diode laser $\lambda = 408 \text{ nm}$, pour 3 à 4 h d'irradiation).

L'échantillon est ensuite à nouveau remonté à température ambiante et présente un changement de couleur (passant du jaune au marron). Le composé garde ainsi sa couleur marron pendant approximativement 48 h, avant de reprendre sa teinte jaune originelle. L'enregistrement de nouvelles mesures sur ce même échantillon montre que le composé est bien redevenu diamagnétique.

De nouvelles mesures ont été effectuées* afin d'évaluer la relaxation thermique du complexe. Pour cela, le composé est tout d'abord irradié pendant 290 min à $\lambda = 438 \text{ nm}$ (3.1 mW/cm^2). La température est ensuite remontée par paliers brusques de 2 K, puis maintenue stable pendant 8 min, période durant laquelle l'aimantation est enregistrée sous un champ de 5 Tesla (Figure 177).

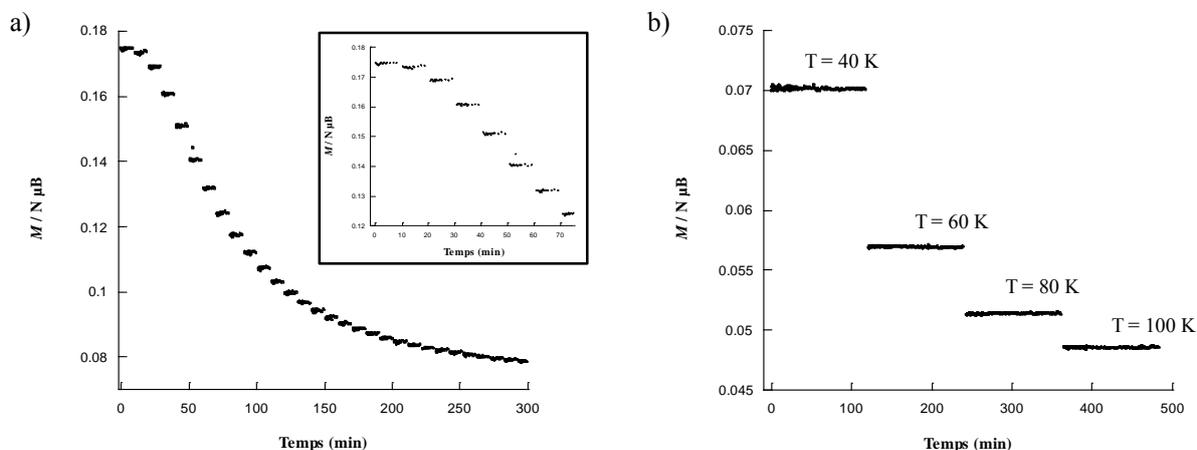


Figure 177 : Mesure de l'aimantation en fonction du temps pour différents paliers de température
 a) Intervalles de 2 K, 8 min par palier ; b) Intervalles de 20 K, 120 min par palier

La courbe d'aimantation en fonction du temps montre une décroissance en palier (Figure 177a). Chaque palier correspondant à une température donnée, il est ainsi clairement visible que l'aimantation enregistrée est stable par palier. Il semble donc que le système soit stable pour chaque température. L'expérience a été réitérée pour des paliers de température plus longs (120 min, Figure

* Les mesures de relaxation thermique ont été réalisées en collaboration avec K. Ridier (Laboratoire Léon Brillouin) dans les mêmes conditions que les autres mesures de magnétométrie SQUID.

177b) et montre encore une fois l'absence de décroissance de l'aimantation pour chaque palier de température.

Enfin, une autre série de mesures photomagnétiques a été réalisée dans le but de déterminer les conditions optimales d'irradiation lumineuse (temps d'irradiation, puissance du laser). Pour cela, trois échantillons ont été irradiés ($\lambda = 438$ nm), et le pourcentage de fraction haut spin a été déterminé. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous (Tableau 51) :

| Temps d'irradiation (min) | Puissance du laser (mW/cm ²) | Pourcentage de fraction haut spin (n _{HS}) |
|---------------------------|--|--|
| 290 | 3.1 | 16.73 % |
| 200 | 11 | 21.89 % |
| 215 | 22 | 50.86 % |

Tableau 51 : Pourcentage de fraction haut spin du complexe **MoZn₂-tren** en fonction des conditions d'irradiation

Pour chaque cas, la fraction haut spin n_{HS} du complexe est évaluée à partir des courbes de première aimantation réalisées après photoexcitation à 2 K, en simulant les courbes par une fonction de Brillouin pour un spin $S = 1$. Les expériences réalisées sur des cristaux montrent un taux de transformation moins important que lorsque les expériences sont effectuées avec une fine couche de poudre déposée sur film.

Les mesures de magnétométrie SQUID mettent donc en évidence l'existence d'un état photo-induit de longue durée de vie au sein du complexe **MoZn₂-tren**. L'échantillon ne comportant que les ions Zn^{II} et Mo^{IV} , cet état métastable peut être raisonnablement attribué à une transition de spin centrée sur le molybdène : $Mo^{IV}_{bas\ spin} (S = 0) \rightarrow Mo^{IV}_{haut\ spin} (S = 1)$. La stabilisation de cet état triplet peut être expliquée par la distorsion du polyèdre de coordination de l'ion molybdène. Ainsi, une géométrie intermédiaire entre l'antiprisme à base carrée (D_{2d}) et le dodécaèdre (D_{4d}) permet de rapprocher les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ favorisant un alignement parallèle des électrons, conformément à la règle de Hund (Figure 178).

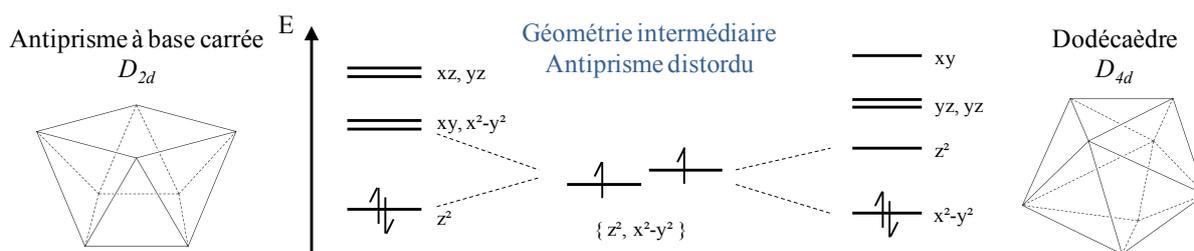


Figure 178 : Stabilisation de l'état triplet Mo^{IV}_{HS} par distorsion du polyèdre de coordination de l'ion molybdène

Cette transition apparaît stable dans le temps, et seule l'augmentation de la température provoque la décroissance de l'aimantation. De manière intéressante, la relaxation du phénomène semble intervenir en deux temps. Le produit $\chi_m T$ enregistré après irradiation du composé montre une relaxation située vers 100 K. Cependant cette relaxation ne semble que partielle, comme en attestent l'aimantation non nulle du complexe enregistrée après retour à l'ambiante ainsi que le changement durable de couleur du composé sur 48 h.

2. Etude du complexe $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ -tren

La même étude du comportement photomagnétique du complexe a ensuite été réalisée sur un composé $MoZn_2$ -tren dopé à 5 % d'ions Cu^{II} : $Mo(Zn_{95}/Cu_5)_2$ -tren. Le comportement magnétique du complexe avant irradiation est tout d'abord enregistré (Figure 179).

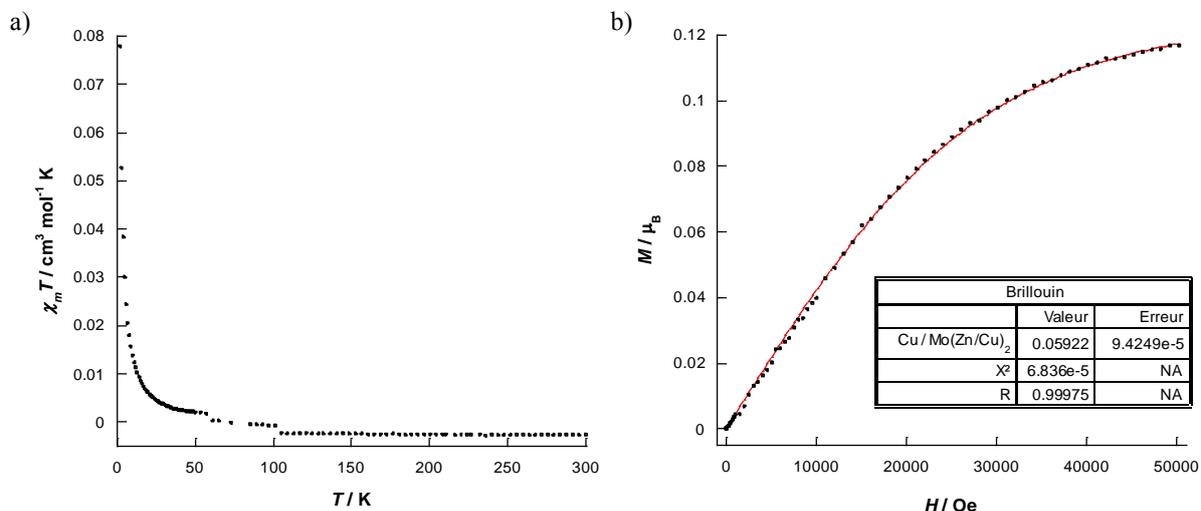


Figure 179 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ -tren
b) Courbe de première aimantation à 2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 500 Oe. La valeur du produit $\chi_m T$ est très faible, il est donc difficile de mettre en évidence la proportion d'ions Cu^{II} dans le complexe. La courbe de première aimantation donne en revanche accès à plus d'informations. L'allure observée montre la présence de porteurs de spin non couplés. La courbe a pu être simulée de manière satisfaisante par une fonction de Brillouin pour deux spins $S = 1/2$ ($g = 2.1$) et permet d'obtenir une valeur du taux d'ions Cu^{II} de 5.92 %, en accord avec l'analyse élémentaire du composé.

Le composé est ensuite irradié sous lumière bleue ($\lambda = 408$ nm) pendant 8 h (Figure 180).

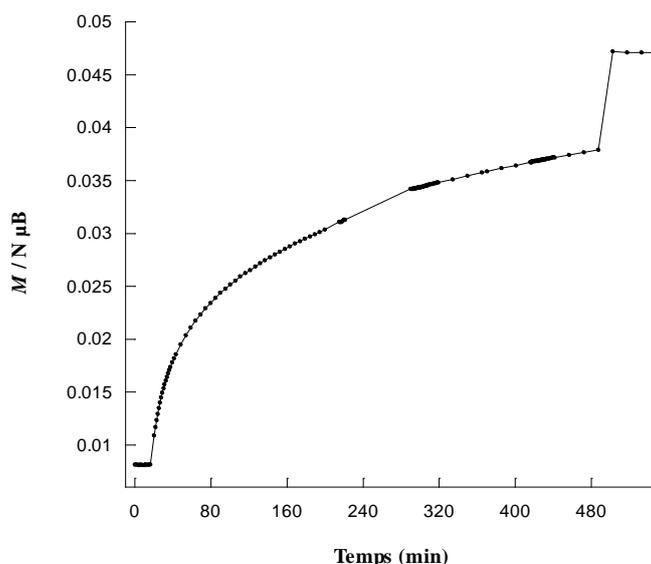


Figure 180 : Variation de l'aimantation en fonction du temps d'irradiation à 18 K pour le composé $Mo(Zn_{95}/Cu_5)_2$ -tren

Dès l'allumage du laser l'aimantation augmente, puis ralentit après environ 90 min d'irradiation pour atteindre une valeur proche de la saturation après 8 h d'irradiation lumineuse. La valeur de l'aimantation augmente ainsi de $0.029 \mu_B$, ce qui est environ deux fois plus faible que l'augmentation relevée pour le précédent complexe $MoZn_2$ -tren alors que celui-ci n'a été irradié que 3 heures. Le composé semble donc moins bien répondre à l'irradiation lumineuse, ce qui peut s'expliquer par des problèmes d'absorption, le cristal dopé aux ions Cu^{II} étant beaucoup plus sombre que celui ne comportant que les ions Zn^{II} . Lorsque le laser est coupé une brusque augmentation de l'aimantation est enregistrée (encore une fois attribuée à des variations de température locale) puis se stabilise. La variation de l'aimantation enregistrée traduit donc le caractère photoactif du produit ainsi que la présence d'un état métastable de longue durée de vie. Les variations de courbe de première aimantation ainsi que le produit $\chi_m T$ sont représentés sur la Figure 181.

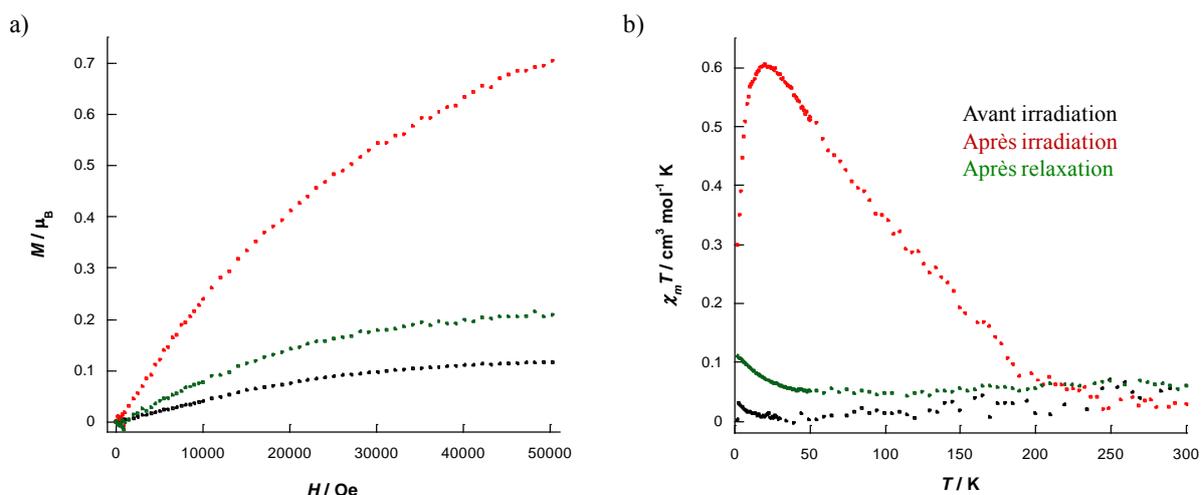


Figure 181 : a) Comparaison des courbes de première aimantation pour le composé $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ -tren à 2 K
 b) Evolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation

La comparaison des courbes de première aimantation montre une augmentation importante de l'aimantation après irradiation du complexe $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ -tren. L'aimantation à saturation passe ainsi de $0.12 \mu_B$ à $0.70 \mu_B$. La courbe de première aimantation après irradiation est difficilement simulée par une fonction de Brillouin. En effet, la présence d'une proportion d'ions Cu^{II} impose de prendre en compte toutes les espèces pouvant être photoactives (Tableau 52).

| Espèce | Etats métastables possibles | Spin total |
|----------|-----------------------------|------------|
| $MoZn_2$ | $Mo^{IV}_{HS}Zn_2$ | 1 |
| | $Mo^{IV}_{HS}ZnCu^{II}$ | 3/2 |
| $MoZnCu$ | $Mo^V ZnCu^I$ | 1/2 |
| | $Mo^{IV}_{HS}Cu^{II}_2$ | 2 |
| $MoCu_2$ | $Mo^V Cu^{II} Cu^I$ | 1 |

Tableau 52 : Etats métastables possibles et valeurs de spin associées

En fonction des espèces photoactives présentes, le spin total du complexe peut donc varier entre 1/2 et 2. De plus, l'analyse élémentaire donne une proportion d'ions Cu^{II} de 5.62 %. En prenant en

compte ces paramètres, plusieurs essais de simulation de la courbe ont été réalisés, sans qu'une hypothèse d'état métastable ne soit singulièrement plus satisfaisante qu'une autre. Dans tous les cas le pourcentage de produit photo-transformé oscille autour de 30 % et est donc légèrement inférieur à celui obtenu pour le complexe $MoZn_2$ -tren, comme cela est attendu au vu de l'allure de la courbe d'aimantation en fonction du temps d'irradiation. Il semble ainsi que le composé, bien que sombre en apparence, soit suffisamment transparent pour être photo-transformé, validant ainsi la démarche de la dilution.

L'évolution du produit $\chi_m T$ après irradiation montre encore une fois une très nette augmentation (Figure 181b). Le maximum du produit $\chi_m T$ est observé à 20 K avec une valeur de $0.61 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, supérieure à celle enregistrée pour le $MoZn_2$ -tren. La remontée en température montre que la relaxation du système intervient encore une fois graduellement, avec une température de relaxation estimée autour de 190 K. Cette température est largement supérieure à celle enregistrée pour le complexe $MoZn_2$ -tren. Comme précédemment, le système est ensuite réchauffé jusqu'à 300 K puis maintenu deux heures à cette température avant d'effectuer à nouveau des mesures. L'évolution du produit $\chi_m T$ (Figure 181b, courbe verte) montre une faible augmentation à basse température qui traduit encore une fois que la relaxation du système n'est pas totale. De la même manière, la courbe de première aimantation présente une aimantation à saturation de $0.21 \mu_B$, supérieure à celle avant irradiation. La même série d'expériences a été enregistrée sur des cristaux uniques, et montre des résultats similaires, avec néanmoins une plus faible valeur du taux de transformation.

La comparaison des courbes $\chi_m T$ enregistrées après irradiation pour les deux composés $MoZn_2$ et $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ mets en avant leurs différences (Figure 182). Dès les très basses températures le produit $\chi_m T$ du complexe dopé est supérieur à celui du $MoZn_2$, ce qui traduit l'existence d'un phénomène photo-induit supplémentaire à la transition de spin centrée sur le molybdène. De plus, l'hypothèse du transfert électronique permettrait d'expliquer l'augmentation importante de la température de relaxation.

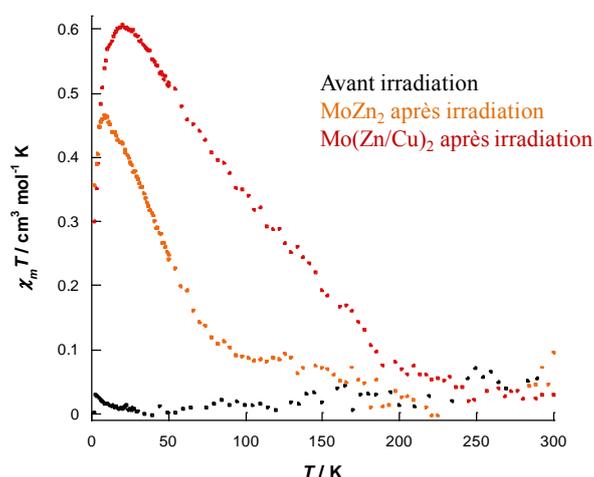


Figure 182 : Comparaison des produits $\chi_m T$ après irradiation pour les complexes $MoZn_2$ et $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$

Des mesures complémentaires ont été réalisées dans le but d'observer la relaxation thermique du complexe $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$. Dans un premier temps le complexe est irradié pendant 4 heures à 18 K ($\lambda = 405 \text{ nm}$). La température est ensuite remontée par paliers tout en enregistrant le produit $\chi_m T$ sous un champ de 500 Oe (Figure 183).

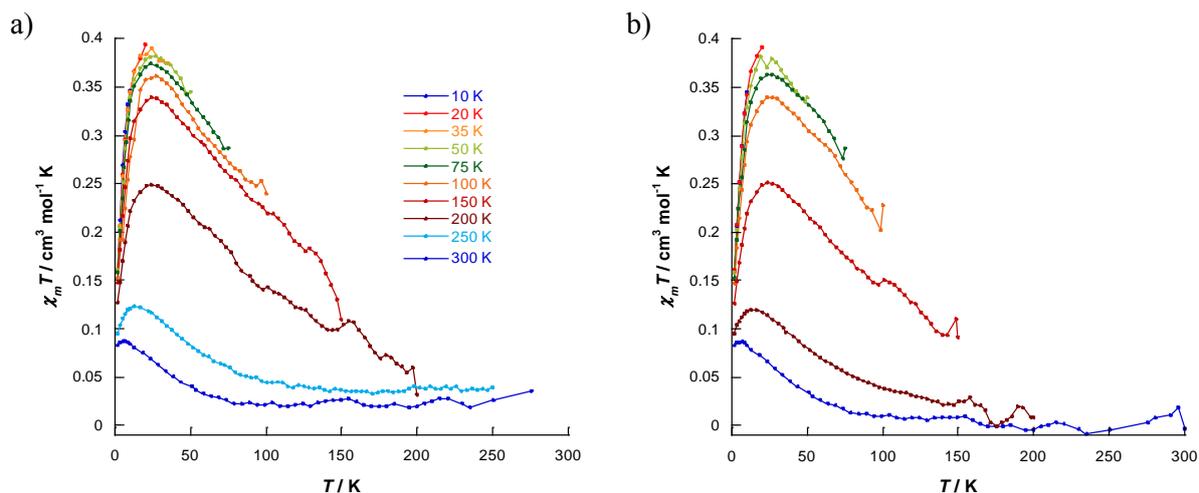


Figure 183 : Décroissance du produit $\chi_m T$ après irradiation lors de la remontée en température : a) courbes enregistrées lors de la montée en température et b) lors de la descente en température

Les courbes présentées ci-dessus mettent en évidence une décroissance graduelle du produit $\chi_m T$ après irradiation, contrairement aux évolutions enregistrées pour des composés à transition de spin plus classiques. Ces courbes montrent cependant que la baisse du produit $\chi_m T$ est relativement faible pour des températures inférieures à 100 K, alors qu'elle est plus brutale au-delà.

IV. Spectroscopie RPE

1. Etude du complexe $\text{MoZn}_2\text{-tren}$

Le complexe $\text{MoZn}_2\text{-tren}$ a ensuite été étudié par spectroscopie RPE. L'échantillon est placé sous forme de cristal dans un tube RPE, puis irradié par un laser. Dans un premier temps, le signal de l'échantillon est enregistré à basse température (4 K), sans irradiation (Figure 184). Ce spectre montre une large raie principale centrée en $B_{rés} = 3158$ Oe et correspondant à une valeur de $g_{iso} = 2.13$. L'origine de cette raie peut être attribuée aux ions Cu^{II} provenant du précurseur de zinc, celui-ci ayant pourtant été choisi extrêmement pur afin de minimiser la quantité d'ions cuivre. Ce premier spectre montre ainsi toute la sensibilité de la technique de spectroscopie RPE.

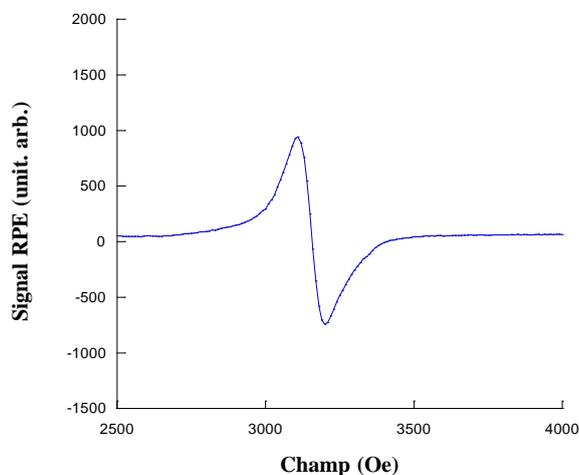


Figure 184 : Spectre RPE du complexe $\text{MoZn}_2\text{-tren}$ à 4 K

L'échantillon a ensuite été irradié sous lumière bleue. Dès l'allumage du laser, un signal dissymétrique de très faible amplitude apparaît à champ moitié (1500 – 2000 Oe, Figure 186, courbe rouge). Les signaux obtenus à mi-champ correspondent à des transitions normalement interdites $\Delta M_S = \pm 2$, mais la somme de très faibles contributions permet parfois de les rendre visible. Ainsi, l'obtention de cette transition ne peut que correspondre à une espèce ayant un spin $S > 1/2$, et c'est donc la signature de la présence de l'espèce $Mo^{IV}_{\text{haut spin}}$ ($S = 1$). Les raies à champ moitié étant normalement interdites, il est difficile d'en extraire des informations quantitatives (intensité des raies, allure du signal). Lorsque l'irradiation lumineuse est coupée, le signal augmente progressivement jusqu'à se stabiliser (Figure 185, courbe verte).

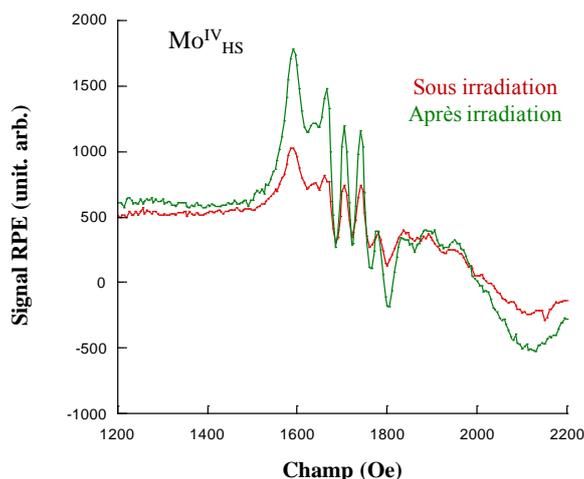


Figure 185 : Signal RPE observé à champ moitié correspondant à l'espèce $Mo^{IV}_{\text{haut spin}}$

Le spectre RPE global sous irradiation est présenté sur la Figure 186a, mettant en évidence la difficulté à observer le signal correspondant à l'espèce Mo^{IV}_{HS} . L'irradiation lumineuse du composé provoque également une diminution immédiate du signal correspondant aux ions Cu^{II} (Figure 186b, courbe rouge).

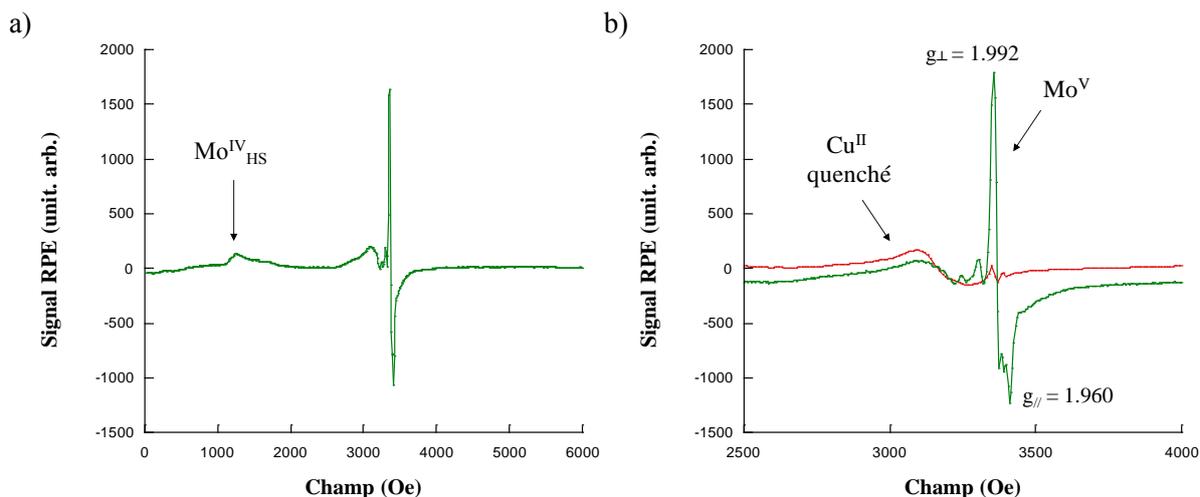


Figure 186 : a) Spectre RPE global ; b) Evolution du signal des ions Cu^{II} sous irradiation

Au fur et à mesure que l'irradiation lumineuse se poursuit, le signal correspondant aux ions Cu^{II} diminue progressivement et un deuxième signal apparaît, situé à plus haut champ (Figure 186b, courbe verte). Ce nouveau signal est encore une fois dissymétrique : il présente une raie fine correspondant à

$g_{\perp} = 1.992$ et une deuxième raie plus large correspondant à $g_{\parallel} = 1.960$. L'allure de ce signal correspond à celui reporté dans la littérature^{5,6} pour un ion molybdène au degré d'oxydation +V, dont les isotopes magnétiquement actifs sont ^{95}Mo ($I = 5/2$, 15.72 %) et ^{97}Mo ($I = 5/2$, 9.46 %). Après environ 10 minutes d'irradiation l'intensité des deux signaux des ions Cu^{II} et Mo^{V} se stabilise. L'arrêt de l'irradiation lumineuse provoque une augmentation immédiate du signal correspondant aux ions Mo^{V} sans que le signal correspondant aux ions Cu^{II} (quenchés) ne soit modifié.

L'échantillon est ensuite ramené graduellement à température ambiante. Les spectres enregistrés lors de la remontée en température montrent que le signal attribué à l'espèce $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}}$ est toujours visible à 150 K. De plus, une deuxième expérience a montré un brusque changement de couleur du cristal (qui passe du jaune au rouge vif) lorsque l'échantillon est ramené rapidement à température ambiante, couleur qui disparaît soudainement après quelques secondes.

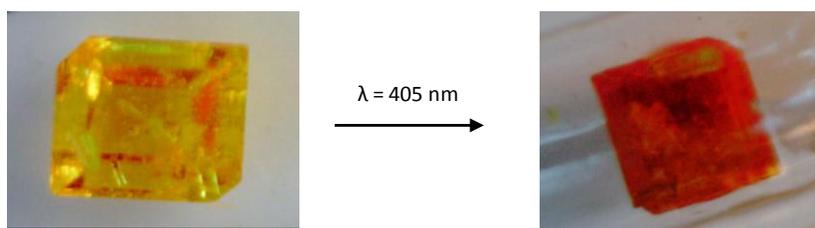


Figure 187 : Changement de couleur du cristal de MoZn_2 -tren après irradiation lumineuse à 4 K

Ces résultats mettent en évidence deux phénomènes concomitants sous photoexcitation :

- L'apparition d'un signal situé à champ moitié et le brusque changement de couleur du composé traduisent la présence de l'espèce $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$, dont le signal RPE augmente lorsque l'irradiation est stoppée.
- L'apparition d'un nouveau signal à haut champ est attribuée à l'espèce Mo^{V} . Ce signal augmente également après arrêt de l'irradiation, en même temps qu'une diminution presque totale du signal des ions Cu^{II} est observée.

Les résultats montrent l'existence d'états métastables photoinduits au sein du complexe **MoZn_2 -tren**, ainsi que la formation des espèces $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$ et Mo^{V} sous et après photoexcitation. Le signal caractéristique de l'espèce $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$ traduit l'existence d'une transition de spin centrée sur le molybdène. D'autre part, l'observation simultanée de la diminution du signal des ions Cu^{II} et de l'apparition du signal correspondant au Mo^{V} permet de valider l'hypothèse d'un transfert électronique entre les deux ions. Néanmoins, il paraît difficile d'évaluer un ordre de priorité des deux phénomènes.

2. Etude du complexe $\text{Mo}(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2$ -tren

Le composé MoZn_2 -tren dopé à 5 % de cuivre, **$\text{Mo}(\text{Zn}_{0.95}/\text{Cu}_{0.5})_2$ -tren**, a ensuite été étudié par spectroscopie RPE. L'échantillon étudié est un cristal unique, ce qui a permis d'observer le signal RPE pour différentes orientations. Une structure fine du signal a été obtenue pour une orientation particulière de l'échantillon (Figure 188).

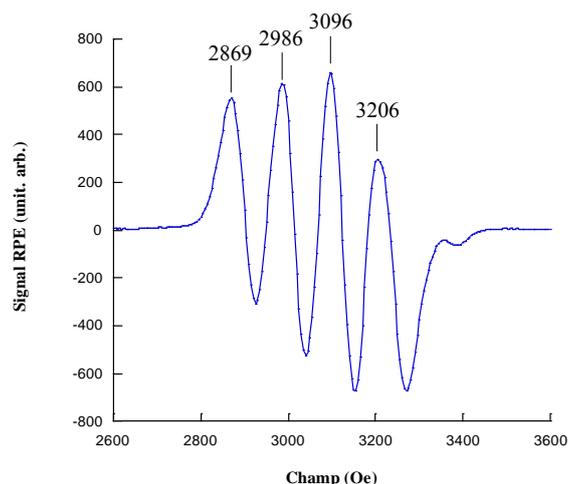


Figure 188 : Spectre RPE du complexe $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2\text{-tren}$ avant irradiation, à 4 K

Le signal enregistré avant irradiation montre quatre raies équidistantes de même intensité. Ces raies ont pour origine l'interaction hyperfine avec le spin électronique ($S = 1/2$) et le spin nucléaire du cuivre (^{63}Cu , $I = 3/2$, abondance naturelle de 69.17 % et le ^{65}Cu , $I = 3/2$, abondance 30.83 %). Le nombre de raies attendues est de $2nI + 1$, avec n le nombre de noyaux équivalents de spin nucléaire I . Chaque couple (M_s, M_I) conduit à $(2S + 1)(2I + 1)$ niveaux d'énergie. Pour le couple $(S = 1/2, I = 3/2)$ il y a donc 8 niveaux attendus. Les transitions permises entre niveaux d'énergie vérifient la règle de sélection $\Delta M_I = 0$ et $\Delta M_S = \pm 1$. Ainsi, quatre raies sont attendues, comme précisé sur le schéma suivant :

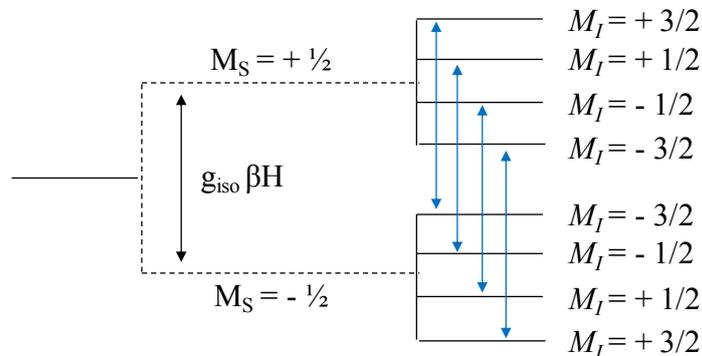


Schéma 2 : Niveaux d'énergie d'un centre paramagnétique de spin $S = 1/2$ placé dans un champ H , interagissant avec un noyau de spin $I = 1$; les transitions permises sont notées en bleu

Le cristal $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2\text{-tren}$ est ensuite irradié sous lumière bleue ($\lambda = 488$ nm), ce qui provoque l'apparition d'un signal à champ moitié (Figure 189, courbe rouge).

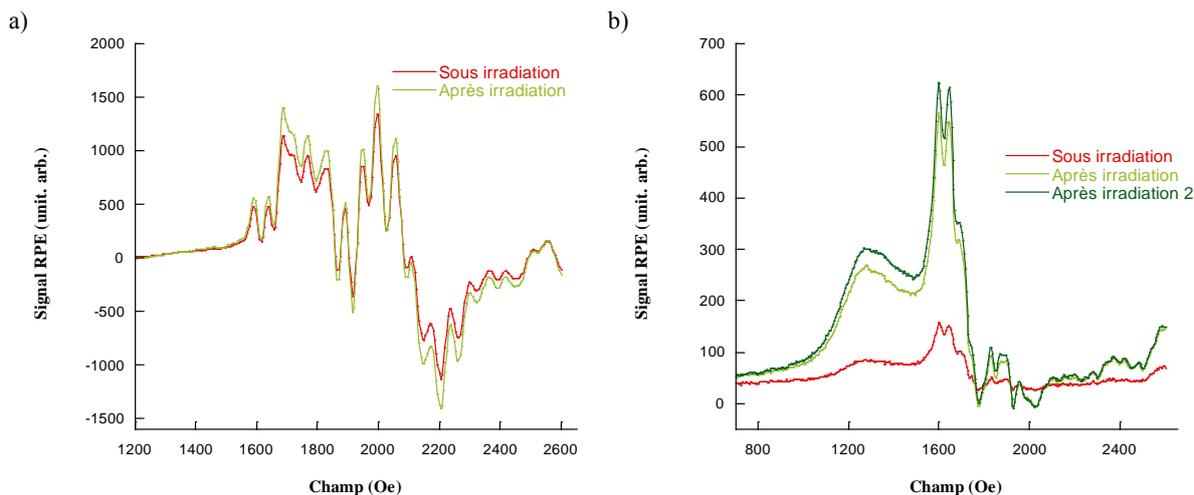


Figure 189 : a) Evolution sous irradiation du signal de l'ion Mo^{IV} par spectroscopie RPE ;
b) Echantillon tourné de 20°

Le signal enregistré à champ moitié montre la formation de l'espèce $Mo^{IV}_{\text{haut spin}}$, comme cela avait été observé pour le composé précédent $MoZn_2$ -tren. Lorsque l'irradiation lumineuse est coupée une augmentation du signal est observée.

L'évolution du signal des ions Cu^{II} est présentée sur la Figure 190. Une baisse immédiate du signal est enregistrée.

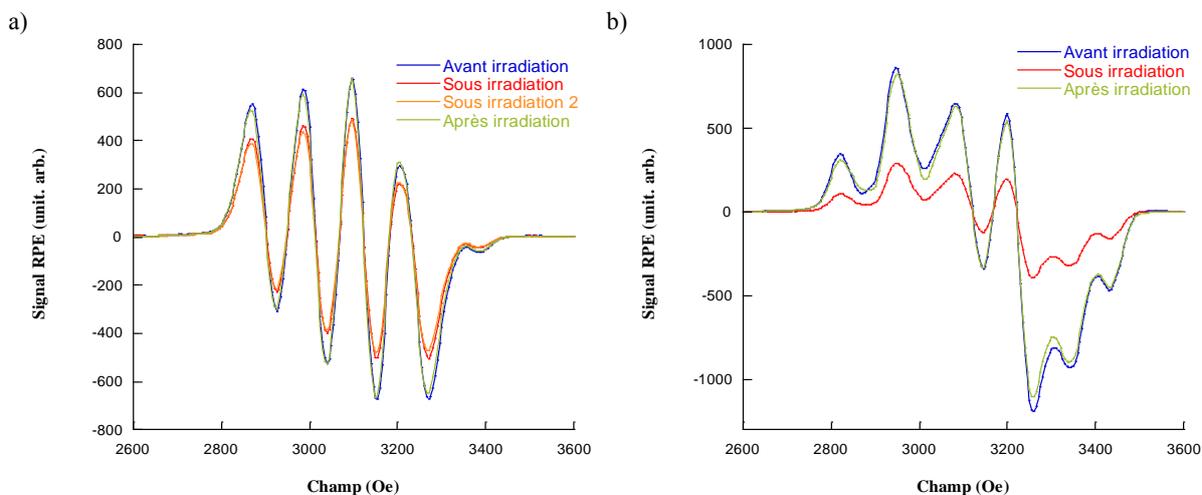


Figure 190 : a) Evolution sous irradiation du signal des ions Cu^{II} par spectroscopie RPE
b) Echantillon tourné de 20°

L'arrêt de l'irradiation provoque une relaxation du signal (courbes vertes), ce qui traduit l'existence d'un état métastable du côté des ions Cu^{II} . Cependant, l'interprétation de l'évolution des spectres est rendue difficile de par la multiplicité des possibles espèces photo-induites : $Mo^{IV}_{HS}Zn_2$, $Mo^{IV}_{HS}ZnCu^{II}$, $Mo^V ZnCu^I$, $Mo^{IV}_{HS}Cu^{II}_2$ ou $Mo^V Cu^I Cu^{II}$.

Les résultats obtenus pour le complexe $Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})_2$ -tren montrent donc :

- L'apparition sous irradiation d'un signal à champ moitié traduisant la formation de l'espèce $Mo^{IV}_{\text{haut spin}}$ comme c'était le cas pour le complexe $MoZn_2$ -tren.
- La présence d'espèces qui relaxent dès que l'irradiation lumineuse est coupée, comme des complexes de type $MoZnCu$ ou $MoCu_2$. Néanmoins, le fait que le spectre obtenu pour les ions

Cu^{II} soit très résolu (apparition de quatre bandes distinctes) semble montrer une proportion minoritaire de complexe $MoCu_2$.

- La probable présence de l'espèce Mo^V , qu'il est cependant difficile à mettre en évidence.

La proportion d'ions Cu^{II} dans le complexe $Mo(Zn_{0,95}/Cu_{0,05})_2-tren$, bien que faible (5 %), semble donc être trop importante pour pouvoir mettre en évidence le signal caractéristique du Mo^V . Celui-ci peut être retrouvé lors d'une concentration en ions Cu^{II} intermédiaire à celle des deux complexes étudiés, comme illustré sur la Figure 191.

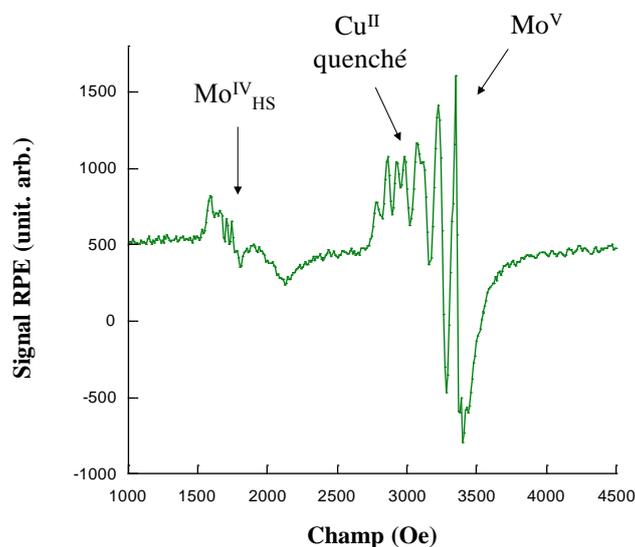


Figure 191 : Spectre RPE sous irradiation d'un complexe $MoZn_2-tren$ possédant 10^{-3} % d'ions Cu^{II}

Le spectre ci-dessus montre le signal obtenu sous irradiation lumineuse pour un complexe $MoZn_2-tren$ possédant 10^{-3} % d'ions Cu^{II} . Il est ainsi clairement visible que les trois espèces $Mo^{IV}_{haut\ spin}$, Mo^V et Cu^{II} sont présentes dans le composé.

V. Spectroscopie d'absorption X et XMCD

Le complexe a été étudié par spectroscopie d'absorption X et études XMCD aux seuils L_2 ($2p \rightarrow 3d$) et L_3 ($2p \rightarrow 4s$) du molybdène, et au seuil K du cuivre ($1s \rightarrow 4p$). Une brève description de la technique est donnée en *Annexe III*. Trois complexes différents ont été étudiés : le complexe $MoZn_2-tren$ et deux cristaux dopés à 5 % et 20 % de cuivre, respectivement $Mo(Zn_{0,95}Cu_{0,05})_2-tren$ et $Mo(Zn_{0,8}Cu_{0,2})_2-tren$. Les expériences ont été réalisées sur la ligne ID12 de l'ESRF (Grenoble), en collaboration avec *M.-A. Arrio, F. Wilhelm, K. Oleff* et *L. Lisnard*.

Protocole expérimental

Les échantillons sont étudiés sous forme de cristaux, de taille approximative $2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$. A chaque expérience deux cristaux sont utilisés, collés au support par de la colle GE Varnish. Le faisceau de rayons X est utilisé avec un atténuateur (feuille d'aluminium de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur) dans le but de minimiser toute photo-dégradation induite par le faisceau incident. Le champ magnétique varie entre $\pm 17 \text{ T}$.

Une expérience typique consiste à enregistrer des spectres d'absorption X à 300 K puis à 2 K, et un signal XMCD de référence. Les cristaux sont ensuite irradiés par une diode laser bleue ($\lambda = 405 \text{ nm}$)

pendant 3 h30 à travers un hublot. Les expériences de magnétométrie SQUID réalisées précédemment montrent que cette durée d'irradiation est suffisante pour permettre d'atteindre une conversion d'environ 40 % sans dégradation des cristaux. De nouveaux signaux XAS et XMCD sont ensuite enregistrés après irradiation, avant de remonter en température pour vérifier la réversibilité du phénomène.

1. Etude du complexe $MoZn_2$ -tren

Dans un premier temps le complexe $MoZn_2$ -tren a été étudié. Le spectre enregistré avant irradiation lumineuse est similaire à celui reporté pour le complexe $MoCu_6$ -tren et montre deux bandes situées aux énergies 2524.7 eV et 2526.3 eV (Figure 192a, courbe noire). D'autre part, aucun signal XMCD n'est visible, comme attendu pour l'espèce Mo^{IV} diamagnétique. Après 3 h30 d'irradiation lumineuse le signal enregistré est fortement modifié (Figure 192a, courbe rouge). L'intensité des deux signaux précédents est diminuée, et ceux-ci se décalent aux énergies 2525.0 eV et 2526.9 eV respectivement. L'apparition d'une troisième bande est observée à 2521.1 eV, qui traduit la présence d'une transition supplémentaire $2p \rightarrow 4s$.

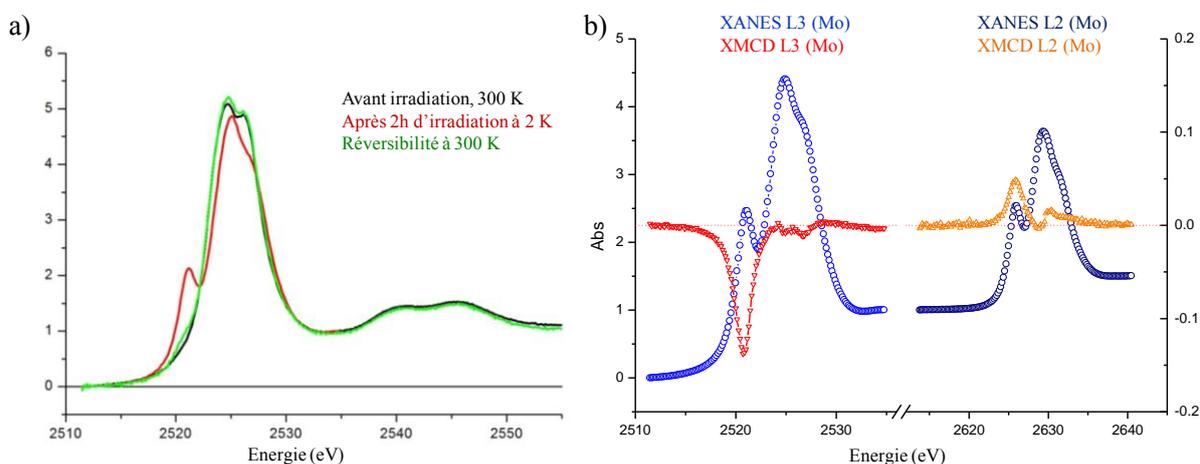


Figure 192 : a) Evolution du signal sous irradiation au seuil L_3 du molybdène
b) Apparition du signal XMCD après irradiation du complexe $MoZn_2$ -tren

Les expériences XMCD montrent l'apparition d'une densité de spin sur le molybdène après irradiation lumineuse. Ce signal dichroïque est situé à la même énergie (2521.1 eV) que celle du pré-seuil.

L'échantillon est ensuite remonté graduellement en température, provoquant la disparition du signal XMCD. Le nouveau signal XANES enregistré est quasiment identique à celui avant irradiation : les deux principaux pics reprennent leurs valeurs de départ et la bande observée au pré-seuil disparaît presque totalement (Figure 192a courbe verte et Figure 193), traduisant la réversibilité du phénomène.

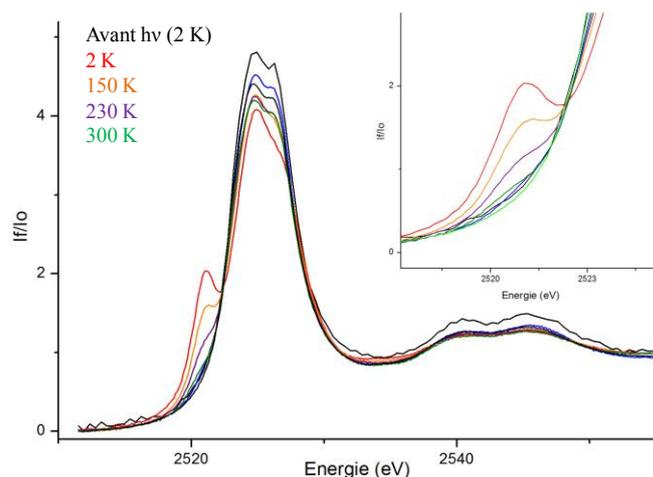


Figure 193 : Suivi du signal lors de la remontée en température pour le complexe $MoZn_2-tren$

La faible contribution enregistrée au pré-seuil après retour à 300 K correspond vraisemblablement à une photo-dégradation du composé. Celle-ci est donc de très faible amplitude et montre l'intérêt de l'utilisation de l'atténuateur du faisceau X.

2. Etude des complexes $MoZn_2-tren$ dopés à 5 % et 20 % de Cu^{II}

Les mêmes études ont été réalisées sur des cristaux $MoZn_2-tren$ dopés à 5 % et 20 % cuivre : $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2-tren$ et $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2-tren$.

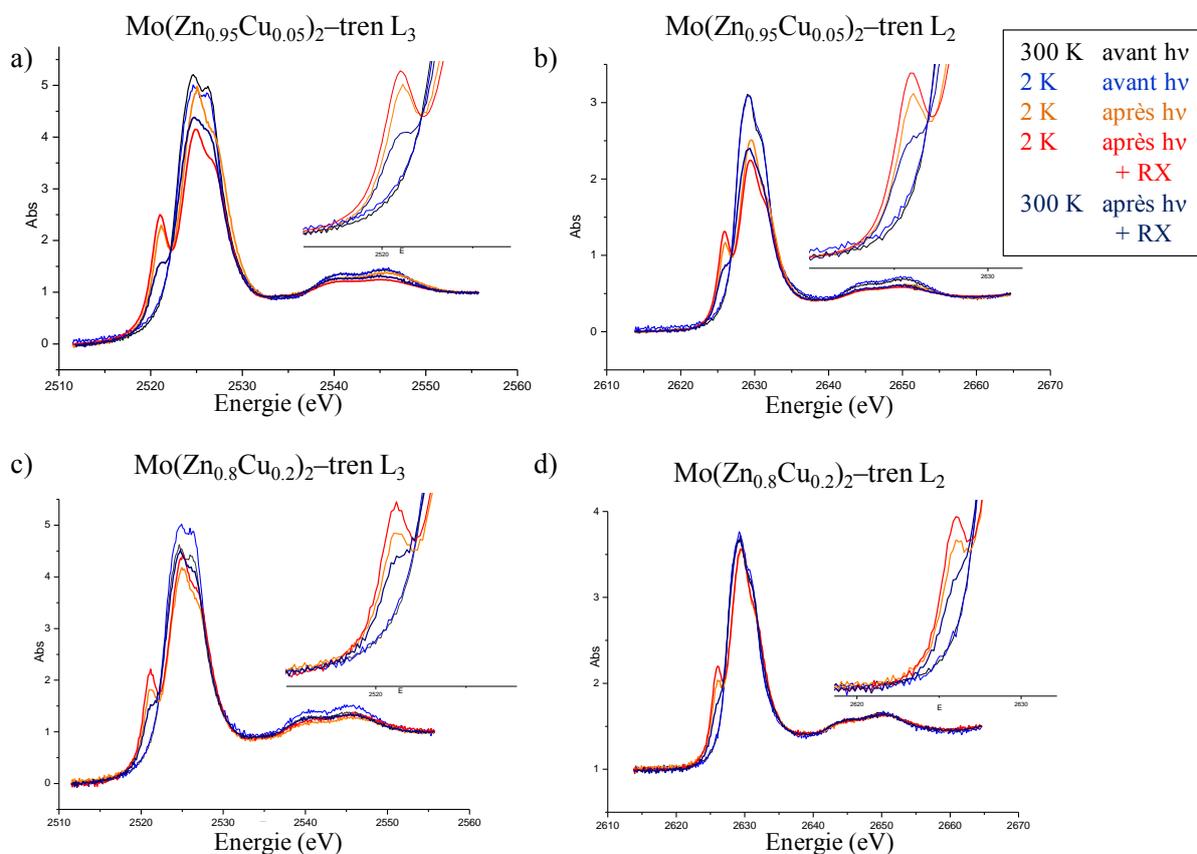


Figure 194 : Evolution des spectres XANES des deux composés :
 a) $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2-tren$ au seuil L_3 et b) au seuil L_2 ; c) $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2-tren$ au seuil L_3 et d) au seuil L_2

L'évolution des spectres sous irradiation est similaire pour les deux composés, dopés à 5 % ou 20 % de cuivre. Le signal enregistré avant irradiation montre deux bandes situées à 2524.7 eV et 2526.3 eV, aux mêmes énergies que pour le complexe précédent $MoZn_2$ -tren. L'irradiation des composés provoque encore une fois la diminution de l'intensité de ces deux bandes et leur décalage en énergie (à 2525.0 eV et 2526.9 eV respectivement), ainsi que l'apparition d'une nouvelle bande à plus faible énergie (2521.1 eV). Lorsque le composé est irradié sous faisceau X la bande au pré-seuil augmente encore, traduisant le fait que le composé n'était pas totalement photo-transformé après trois heures d'irradiation sous lumière bleue. La comparaison des deux systèmes dopés à 5 % et 20 % de cuivre montre une évolution sous irradiation plus importante pour le complexe comportant moins d'ions Cu^{II} . Il est probable que celui-ci soit plus transparent à la lumière bleue et aux X et qu'il ait donc un meilleur taux de photo-transformation.

Lorsque les composés sont remontés en température la nouvelle bande apparue au pré-seuil diminue mais ne disparaît pas totalement, ce qui montre que seule une relaxation partielle intervient, contrairement au complexe précédent $MoZn_2$ -tren pour lequel elle était presque totale.

Les expériences XMCD montrent encore une fois l'apparition d'une densité de spin sur le molybdène, aux seuils L_3 et L_2 du molybdène. La comparaison du complexe $MoZn_2$ -tren au composé dopé à 5 % de cuivre $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren montre une très légère augmentation du signal XMCD de ce dernier (Figure 195a).

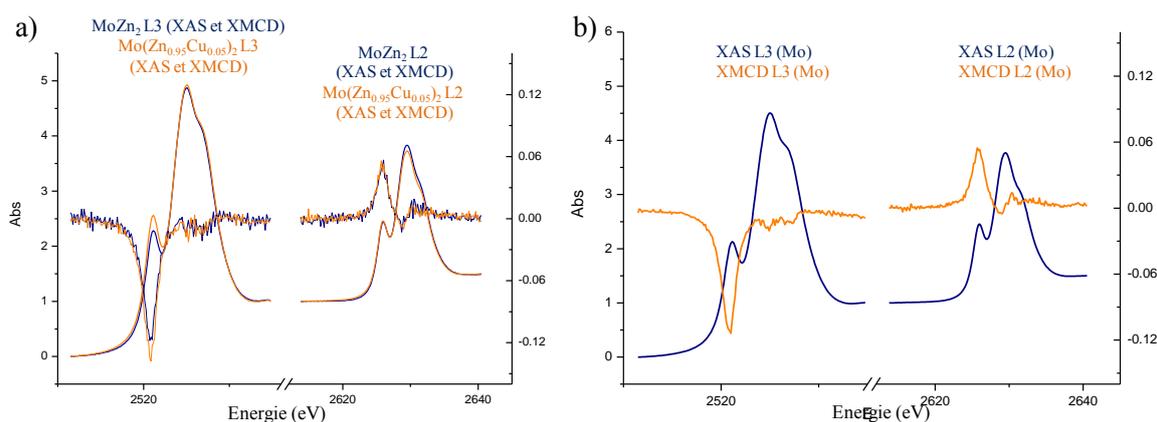


Figure 195 : a) Comparaison des spectres XAS et XMCD des complexes $MoZn_2$ -tren et $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren
b) Spectres XAS et XMCD du complexe $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2$ -tren

Bilan des expériences XAS et XMCD

Les expériences de spectroscopie d'absorption X confirment le caractère photo-magnétique réversible des composés $MoZn_2$ -tren, $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren et $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2$ -tren, étudiés sous forme de cristaux. Pour ces composés, les conditions expérimentales ont été particulièrement optimisées par rapport aux précédentes expériences, l'utilisation du faisceau X étant contrôlé par l'atténuateur pour obtenir une bonne qualité de spectres tout en minimisant la photo-dégradation par les X.

L'évolution des signaux XANES sous irradiation montre un décalage réversible des deux principales bandes ainsi que l'apparition d'un pré-seuil. Un signal XMCD photo-induit situé à la même énergie que le pré-seuil traduit la présence d'une densité de spin sur le molybdène, sans que celle-ci ne puisse toutefois être attribuée à l'une ou l'autre des deux espèces Mo^{IV}_{HS} ou Mo^V .

VI. Diffraction de neutrons

1. Etude du complexe $MoZn_2$ -tren

Des mesures de diffraction de neutrons polarisés ont été réalisées sur les composés $MoZn_2$ -tren dopés ou non au cuivre. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec *B. Gillon*, *G. Chaboussant* et *K. Ridier* du laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay). Concernant le complexe **$MoZn_2$ -tren**, plusieurs tests ont été réalisés. Le premier cristal testé n'a malheureusement pas survécu à l'expérience (détérioration du cristal). Une deuxième expérience a permis d'obtenir un enregistrement de l'état fondamental. Le composé a ensuite été irradié sous lumière bleue ($\lambda = 438$ nm) pendant plusieurs heures, mais aucune raie nouvelle n'a été détectée après photoexcitation. Les expériences de magnétométrie SQUID ont pourtant mis en évidence que le composé est photomagnétique dans des conditions expérimentales similaires (longueur d'onde et puissance du laser proches, temps d'irradiation et température comparables). L'explication la plus probable a été donnée par les études de diffraction des rayons X sous photoexcitation qui ont mis en évidence que l'espèce photomagnétique ne diffracte pas. Il paraît donc plus prometteur d'effectuer les mêmes expériences à partir d'un composé dopé au cuivre, qui a une composante paramagnétique avant irradiation.

2. Etude du complexe $Mo(Zn_{0.8}/Cu_{0.2})_2$ -tren

Des mesures de diffraction de neutrons ont ensuite été réalisées sur un cristal du composé $MoZn_2$ -tren dopé à 20 % d'ions Cu^{II} : **$Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2$ -tren**. Il a été choisi d'étudier des cristaux comportant un pourcentage important d'ions Cu^{II} afin d'obtenir un maximum de signal en diffraction de neutrons.

Le cristal utilisé mesure environ 5 mm^3 . Dans un premier temps un enregistrement est réalisé à basse température (4 K), permettant d'obtenir les raies caractéristiques de l'état fondamental. Le cristal est ensuite irradié à $\lambda = 438$ nm pendant plusieurs heures. L'enregistrement du cristal à basse température après photoexcitation permet de retrouver toutes les raies de l'état fondamental, et d'observer l'apparition de nouvelles raies. Ces raies supplémentaires sont assez intenses, de forme plutôt évasée, et sortent à des paramètres γ , ν et ϕ supérieurs à ceux du fondamental ($\gamma > 19^\circ$) (Figure 196).

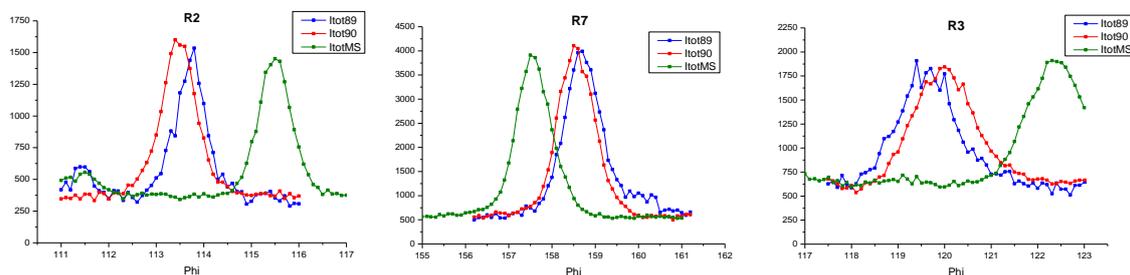


Figure 196 : Exemple de nouvelles raies obtenues après photo-excitation pour le composé $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2$ -tren

Les raies supplémentaires apparues après photo-excitation ont ensuite été suivies sous l'application d'un champ magnétique (0 T, 3 T et 6.2 T). Il est alors observé que le profil et l'intensité des raies change en fonction du champ appliqué (Figure 197).

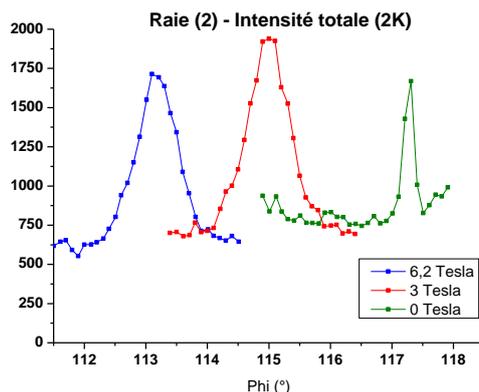


Figure 197 : Modification des nouvelles raies sous l'application d'un champ magnétique

La modification des nouvelles raies sous l'application d'un champ semble indiquer que ces nouvelles raies (ou tout du moins une partie) soient d'origine magnétiques. De plus, les raies ne s'annulent pas en champ nul, ce qui tend à prouver que les pics ont une intensité d'origine nucléaire.

Le cristal est ensuite remonté en température, ce qui provoque la disparition des raies nouvelles à une température située entre 50 K et 63 K (Figure 198).

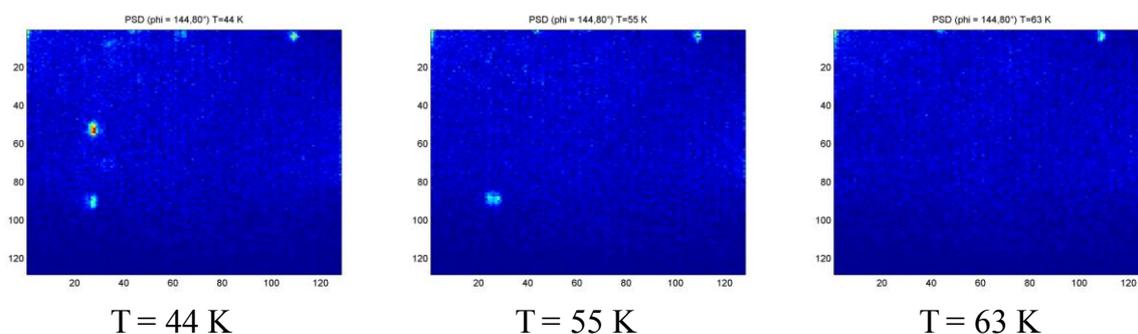


Figure 198 : Evolution de l'intensité des raies en fonction de la remontée en température pour le composé $Mo(Zn_{0.8}Cu_{0.2})_2\text{-tren}$

Sur la Figure 198, la raie située en haut à droite de la fenêtre correspond à la raie $[2, 2, 0]$ de l'état fondamental. Il est donc bien visible que cette raie reste présente à une température de 63 K alors que les raies apparues après photoexcitation (à gauche de la fenêtre) ont elles disparu.

La position des nouvelles raies peut être visualisée par différentes coupes dans l'espace réciproque (Figure 199) :

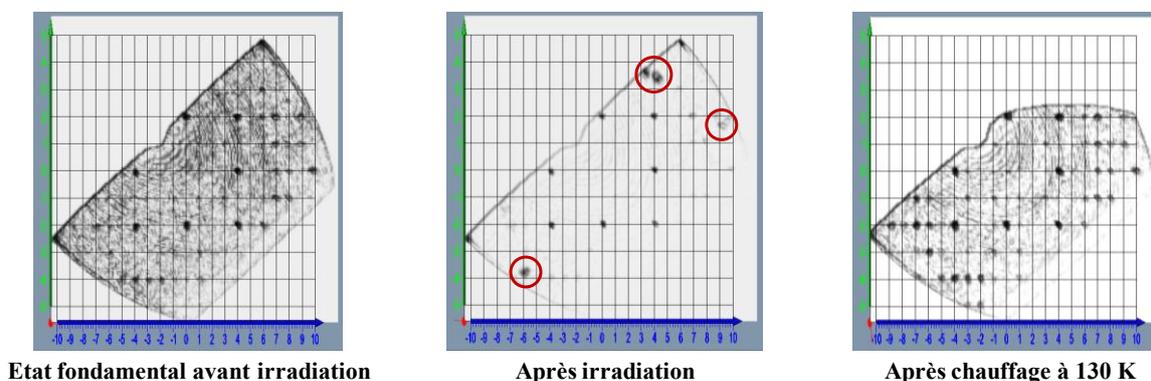


Figure 199 : Visualisation des nouvelles raies dans l'espace réciproque (entourées en rouge)

Il est à noter que les raies correspondant à l'état fondamental ont des intensités supérieures à celles observées avant irradiation, ce que de futures expériences doivent tenter d'expliquer.

L'échantillon sorti à température ambiante est en bon état, d'aspect toujours cristallin. L'absence de dégradation du cristal montre donc que l'apparition des nouvelles raies est bien due à l'irradiation du composé et non à une éventuelle dégradation.

VII. Diffraction des rayons X sous photoexcitation

Au vu des expériences précédentes (magnétométrie SQUID, RPE), l'hypothèse du transfert électronique entre les ions molybdène et cuivre semble probable. Si celle-ci a effectivement lieu, le changement de degré d'oxydation de l'ion Cu^{II} doit se manifester par des modifications structurales, et notamment une différence de mode de coordination du cuivre qui devrait pouvoir être observée par diffraction des rayons X sur monocristal. Dans ce but, des expériences de diffraction des rayons X ont été effectuées sous irradiation en collaboration avec *S. Pillet* de l'équipe CRM² de l'Université de Lorraine (Nancy), et les résultats préliminaires sont présentés ici.

Le composé étudié est le complexe $Mo(Zn_{0,9}Cu_{0,1})_2-tren$, isostructural aux précédents complexes présentés dans ce chapitre. La structure cristallographique du composé a été résolue à basse température (10 K) avant et après irradiation lumineuse du cristal sous lumière bleue. La structure cristallographique obtenue avant irradiation montre deux molécules dans l'unité asymétrique et quatre atomes de cuivre (ou zinc) différents, associés à quatre valeurs d'angles du pont cyanure $C\equiv N-Zn/Cu$ (137.70° , 146.39° , 158.32° et 163.72°). La comparaison des deux structures obtenues (Figure 200) montre des modifications structurales, observées pour la première fois dans les systèmes « Molybdène-Cuivre ».

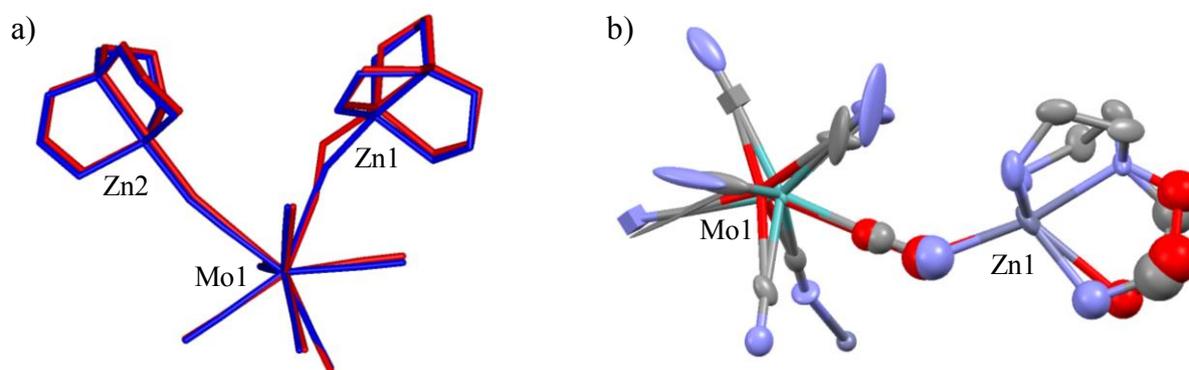


Figure 200 : a) Superposition des structures moléculaires de l'état fondamental (bleu) et excité (rouge)
b) Environnement spécifique de l'atome Zn1/Cu1 avant et après irradiation lumineuse

Les changements structuraux observés concernent une seule des deux molécules qui composent l'unité asymétrique, et plus particulièrement :

- La position atomique du molybdène (Mo1) et d'un des cuivre (Cu1), les autres positions atomiques n'étant pas affectées.
- L'angle du pont cyanure $C\equiv N-Zn1/Cu1$.
- Le ligand *tren* complexant ce même ion Zn1/Cu1.

Ainsi, les modifications obtenues sont localisées autour du centre Zn1/Cu1, qui a la particularité de former l'angle avec le pont cyanure le plus courbé ($C\equiv N-Cu = 137.70^\circ$). De plus, la population de

l'état excité obtenue pour cette position spécifique (Zn1/Cu1) semble supérieure à celle attendue pour une distribution statistique entre les quatre positions atomiques possibles, montrant ainsi l'existence d'une position privilégiée pour l'atome de cuivre. Il semble en effet probable que le transfert électronique du molybdène au cuivre soit plus efficace lorsque l'angle $\text{C}\equiv\text{N-Cu}$ est coudé, ce qui stabilise l'électron sur le cuivre en rendant plus difficile la recombinaison de charge.

De manière très encourageante, les modifications structurales observées sont ici significatives compte tenu de la faible proportion en ions Cu^{II} dans le système (10 % moyenné sur quatre positions atomiques). Afin de confirmer les résultats précédents, des expériences supplémentaires doivent être effectuées prochainement. En particulier, l'étude de composés comprenant un dopage plus important en ions Cu^{II} devrait permettre de mieux visualiser les changements structuraux.

VIII. Récapitulatif des résultats du chapitre

La diversité des méthodes expérimentales employées dans ce chapitre sur les deux composés modèles $\text{MoZn}_2\text{-tren}$ et $\text{Mo}(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2\text{-tren}$ a permis d'obtenir les résultats suivants :

- Les expériences de magnétométrie SQUID et de spectroscopie d'absorption X montrent une augmentation de la densité de spin sur le centre molybdène après irradiation lumineuse dans le bleu. Le signal photo-induit observé également par spectroscopie RPE est attribué à l'espèce $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$, et est ainsi isolé pour la première fois. L'ensemble des techniques de caractérisation montre que ce signal perdure jusqu'à de hautes températures (> 100 K).
- La spectroscopie RPE a démontré sans ambiguïté la présence de l'espèce Mo^{V} sous photo-irradiation, signal qui perdure lumière éteinte. La présence de cette espèce a été confirmée par magnétométrie SQUID, notamment par l'augmentation drastique de la température de relaxation du composé dopé au cuivre $\text{Mo}(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2\text{-tren}$ (> 200 K) par rapport au complexe $\text{MoZn}_2\text{-tren}$. Les changements structuraux observés par diffraction des rayons X sur monocristal sur l'environnement local du cuivre confirment l'hypothèse d'un état photo-induit $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cu}^{\text{I}}$.

IX. Mécanisme à l'origine du comportement photomagnétique dans les composés de type « Molybdène-Cuivre »

L'ensemble des études réalisées sur la famille de composés moléculaires MoCu_x a mis en évidence des comportements photo-magnétiques différents dont le mécanisme est désormais rationalisable grâce à l'étude des complexes modèles $\text{MoZn}_2\text{-tren}$ et $\text{Mo}(\text{Zn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})_2\text{-tren}$ présentés dans ce chapitre. Plusieurs comportements photo-magnétiques sont observés et deux mécanismes sont ainsi établis.

Transition de spin sur le molybdène

La synthèse du complexe modèle $\text{MoZn}_2\text{-tren}$ prouve l'existence d'une transition de spin photo-induite sur le centre de molybdène, montrée ici pour la première fois pour un métal de seconde période. Le mécanisme de cette transition correspond à un effet LIESST tel que décrit par *S. Decurtins* et *A. Hauser*^{7,8}, schématisé sur la Figure 201.

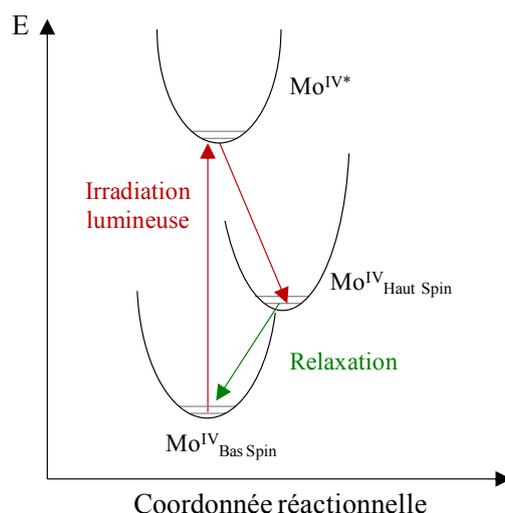


Figure 201 : Proposition de diagramme énergétique pour le complexe $MoZn_2$ -tren

L'irradiation lumineuse provoque la transition de l'état bas spin Mo^{IV}_{BS} (d^2 , $S = 0$) vers un état excité, avant une relaxation vers l'état haut spin Mo^{IV}_{HS} (d^1 , $S = 1/2$). L'ensemble des processus va être fortement influencé par l'environnement autour du molybdène, qui favorise ainsi plus ou moins la stabilisation de l'état métastable Mo^{IV}_{HS} . Le diagramme précédent n'est qu'une schématisation préliminaire, et des mesures résolues en temps sont actuellement en cours en collaboration avec A. Hauser (Université de Genève, Suisse). Des mesures de détermination de l'effet LIESST-inverse sont également envisagées.

Transfert électronique photo-induit

Lorsque des ions Cu^{II} sont présents dans la structure, comme pour le deuxième composé modèle $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren, le diagramme énergétique précédent va se trouver modifié (Figure 202). Un nouvel état métastable de transfert électronique photo-induit est alors accessible.

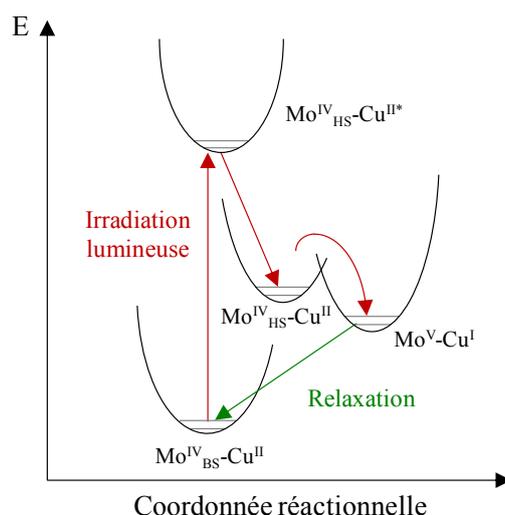


Figure 202 : Proposition de diagramme énergétique pour le complexe $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren

Sous irradiation le composé transite de l'état bas spin $Mo^{IV}_{BS-Cu^{II}}$ vers un état excité, puis relaxe comme précédemment vers l'état haut spin $Mo^{IV}_{HS-Cu^{II}}$. Cet état peut alors relaxer à son tour vers un

deuxième état métastable Mo^V-Cu^I , avant le retour à l'état fondamental. La position de ce deuxième état métastable va être fortement influencée par différents facteurs, évoqués tout au long du chapitre :

La géométrie de l'ion molybdène : Une géométrie intermédiaire entre le dodécaèdre D_{4d} et l'antiprisme à base carrée D_{2d} semble être une condition nécessaire à la stabilisation de l'état $Mo^{IV}_{haut\ spin}-Cu^{II}$.

La géométrie autour du cuivre : Des changements structuraux autour de l'ion Cu^{II} sont nécessaires pour accéder à l'état de transfert de charge Mo^V-Cu^I . De plus, la géométrie bipyramide trigonale semble favoriser le transfert électronique par rapport à la géométrie pyramide à base carrée.

Le pont cyanure entre les deux ions : L'angle du pont cyanure $Mo^{IV}-C\equiv N-Cu^{II}$ impacte fortement la stabilisation de l'état de transfert de charge Mo^V-Cu^I . Lorsque le pont est très linéaire des recouvrements orbitaux importants favorisent la recombinaison de charges. A l'inverse, un pont cyanure fortement coudé permet de stabiliser l'électron sur le cuivre.

L'ensemble de ces facteurs influence la stabilité des états excités qui relaxent ainsi plus ou moins aisément. Le comportement photo-magnétique de plusieurs complexes de la famille $MoCu_x$ peut alors être abordé à nouveau, en se basant sur la différence d'énergie des états excités :

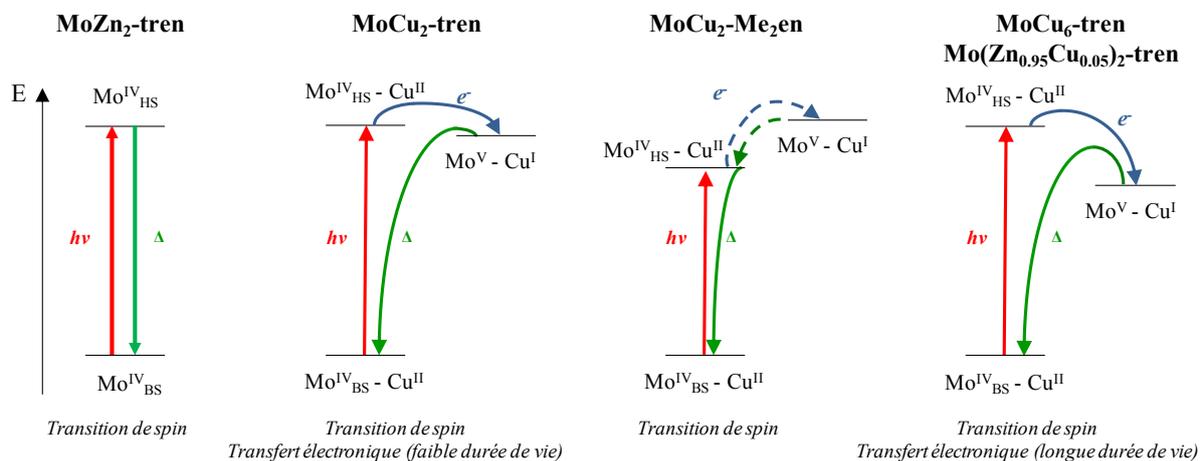


Figure 203 : Propriétés photo-magnétiques de complexes $MoCu_x$, en fonction de l'énergie des états excités

Ainsi, les propriétés du complexe $MoCu_2$ -tren montrent par exemple un transfert électronique possible mais de courte durée de vie, qui peut s'expliquer par la proximité en énergie des états métastables $Mo^{IV}_{HS}-Cu^{II}$ et Mo^V-Cu^I . Dans d'autres cas, comme pour le composé $MoCu_2-Me_2en$, l'état métastable Mo^V-Cu^I pourrait même se situer à plus haute énergie que la transition de spin et donc ne pas être accessible. Enfin, lorsque tous les paramètres précédemment évoqués sont optimisés, l'état de transfert de charge peut être suffisamment stabilisé, comme en attestent les propriétés observées pour les complexes $MoCu_6$ -tren ou $Mo(Zn_{0.95}Cu_{0.05})_2$ -tren. Ces hypothèses doivent être confirmées par les mesures réalisées à Genève dans l'équipe de A. Hauser.

Références

1. Herrera, J. M.; Marvaud, V.; Verdaguer, M.; Marrot, J.; Kalisz, M.; Mathoniere, C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (41), 5468-71
2. Arrio, M.-A.; Long, J.; Moulin, C. C. D.; Bachschmidt, A.; Marvaud, V.; Rogalev, A.; Mathoniere, C.; Wilhelm, F.; Sainctavit, P., *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (1), 593-600
3. Goulon, J.; Goulonginet, C.; Cortes, R.; Dubois, J. M., *Journal De Physique* **1982**, 43, (3), 539-48
4. Tuyeras, F. *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, France, 2004.
5. Malka, K.; Aubard, J.; Delamar, M.; Vivier, V.; Che, M.; Louis, C., *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, (38), 10494-505
6. Koziel, M.; Podgajny, R.; Kania, R.; Lebris, R.; Mathoniere, C.; Lewinski, K.; Kruczala, K.; Rams, M.; Labrugere, C.; Bousseksou, A.; Sieklucka, B., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (6), 2765-72
7. Decurtins, S.; Gutlich, P.; Kohler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A., *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, (1), 1
8. Gütlich, P.; Hauser, A., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, (97), 1

Partie B : Chapitre III

Architectures Molybdène-Cuivre de haute nucléarité

De nombreuses espèces photomagnétiques ont été synthétisées au laboratoire à partir du couple Mo^{IV} - Cu^{II} , toujours formées de manière radiale à partir du cœur octacyanomolybdate. L'idée développée dans ce chapitre est de modifier la topologie des complexes précurseurs de cuivre utilisés, dans le but d'obtenir d'autres types d'architectures incorporant un plus grand nombre d'ions Mo^{IV} et Cu^{II} .

I. Exemples bibliographiques et stratégie de synthèse

1. Quelques exemples d'architectures

De nombreux assemblages moléculaires homo- ou hétéro-métalliques sont reportés dans la littérature. Leur synthèse est motivée à la fois par leur défi synthétique mais bien plus souvent pour les propriétés qui peuvent découler de telles architectures. Par exemple, certains composés ont pour but d'obtenir des entités à haut spin ; pour d'autres espèces ce sont les propriétés photomagnétiques ou de molécule-aimant qui sont recherchées.

Pour obtenir de tels composés une approche utilisée par le groupe de *E. Brechin* consiste à utiliser des ligands polyalkoxydes pour former des triangles d'ions manganèse qui s'assemblent en donnant diverses structures, comme ce cube tronqué incorporant 32 ions manganèse¹ [Mn_{32}] (Figure 204).

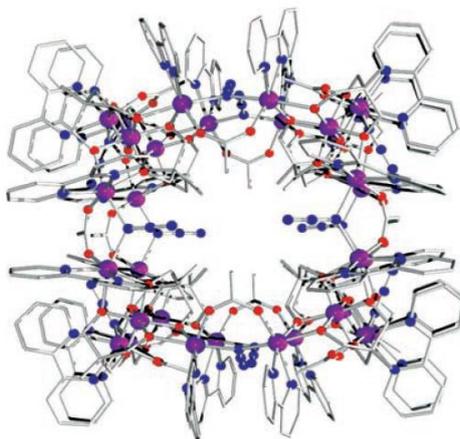


Figure 204 : Complexe [Mn_{32}] obtenu par le groupe de *E. Brechin*¹ (Mn, violet)

Une autre stratégie consiste à utiliser des ligands rigides pour imposer une géométrie spécifique et former l'assemblage. L'utilisation de calixarènes a amené la formation des complexes [$Mn^{III}_4Ln^{III}_4$] ($Ln = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}$) obtenus par le groupe de *S. Dalgarno*^{2,3}. L'utilisation des ions Tb^{III} et Dy^{III} a montré un comportement de molécule-aimant pour ces composés (Figure 205).

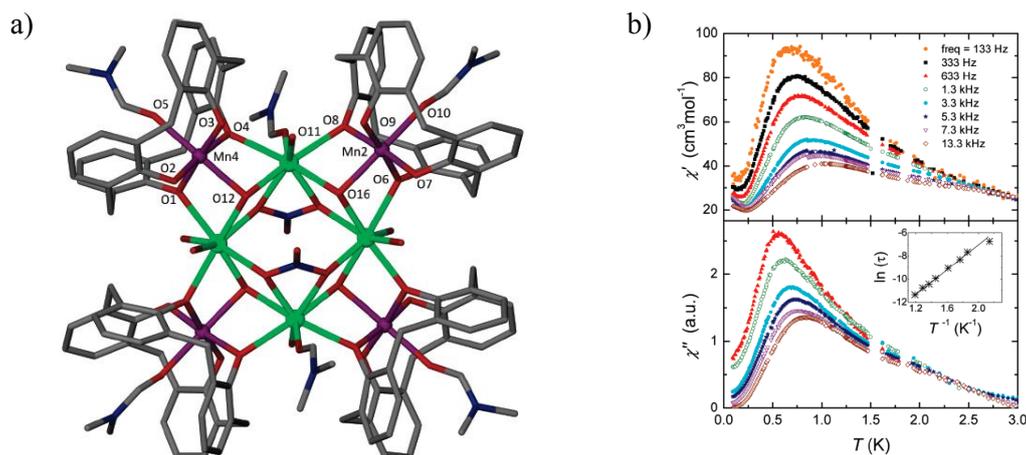


Figure 205 : a) Cluster $[Mn^{III}_4Gd^{III}_4]$ obtenu par le groupe de *S. Dalgarno*² ;
 b) Comportement de molécule-aimant pour le complexe $[Mn^{III}_4Dy^{III}_4]$

Bien d'autres exemples d'architectures existent, et se basent sur l'utilisation de différentes familles de ligands. A l'aide de carboxylates *C. Milios* a par exemple obtenu des cages de type $[Co_6Ln]^{4-}$. L'utilisation de triazoles a permis la formation d'un métallacycle de cobalt $[Co_{16}]$ par *M.-L. Tong*⁵. Le groupe de *M. Murrie* utilise des ligands ditopiques, stratégie qui a permis d'obtenir la structure $[Mn_{18}Cu_6]^{6-}$ formée de la superposition de couches atomiques : $\{Mn^{III}_{12}\} \subset \{Mn^{II}_6\} \subset \{Cu^{II}_6\}$ (Figure 206).

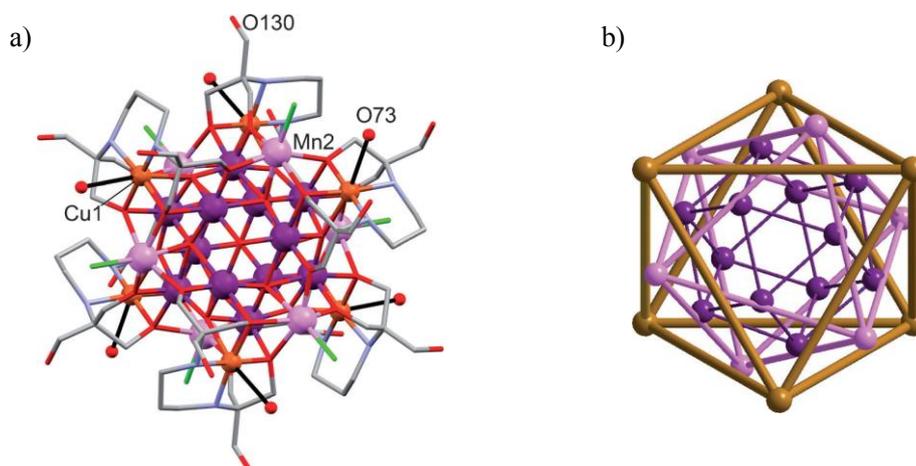


Figure 206 : a) Structure $[Mn_{18}Cu_6]$ obtenue par le groupe de *M. Murrie*⁶ ;
 b) Arrangement des couches d'ions Mn^{III} (violet foncé), Mn^{II} (violet clair) et Cu^{II} (marron)

En ce qui concerne les propriétés photomagnétiques, beaucoup d'efforts ont été engagés pour la synthèse de clusters formés à partir du couple Fe-Co. En particulier, les groupes de *S. Holmes* et *H. Oshio* ont synthétisé des architectures à partir de ces ions dans le but de modéliser et de rationaliser le comportement photomagnétique observé dans les analogues du Bleu de Prusse. Ainsi, diverses architectures carrées⁷ ont été obtenues, mais également un cube $[Fe_4Co_4]^{8-}$ qui présente une transition de spin photo- et thermo-induite (Figure 207).

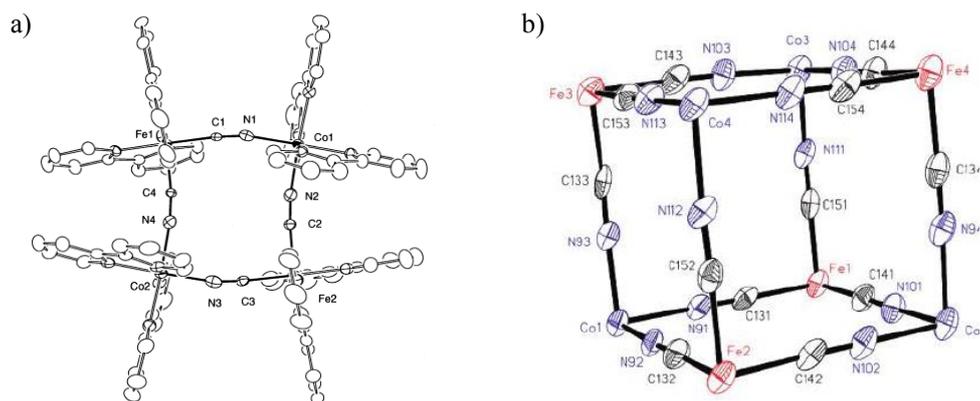


Figure 207 : Structures photomagnétiques obtenues par le groupe de H. Oshio
 a) carré [Fe₂Co₂] et b) cube [Fe₄Co₄]

En variant les précurseurs, d'autres types d'architectures sont accessibles, comme la synthèse de l'assemblage [Fe₈Co₆]⁹ (Figure 208) qui présente également une transition de spin photo- et thermo-induite. Le même groupe a synthétisé l'analogue [Fe₈Ni₆] qui se comporte comme une molécule-aimant.

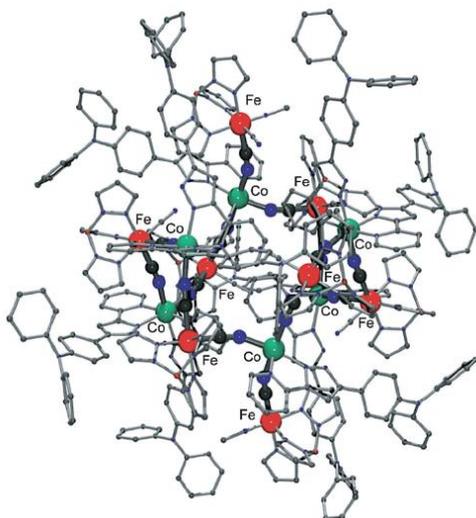


Figure 208 : Structure [Fe₈Co₈] obtenue par le groupe de H. Oshio⁹

L'utilisation de précurseurs octacyanométallates (de Mo, W ou Nb) a également prouvé son efficacité dans la synthèse d'édifices moléculaires de haute nucléarité. Les huit ligands cyanures disponibles autour du métal permettent d'envisager des architectures différentes de celles comprenant des hexacyanométallates. De plus, les couples Mo^{IV}-Cu^{II}, W^{IV}-Cu^{II} ou encore W^V-Co^{II}_{HS} permettent de viser des propriétés photomagnétiques.



Mais la géométrie du métal cyané étant de fait moins figée, variant entre le dodécaèdre, l'antiprisme, ou des géométries mixtes, il peut être difficile de prévoir des architectures spécifiques. Néanmoins, différents exemples prouvent la faisabilité de la démarche, comme le composé [W₂Co₆] obtenu par l'équipe de J.-P. Sutter¹⁰.

De très jolis résultats ont également été obtenus par le groupe de X.-Z. You et Y. Song. En particulier, deux cages [W^V₆Co^{II}₉] et [Mo^V₆Co^{II}₉]¹¹ ont été synthétisées et montrent un comportement

de molécule-aimant. Par la suite, l'utilisation d'une triamine cyclique comme ligand bloquant sur un précurseur de cuivre a permis d'obtenir le cluster $[W_7Cu_{13}]^{12}$ (Figure 209). Ce composé à valence mixte W^{IV}/W^V possède une structure générale de forme diamant observée pour la première fois.

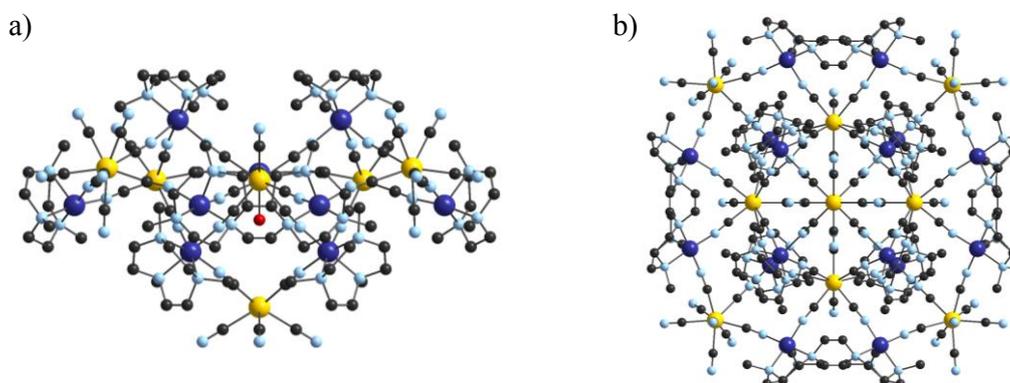


Figure 209 : Cluster $W_7Cu_{13}-Me_3tacn$: a) Vue selon l'axe b et b) Vue selon l'axe c (travaux de You et Song¹²)

Enfin, un composé hétéro-tri-métallique $[Fe^II_6Co^II_3W^V_6]$ a été synthétisé par le groupe de B. Sieklucka¹³ (Figure 210).

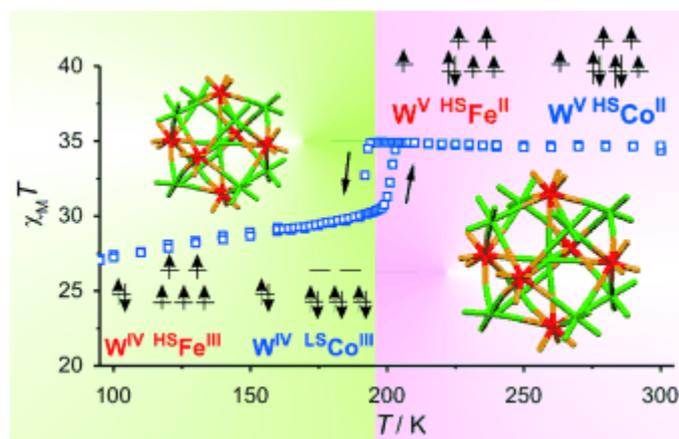
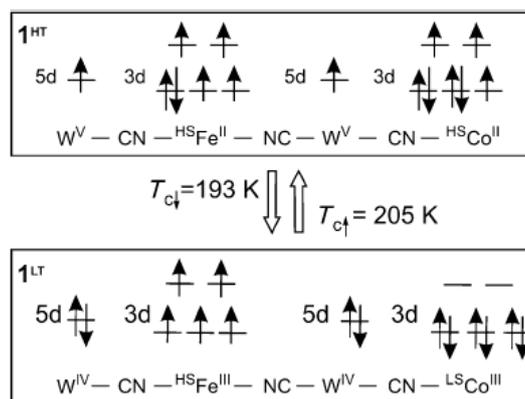


Figure 210 : Cluster hétéro-tri-métallique photomagnétique $[Fe_6Co_3W_6]$ (travaux de B. Sieklucka¹³)

Ce complexe est composé de six ions W^V formant un octaèdre dont chaque sommet est ponté par 6 atomes de Fe^{II} et 2 atomes de Co^{II} , et qui possède un atome de Co^{II} supplémentaire en son centre. L'étude des propriétés magnétiques du composé révèle une transition de spin thermo-induite avec une ouverture de cycle entre 190 K et 210 K. Cette hystérèse est le résultat de deux transferts électroniques simultanés, qui font intervenir les deux couples Fe-W et Co-W, couplés à une transition de spin (Figure 211).


 Figure 211 : Transferts électroniques simultanés et transition de spin dans le cluster $[Fe_6Co_3W_6]$

2. Stratégie de synthèse et formation de complexes précurseurs

Au laboratoire, la famille de composés de type $[MoCu_x]$ (cf Chapitre B-I) a été obtenue suivant une stratégie de synthèse qui consiste à utiliser des complexes de Cu^{II} ayant des ligands bloquants ne laissant qu'une position réactive disponible. Cette stratégie a permis de s'assurer l'obtention d'architectures discrètes, et qui ont donc toujours une symétrie radiale. Pour envisager de nouvelles architectures, l'idée développée dans ce chapitre est d'utiliser cette fois-ci des ligands laissant non plus une mais plusieurs positions réactives disponibles. Ainsi, de nouvelles architectures et géométries devraient être accessibles. L'intérêt de ce nouvel axe de synthèse est aussi de pouvoir synthétiser de nouvelles briques bimétalliques qui pourront servir de précurseur à des entités hétéro-tri-métalliques, tout en gardant la propriété de photo-commutation.

La suite du chapitre se focalise sur l'utilisation de deux ligands pour la synthèse de nouveaux complexes précurseurs de cuivre. Les ligands ciblés sont deux triamines cycliques : le ligand *tacn* (1,4,7-triazacyclononane) et le *Me₃tacn* (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane) (Figure 212).


 Figure 212 : Triamines cycliques utilisées comme ligands bloquants : a) *tacn* ; b) *Me₃tacn*

Les exemples du paragraphe précédent montrent que ce type de ligands a déjà été utilisé pour obtenir des assemblages discrets de haute nucléarité comme des cubes ou une architecture diamant. Lorsque l'ion Cu^{II} est complexé à ces triamines cycliques il adopte généralement une géométrie pyramide à base carrée, ou plus rarement octaèdre distordu dans un environnement hexacoordonné. Trois des positions de coordination sont ainsi bloquées par le ligand, laissant deux positions occupées par des molécules de solvant et donc potentiellement réactives. Contrairement aux complexes de cuivre utilisés jusqu'à présent, ces nouveaux complexes précurseurs gardent ainsi plusieurs positions potentiellement réactives et devraient permettre l'obtention de nouveaux assemblages.

Synthèse du ligand tacn

Le ligand *Me₃tacn* est obtenu commercialement, mais son homologue *tacn* est synthétisé au laboratoire, d'après le schéma réactionnel suivant.

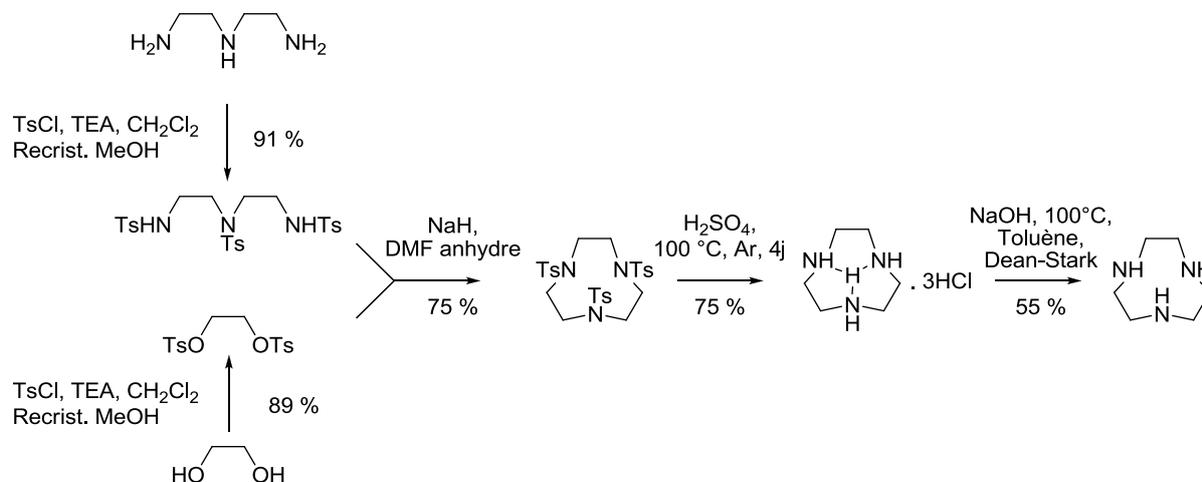


Schéma 3 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand tacn (1,4,7-triazacyclononane)

La synthèse de ce ligand est décrite dans la littérature^{14,15}. La première étape consiste à tosyler les deux précurseurs *éthylène glycol* et *diéthylène triamine*. La cyclisation est ensuite réalisée en conditions anhydres par ajout de NaH à chaud. Le cycle est déprotégé par hydrolyse acide à chaud sous atmosphère inerte. Une dernière étape consiste à déprotoner la triamine cyclique pour obtenir le ligand sous forme d'huile. La synthèse est délicate mais les rendements obtenus sont corrects et permettent d'obtenir le ligand à l'échelle du gramme.

II. Complexe [Mo₃Cu₄-Me₃tacn]⁴⁺

Le premier ligand qui a été testé est le *Me₃tacn*. Le complexe précurseur [Cu-Me₃tacn]²⁺ est formé in situ, puis additionné au précurseur de molybdène pour former une première architecture **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**. La synthèse du composé ainsi que ses caractérisations magnétiques et photomagnétiques sont présentées ici.

1. Synthèse du complexe

Le complexe précurseur [Cu^{II}-Me₃tacn](ClO₄)₂ est obtenu sans être isolé par addition de 4 équivalents de ligand *Me₃tacn* sur un sel de cuivre [Cu(ClO₄)₂].6H₂O (4 éq.) dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. La solution devenue bleu foncé est agitée quelques minutes avant addition d'un équivalent du complexe de molybdène K₄[Mo(CN)₈].2H₂O dissous dans 5 mL du même solvant. La solution est laissée en évaporation lente à l'abri de la lumière et des cristaux (baguettes violettes) sont obtenus quelques jours plus tard (rendement 40 %). Il est à noter que la même synthèse peut être réalisée à partir de divers sels de cuivre (nitrate, chlorure). L'analyse élémentaire du complexe sera discutée en parallèle de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal.

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ est détaillé ci-dessous (Figure 213). Dans la région des cyanures deux bandes de vibration sont visibles. Celle à plus bas nombre d'onde (2123 cm^{-1}) est attribuée aux ligands cyanures terminaux par comparaison avec le précurseur de molybdène, alors que la bande à 2153 cm^{-1} peut être attribuée aux cyanures pontants.

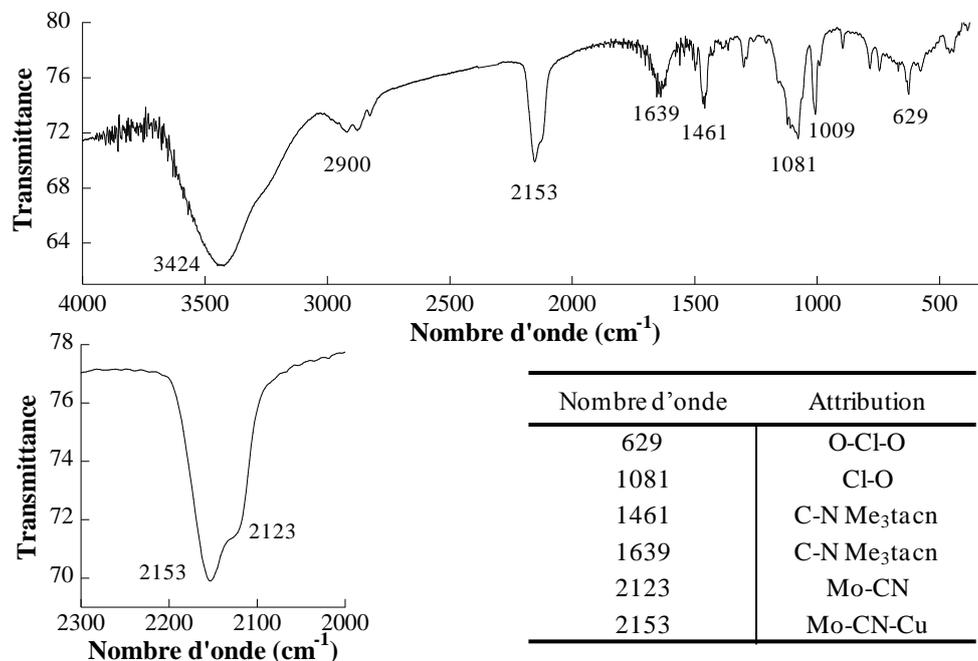


Figure 213 : Spectre Infra-Rouge du composé $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$

La présence du ligand Me_3tacn est visible par les bandes situées à 1639 cm^{-1} et 1461 cm^{-1} et correspond aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-N}}$. Une large bande de vibration est également visible à 1081 cm^{-1} , attribuée à la présence d'anions perchlorate.

3. Structure cristallographique

Le composé a été obtenu sous forme de cristaux de qualité suffisante pour permettre la résolution de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 53).

| $[(\text{Mo}(\text{CN})_7)_3\{(\mu\text{-CN})\text{CuC}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\}_4]$ | |
|--|-----------------|
| Masse molaire (g/mol) | 2493.38 |
| Système cristallin | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | $Pn\ n\ m$ (58) |
| a (Å) | 33.5532(15) |
| b (Å) | 16.9349(7) |
| c (Å) | 27.2581(11) |
| $\alpha = \beta = \gamma$ (°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 15488.60(113) |
| Nb réflexions | 111283 |
| θ_{max} | 28.70 |
| R_{int} | 0.0518 |
| R1 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.1425 |
| wR2 [$F^2 > 2s(F^2)$] | 0.3031 |

Tableau 53 : Principales données cristallographiques pour le composé $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$

Le composé cristallise dans le système orthorhombique $Pn\ n\ m$ (58). Le complexe est formé de trois atomes de molybdène reliés à quatre complexes de cuivre par des ponts cyanures. La structure forme un hexagone composé alternativement de trois ions molybdène et trois ions cuivre, au milieu duquel se trouve un complexe de cuivre supplémentaire. Chaque molybdène est donc relié à trois atomes de cuivre (deux situés en périphérie et le cuivre central). Le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ possède un plan miroir qui coupe la molécule en deux selon l'axe Mo2-Cu2-Cu3. Il y a ainsi deux atomes de molybdène et trois atomes de cuivre cristallographiquement différents. La structure $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ est chargée négativement. La charge est compensée par des complexes $[\text{Cu-Me}_3\text{tacn}]^{2+}$ résiduels dont l'analyse est détaillée plus loin.

La structure du complexe est représentée sur la Figure 214.

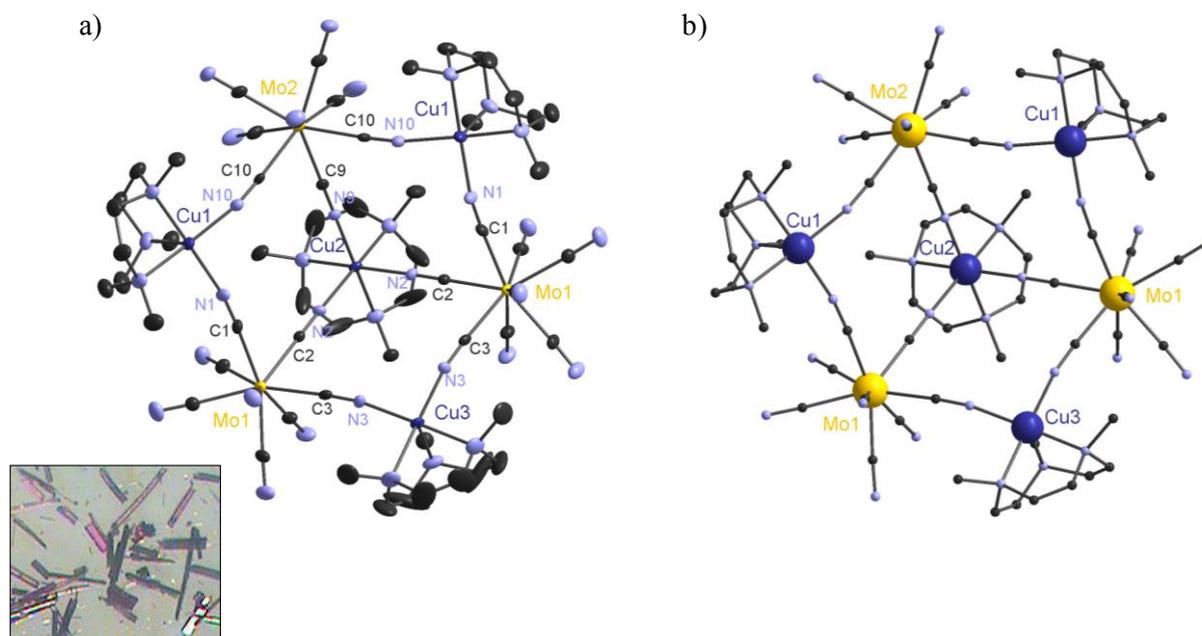


Figure 214 : Représentation du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$
 a) Probabilité d'ellipsoïdes 30 % ; b) Modèle standard

Les ions molybdène adoptent une géométrie mixte entre l'antiprisme à base carré (APBC-8) et le dodécaèdre (DD-8), établie à l'aide du logiciel SHAPE (Tableau 54).

| $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ | (APBC-8) D_{4d} | (DD-8) D_{2D} |
|--|-------------------|-----------------|
| Mo1 | 0.32057 | 1.84374 |
| Mo2 | 0.40650 | 2.09128 |

Tableau 54 : Analyse du polyèdre de coordination des atomes de molybdène du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{Me}_3\text{tacn}$

L'analyse du polyèdre de coordination des ions molybdène montre que les deux ions ont des environnements équivalents. Les distances Mo-C sont comprises entre 2.138 Å et 2.177 Å, et les angles M-C≡N sont proches de la linéarité, variant entre 176.4° et 178.2°.

Les deux ions Cu^{II} formant l'hexagone (Cu1 et Cu3) ont des environnements très similaires. Ces ions sont pentacoordonnés et adoptent une géométrie pyramide à base carrée, la base ayant des angles variant entre 89.8° et 90.9°. Trois liaisons sont formées avec la triamine, avec des longueurs de liaisons Cu1-N et Cu3-N comprises entre 2.05 Å et 2.18 Å. Les deux autres liaisons sont formées avec le ligand cyanure, et les longueurs de liaisons Cu-N(≡C) varient entre 1.96 Å et 1.98 Å, plus courtes que celles formées avec la triamine. Pour ces deux ions Cu1 et Cu3 le pont cyanure est plus coudé que du côté de l'atome de molybdène, avec des valeurs comprises entre 167.82° et 168.93° pour les angles C≡N-Cu1 et C≡N-Cu3.

Le dernier complexe de cuivre est coordonné à trois atomes de molybdène. Cet ion cuivre montre des angles correspondant au pont cyanure C≡N-Cu2 plus linéaire (173.11-177.55°). L'atome Cu2 a un environnement hexacoordonné avec une géométrie octaédrique légèrement distordue. L'ion Cu2 forme trois liaisons avec la triamine, avec des distances Cu2-N du même ordre de grandeur que pour les autres atomes de cuivre, variant entre 2.12 Å et 2.19 Å. Les trois autres liaisons sont formées avec les ligands cyanures et montrent des distances Cu2-N(≡C) sensiblement plus longues que pour les autres atomes de cuivre, avec des valeurs comprises entre 2.04 Å et 2.12 Å.

Les angles correspondant au cycle formé des trois ions molybdène et de trois ions cuivre sont différents suivant la nature de l'ion : les angles C-Mo-C valent en moyenne 106.41° alors que les angles N-Cu-N sont proches de 91.02°.

Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 55.

| Mo₃Cu₄-Me₃tacn | | | |
|--|-------------------------|---|--|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo1-C | 2.1381(78)-2.1735(98) | Mo1-C-N (pontants) | 176.366(652)-176.690(671) |
| Mo2-C | 2.1463(133)-2.1766(102) | Mo1-C-N (libres) | 177.452(754)-178.190(634) |
| C-N libres | 1.1322(144)-1.1550(128) | Mo2-C-N (pontants) | 176.663(700)-177.172(839) |
| C-N pontants | 1.1362(97)-1.1565(133) | Mo2-C-N (libres) | 177.608(923)-177.750(788) |
| Cu1-N (CN pontants) | 1.9600(69)-1.982(8) | C-N-Cu1 | 167.818(658)-168.528(728) |
| Cu2-N (CN pontants) | 2.0381(95)-2.1180(62) | C-N-Cu2 | 173.117(593)-177.553(858) |
| Cu3-N (CN pontants) | 1.9655(62) | C-N-Cu3 | 168.929(600) |
| Cu1-N (ligand) | 2.0512(69)-2.1818(77) | N-Cu-N (cycle Mo ₃ Cu ₃) | 90.932(246)-91.105(306) |
| Cu2-N (ligand) | 2.1205(101)-2.1911(80) | C-Mo-C (cycle Mo ₃ Cu ₃) | 105.942(288)-106.873(298) |
| Cu3-N (ligand) | 2.0587(97)-2.1670(134) | C1-Mo1-C2, C3-Mo1-C2, C10-Mo2-C9 | 73.384(187), 74.107(297), 73.457(181) |
| Mo1---Cu1 | 5.2080(12) | | |
| Mo1---Cu2 | 5.4080(9) | | |
| Mo1---Cu3 | 5.2291(10) | | |
| Mo2---Cu1 | 5.2366(12) | | |
| Mo2---Cu2 | 5.3531(14) | | |
| Mo1---Mo2 | 8.5332(100) | | |
| Cu1---Cu2 | 6.7247(13) | | |
| Cu1---Cu3 | 8.9395(15) | | |
| Cu2---Cu3 | 6.7770(16) | | |

Tableau 55 : Principales distances interatomiques et angles pour le composé **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**

Dans le cristal, les complexes **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** sont bien séparés les uns des autres. La plus courte distance intermoléculaire relevée est observée entre un ion Cu^{II} et un ion Mo^{IV} et vaut 7.6202 Å. Le complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** a une forme globale s'apparentant à un bol, l'atome Cu2 étant nettement désaxé par rapport au cycle hexagonal Mo1Cu1Mo2Cu3. Cette forme particulière impose un arrangement singulier dans le cristal. Les « bols » s'orientent linéairement dans un arrangement tête à queue selon l'axe c. Les chaînes de molécules adjacentes sont décalées les unes par rapport aux autres de manière à former de grandes cavités (Figure 215).

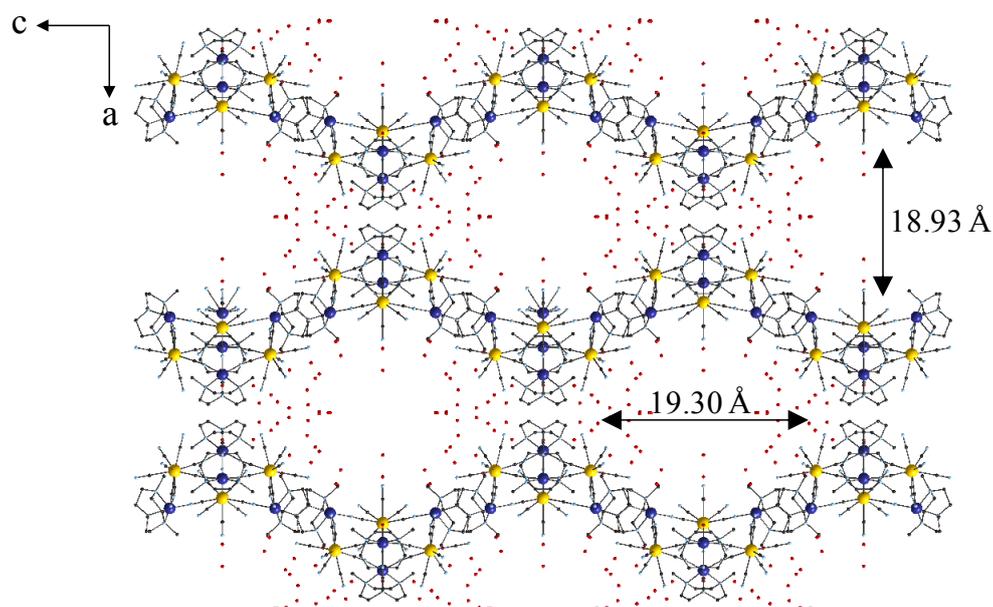


Figure 215 : Arrangement du complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** dans le cristal : formation de cavités

Les cavités ont une taille d'environ 19.3 Å de long sur 18.9 Å de large. De nombreuses molécules d'eau sont visibles aux abords des complexes **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**. Au vu de la grande taille des cavités formées il semble raisonnable de penser que de nombreuses molécules de solvant supplémentaires sont présentes, même si celles-ci ne sont pas visibles sur la structure cristallographique.

D'autre part, la taille des cavités est suffisamment importante pour permettre l'encapsulation de complexes de cuivre [Cu-Me₃tacn]²⁺. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de mettre clairement en évidence ces complexes de cuivre résiduels, qui ne sont probablement pas placés régulièrement au sein des cavités. Cependant, le positionnement spécifique de certaines densités atomiques montre indéniablement la présence de ces complexes, situés au milieu de chaque « bols » **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**, à la verticale de l'atome Cu2. Le ligand *Me₃tacn* présente également un important désordre.

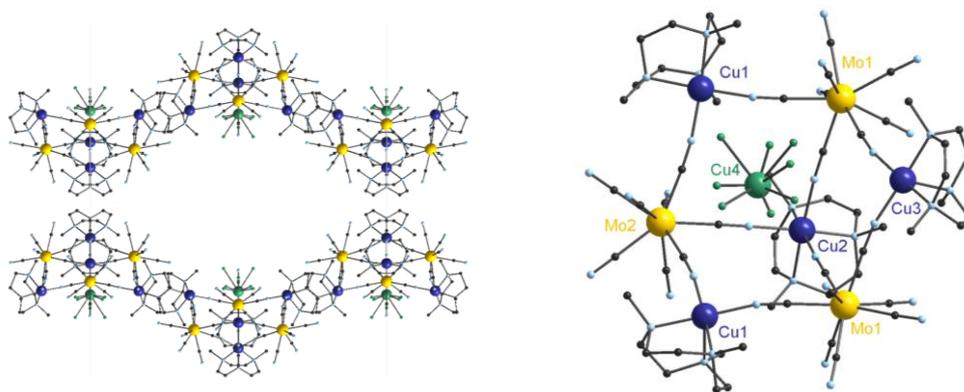


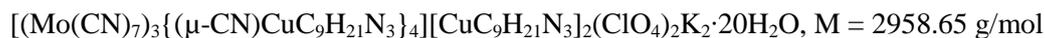
Figure 216 : Présence de complexes de cuivre résiduels dans les cavités du composé **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** (les atomes de cuivre supplémentaires sont en vert et le ligand a été omis par clarté)

La présence des complexes de cuivre résiduels est également révélée par l'analyse élémentaire du composé. Le tableau suivant montre ainsi une quantité d'ions Cu^{II} supérieure à celle attendue pour le complexe [Mo₃Cu₄] :

| [(Mo(CN) ₇) ₃ {(μ-CN)CuC ₉ H ₂₁ N ₃ } ₄][CuC ₉ H ₂₁ N ₃] ₂ (ClO ₄) ₂ K ₂ ·20H ₂ O | | | | | | |
|---|------|-------|-------|-------|------|------|
| | % Mo | % Cu | % C | % N | % H | % Cl |
| Théorique | 9.39 | 12.44 | 30.94 | 19.74 | 5.09 | 3.47 |
| Expérimental | 8.54 | 13.52 | 32.92 | 19.50 | 5.44 | 4.25 |

Tableau 56 : Analyses élémentaires pour le composé **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**

L'analyse élémentaire révèle également une quantité importante d'ions chlorure, traduisant la présence d'anions perchlorate (en accord avec le spectre Infra-Rouge du composé). L'ensemble de ces informations permet de proposer une formule du complexe, composée d'une unité Mo₃Cu₄, de deux complexes de cuivre résiduels et de deux molécules KClO₄ :



C'est cette formule qui sera utilisée par la suite pour les calculs lors de l'analyse des propriétés magnétiques.

4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques

a) Mesures SQUID

Dans un premier temps, le comportement magnétique du complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** a été étudié par magnétométrie SQUID (Figure 217).

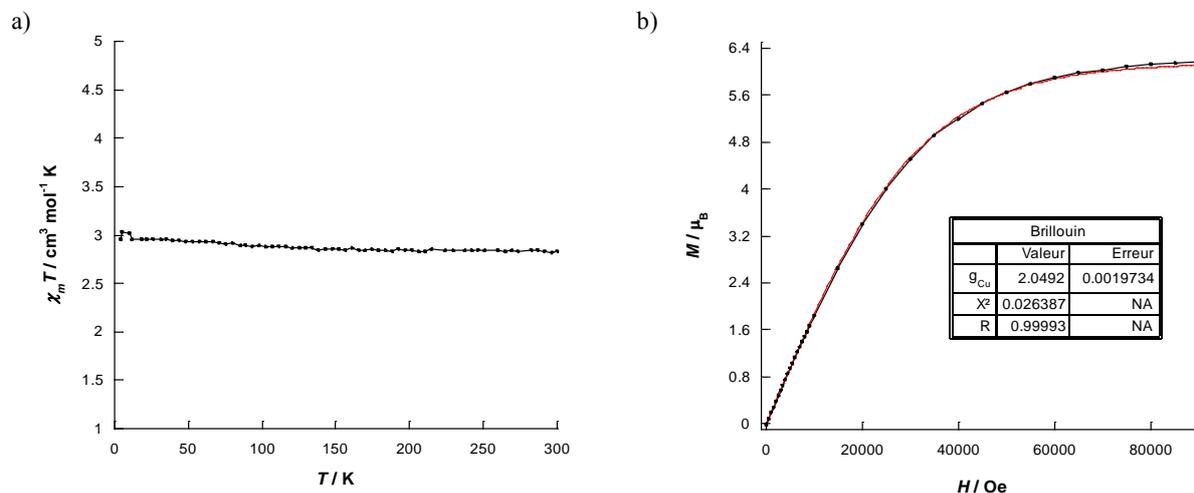


Figure 217 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**
 b) Courbe de première aimantation à 2.2 K

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K - 2 K sous un champ de 1000 Oe. L'allure de la courbe est relativement constante sur l'intervalle considéré. La valeur obtenue à haute température est de $2.83 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur attendue de $2.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour six ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.05$) isolés, l'ion Mo^{IV} étant diamagnétique :

$$\chi_m T = 6 \frac{N\beta^2}{3k} [g_{\text{Cu}}^2 S_{\text{Cu}}(S_{\text{Cu}}+1)]$$

Une légère augmentation du produit $\chi_m T$ est observable à basse température, avec une valeur maximale relevée de $3.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $6.15 \mu_B$ à 90 kOe. La courbe a pu être simulée efficacement par une fonction de Brillouin en considérant les six ions Cu^{II} , et donne accès à une valeur de $g_{\text{Cu}} = 2.05$.

Des mesures photomagnétiques ont ensuite été effectuées sur le complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn**. L'expérience consiste à réaliser un film comportant 1.6 mg de composé, fixé à environ 2 cm d'une fibre laser rattachée à la cane de transfert du SQUID. Le complexe est ensuite irradié sous lumière bleue ($\lambda = 405 \text{ nm}$, Figure 219).

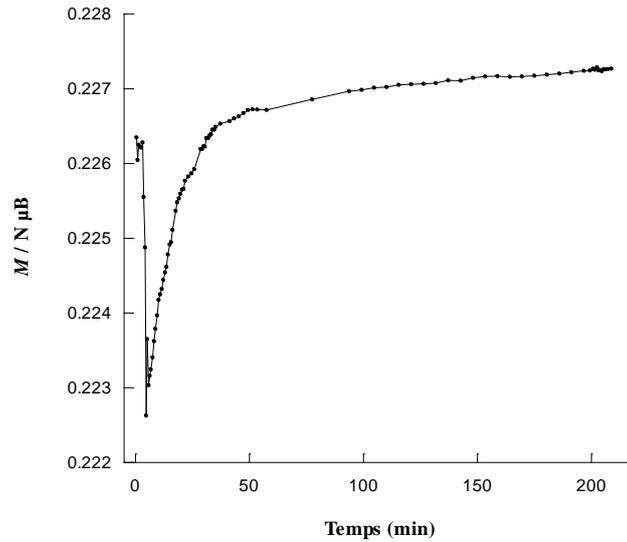


Figure 218 : Aimantation en fonction du temps d'irradiation pour le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{Me}_3\text{tacn}$ à 18 K

L'irradiation du composé sous lumière bleue provoque une augmentation rapide de son aimantation (Figure 219). Pendant les 40 premières minutes d'irradiation l'aimantation croît très brusquement, puis une rupture de pente intervient et l'aimantation ralentit pour atteindre une valeur proche de la saturation après environ 3 h10 d'irradiation. La forte décroissance d'aimantation initiale (à $t = 0$) est probablement due à un échauffement local de l'échantillon lors de l'allumage du laser. Lorsque l'irradiation lumineuse est stoppée (à $t = 200$ min) la valeur de l'aimantation reste constante, traduisant l'existence d'un état métastable de longue durée de vie.

L'évolution des courbes de première aimantation et du produit $\chi_m T$ est présentée sur la Figure 219 :

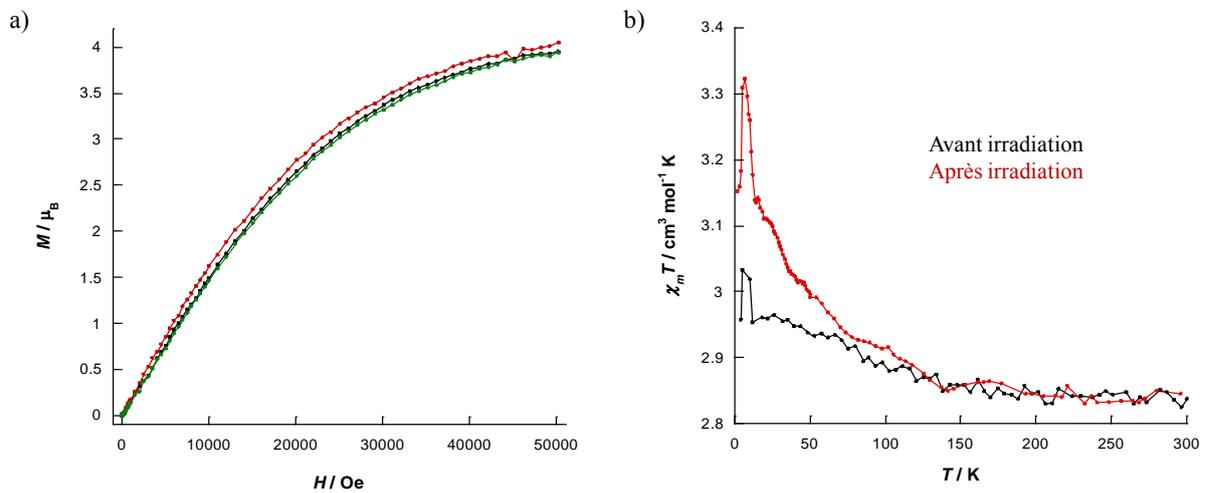


Figure 219 : a) Evolution sous irradiation des courbes de première aimantation à 2 K
b) Evolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{Me}_3\text{tacn}$

L'évolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation (Figure 219b) montre des courbes non superposables, et le produit $\chi_m T$ enregistré après irradiation présente une déviation positive à la loi de Curie. Ce comportement peut être attribué au couplage ferromagnétique entre les ions Mo^V ($4d^1$, $S = 1/2$) et Cu^{II} ($3d^9$, $S = 1/2$) résultant d'un transfert électronique photo-induit. La relaxation du phénomène semble intervenir graduellement et les valeurs relevées rejoignent celles obtenues avant irradiation pour une température de l'ordre de 90 K.

La courbe de première aimantation enregistrée à 2 K après irradiation montre une très faible augmentation. Celle-ci est réversible, comme le montre la superposition des courbes enregistrées avant irradiation et après relaxation thermique, ce qui prouve également qu'il n'y a pas de dégradation du système. Afin d'obtenir plus d'information sur la nature de l'état métastable du composé, des expériences de spectroscopie RPE ont été réalisées.

b) Spectroscopie RPE

Le complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** a ensuite été étudié par spectroscopie RPE en bande X (9.35 GHz). Des cristaux du complexe sont placés dans un tube puis éclairés directement (sans fibre) par un laser (lumière bleue, $\lambda = 488$ nm). Les résultats sont présentés sur la Figure 220.

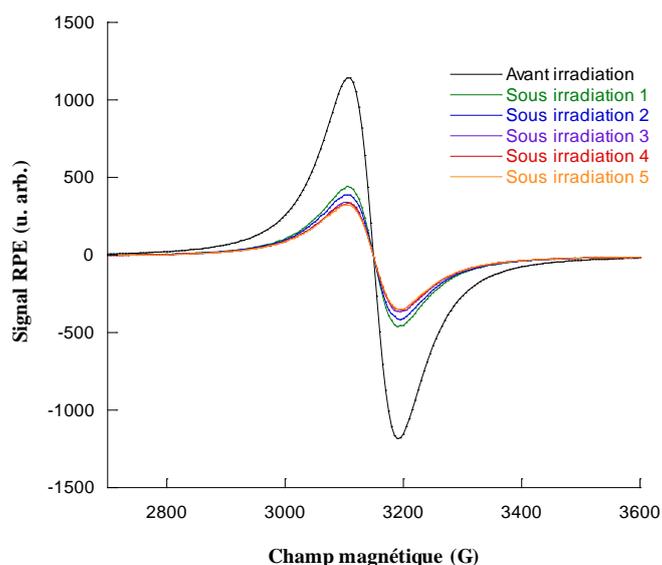


Figure 220 : Evolution du spectre RPE du complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** sous irradiation lumineuse (488 nm) à 4K

Le spectre RPE du complexe est tout d'abord réalisé à 4 K avant irradiation (Figure 220, courbe noire). Le spectre montre une large raie principale attribuée aux ions Cu^{II}, centrée en $B_{rés} = 3149$ Oe et correspondant à une valeur de $g_{iso} = 2.13$. Les cristaux sont ensuite irradiés sous lumière bleue ($\lambda = 488$ nm). Dès l'allumage du laser le premier spectre enregistré montre une diminution brutale du signal, caractéristique d'une interaction des ions Cu^{II}. Après environ 10 min d'irradiation lumineuse le signal se stabilise, traduisant le fait qu'approximativement 28 % du signal des ions Cu^{II} ne réagisse pas à l'excitation lumineuse. Ce comportement peut être attendu compte tenu du fait que le complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** cristallise en présence de deux complexes résiduels de [Cu-Me₃tacn]²⁺ non couplés. D'après l'analyse élémentaire et les courbes de magnétométrie SQUID, la proportion d'ions Cu^{II} non couplés sur ceux couplés est proche de 2/6, ce qui correspond au nombre d'ions cuivre résiduels par rapport à ceux formant le complexe. Cette proportion correspond approximativement à celle du signal résiduel observé en RPE, ce qui laisse penser que l'ensemble des ions Cu^{II} du complexe **Mo₃Cu₄-Me₃tacn** sont couplés sous irradiation lumineuse.

Le spectre RPE suivant montre l'évolution du système après irradiation (Figure 221).

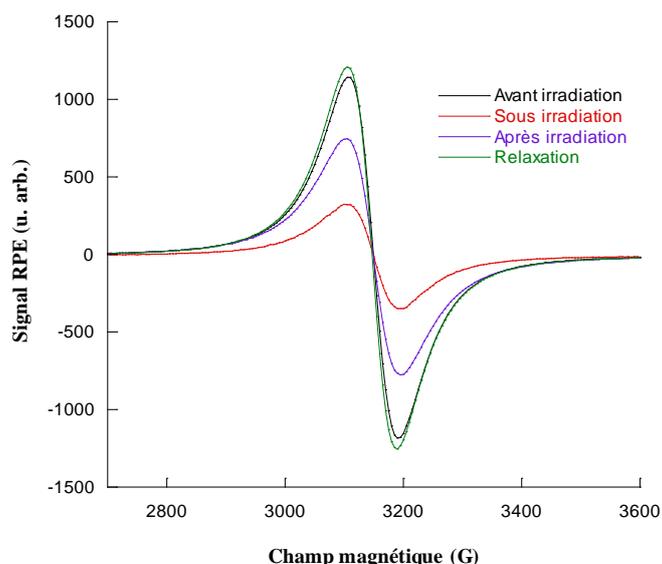


Figure 221 : Spectre RPE du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ sous irradiation

Les courbes noire et rouge montrent respectivement le signal des ions Cu^{II} avant et après 10 min d'irradiation. Lorsque la lumière bleue est coupée le signal réaugmente pour atteindre une valeur intermédiaire à celle des deux spectres avant et après irradiation, correspondant à environ 65 % du signal de départ. Ce retour à mi-signal traduit donc une relaxation partielle du système, et ce signal ne semble pas se modifier au cours du temps. La température est ensuite remontée jusqu'à 270 K, puis redescendue à 4 K. Le nouveau spectre enregistré (courbe verte) est superposable à celui avant irradiation lumineuse, et traduit donc une relaxation totale du système après retour à l'ambiante.

Proposition de mécanisme

Au vu des propriétés photomagnétiques observées et à l'aide des conclusions obtenues dans le Chapitre B-II pour le composé modèle $\text{MoZn}_2\text{-tren}$, une proposition de mécanisme du comportement photo-induit dans le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ peut être avancée. Le complexe comporte deux atomes de molybdène cristallographiquement différents, mais l'analyse de leur polyèdre de coordination montre des environnements locaux semblables. L'effet de l'irradiation lumineuse sera donc supposée équivalent pour les trois ions molybdène.

- La spectroscopie RPE montre que tous les ions Cu^{II} du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ sont couplés dès le début de l'irradiation lumineuse. Il y a donc probablement existence d'un état métastable faisant intervenir une transition de spin centrée sur les ions molybdène du complexe.
- Lorsque l'irradiation lumineuse est coupée, une partie du système relaxe. Cependant, il faut atteindre une température d'environ 90 K pour que le système retrouve son état initial. Cette température est supérieure à celle traditionnellement observée pour des systèmes MoCu_x où seule la transition de spin est observée. Il est donc fortement probable qu'un transfert électronique ait lieu entre les ions molybdène et cuivre.
- Néanmoins, le transfert électronique ne concerne vraisemblablement d'un seul couple Mo-Cu, comme en atteste le peu de différence entre les courbes de première aimantation effectuées avant et après irradiation.

Les remarques précédentes suggèrent que le système puisse dans un premier temps accéder à un état photo-induit amenant une transition de spin centrée sur les ions molybdène, engendrant un état où tous les centres magnétiques sont couplés (Schéma 4, (2)). Ensuite, l'hypothèse d'un transfert électronique d'un des centres molybdène permet d'expliquer l'existence d'un état métastable de longue durée de vie qui perdure jusqu'à 90 K (Schéma 4, (3)), avant la relaxation du système (Schéma 4, (1)).

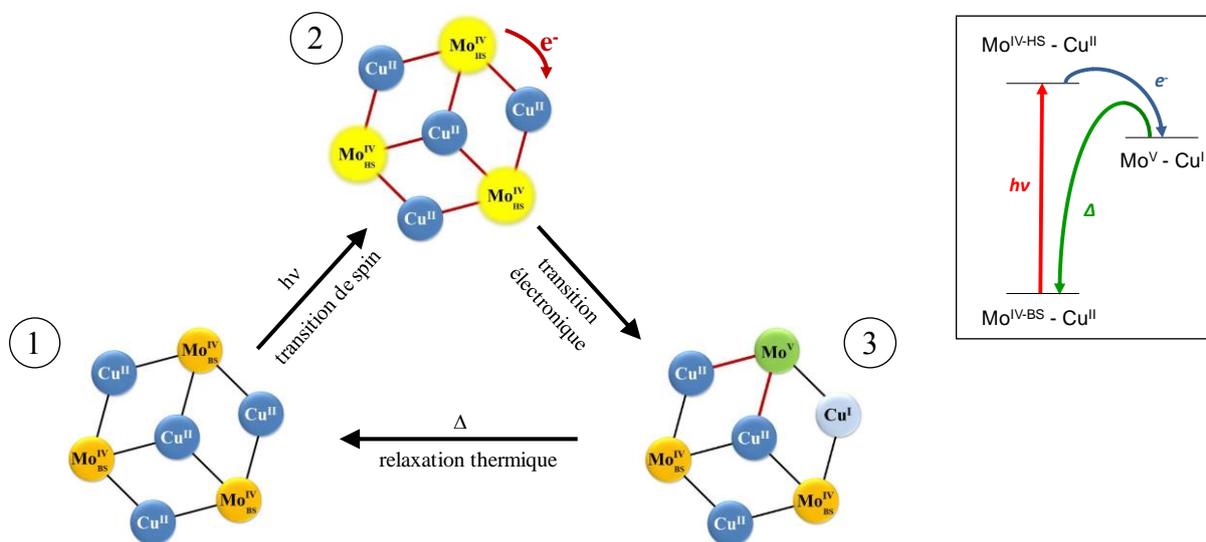


Schéma 4 : Proposition d'états photo-induits dans le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{Me}_3\text{tacn}$ (les atomes couplés sont reliés en rouge)

L'absence de géométrie radiale dans le complexe rend difficile l'interprétation des propriétés photomagnétiques. Dans un complexe tel que le $\text{MoCu}_6\text{-tren}$, un seul transfert d'électron photo-induit provoque une réorganisation de spin spectaculaire, alors que pour le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ les variations d'aimantation attendues sont moins évidentes. De plus, les relaxations structurales autour des ions Cu^{II} sont sans doute plus difficiles compte tenu de la géométrie du ligand Me_3tacn autour du cuivre, ce qui peut expliquer l'observation de plus faibles températures de relaxation (90 K pour le $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ au lieu de 300 K pour le $\text{MoCu}_6\text{-tren}$). Afin de mieux comprendre les effets photo-induits au sein du complexe, des essais de synthèse du composé équivalent au zinc $\text{Mo}_3\text{Zn}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ ont été tentés, mais aucun résultat n'a été obtenu pour l'instant.

III. Complexe $[\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}]^{2+}$

L'utilisation du second ligand *tacn* (1,4,7-triazacyclononane) a permis de synthétiser un complexe comportant un nombre encore plus important de centres métalliques, le $[\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}](\text{ClO}_4)_2$. La synthèse de ce composé et ses caractérisations magnétiques et photomagnétiques sont détaillées ci-dessous.

1. Synthèse du complexe

La synthèse du composé est similaire à celle du complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$. Comme précédemment, le complexe précurseur $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-tacn}](\text{ClO}_4)_2$ est généré in situ par addition de 4 équivalents de ligand *tacn* sur un sel de cuivre $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 éq.) dans un mélange de solvants eau/acétonitrile. La solution devenue bleu foncé est agitée quelques minutes avant addition

d'un équivalent du complexe de molybdène $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ dissout dans 5 mL du même solvant. La solution est laissée en évaporation lente à l'abri de la lumière et des cristaux (losanges violets) sont obtenus quelques jours plus tard (rendement 15 %).

Les résultats des analyses élémentaires sont regroupés dans le Tableau 57 :

| [(Mo(CN) ₇) ₆ {(μ-CN)CuC ₆ H ₁₅ N ₃ } ₁₃](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | % Mo | % Cu | % C | % N | % H | % Cl |
| Théorique | 11.84 | 16.99 | 31.12 | 25.06 | 4.08 | 2.92 |
| Expérimental | 10.76 | 17.30 | 28.05 | 22.84 | 4.37 | 2.93 |

Tableau 57 : Analyses élémentaires du composé **Mo₆Cu₁₃-tacn**

2. Spectroscopie Infra-Rouge

Le spectre Infra-Rouge du complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn** est détaillé ci-dessous (Figure 222). Dans la région des cyanures deux bandes de vibration sont observées, d'égale intensité et situées à 2124 cm⁻¹ et 2152 cm⁻¹. De manière analogue au complexe précédent, la bande située à basse énergie peut être attribuée aux ligands cyanures terminaux, et celle aux plus hauts nombres d'onde aux cyanures pontants.

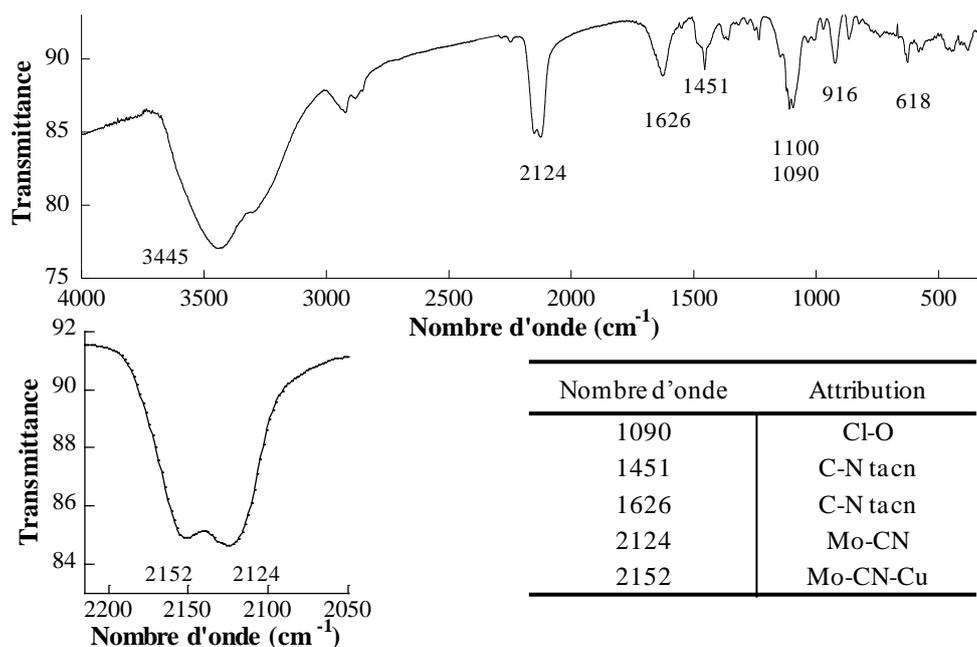


Figure 222 : Spectre Infra-Rouge du composé **Mo₆Cu₁₃-tacn**

La présence du ligand *tacn* est attestée par les bandes situées à 1626 cm⁻¹ et 1451 cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d'élongation ν_{CN} . La présence d'anions perchlorate se manifeste par une large bande de vibration à 1090 cm⁻¹.

3. Structure cristallographique

Les cristaux obtenus pour le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn** ont permis de déterminer la structure cristallographique du composé. Les principales données cristallographiques sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 58).

| [(Mo(CN) ₇) ₆ {(μ-CN)CuC ₆ H ₁₅ N ₃ } ₁₃](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O | |
|---|---------------|
| Masse molaire (g/mol) | 4547.137 |
| Système cristallin | Trigonal |
| Groupe d'espace | R-3 |
| a = b (Å) | 23.8041(13) |
| c (Å) | 40.6963(22) |
| α = β = γ (°) | 90 |
| Volume (Å ³) | 19970.51(253) |

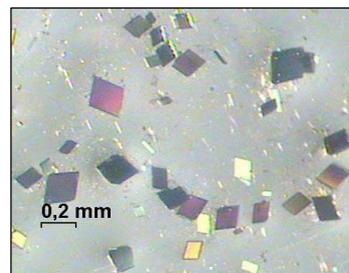


Tableau 58 : Principales données cristallographiques pour le composé **Mo₆Cu₁₃-tacn**

La résolution de la structure cristallographique du complexe n'est pas optimale et doit encore être travaillée ($R_{\text{factor}} > 10\%$). En particulier, des problèmes de symétrie persistent et ne permettent pour l'instant pas de discriminer les deux symétries triclinique ou rhomboédrique. La comparaison des deux symétries montre deux structures du complexe très similaires, la seule différence notable concerne l'atome de cuivre situé au centre de la structure et sera discutée plus loin. La description cristallographique qui suit est réalisée pour le groupe d'espace $R_{\bar{3}}$.

L'unité asymétrique est composée d'un complexe octacyanomolybdate, de deux complexes de cuivre différents et d'un troisième atome de cuivre situé sur l'axe C3 (en proportion 1/3). La structure est complétée par trois molécules d'eau, un atome de potassium et deux anions perchlorate. Le complexe est composé de six atomes de molybdène formant un octaèdre régulier dont les sommets sont connectés entre eux par douze complexes [Cu-tacn]²⁺ (Cu1 et Cu2) via des ponts cyanures. Un atome de cuivre supplémentaire (Cu3) est situé au centre de l'octaèdre, sans présence du ligand *tacn*. Cet atome montre un désordre dans lequel l'ion occupe six positions différentes. Lorsque la symétrie triclinique est considérée pour décrire la structure, l'atome Cu3 ne présente cette-fois que quatre positions équiprobables. Les deux types de désordre sont représentés sur la Figure 223 b.

Les autres structures cristallographiques du complexe présentées ci-dessous (Figure 223 a, c et d) montrent une position moyennée de l'atome Cu3, situé au centre du complexe :

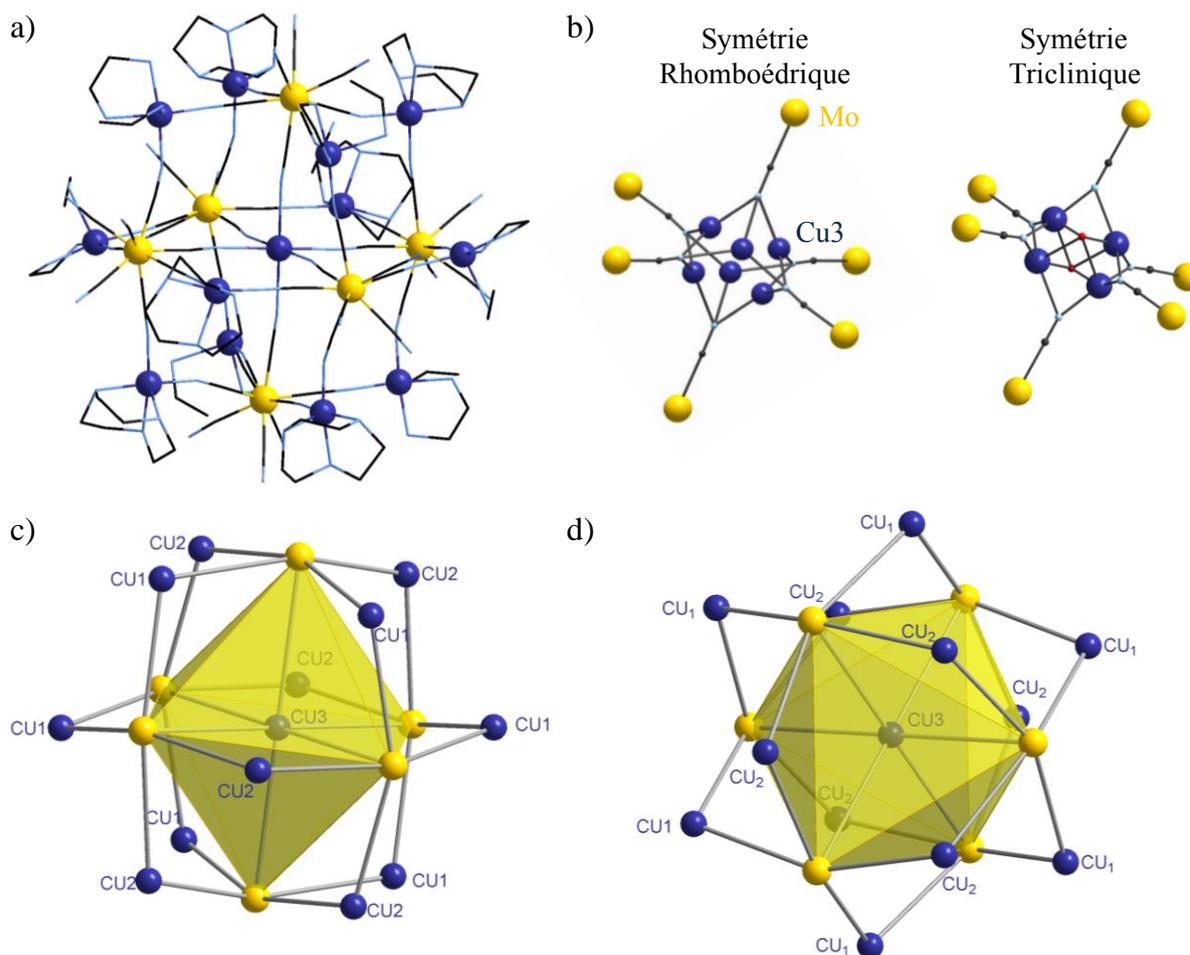


Figure 223 : a) Structure du complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$; b) Positions équivalentes de l'atome Cu_3 ; c) Représentation de l'octaèdre de molybdène ; d) Vue selon l'axe c)

Les ions molybdène sont tous équivalents et adoptent une géométrie mixte entre l'antiprisme à base carrée (APBC-8) et le dodécaèdre (DD-8) (Tableau 59).

| $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ | (APBC-8) D_{4d} | (DD-8) D_{2d} |
|--|-------------------|-----------------|
| Mo | 1.79748 | 0.36158 |

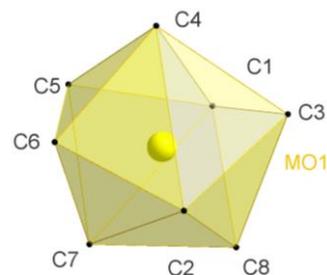


Tableau 59 : Analyse du polyèdre de coordination des atomes de molybdène (logiciel SHAPE)

Les atomes de molybdène ont des longueurs de liaison Mo-C comprises entre 2.1122(1) Å et 2.2150(1) Å. Les angles M-C≡N sont proches de la linéarité, avec des valeurs comprises entre 173.35° et 178.27°. Chaque atome de molybdène est relié par des ligands cyanures à quatre ions cuivre en plus de l'atome central.

Les deux ions Cu_1 et Cu_2 ont un environnement pentacoordonné. Le ligand *tacn* impose une géométrie pyramide à base carrée dont le sommet est légèrement désaxé. Les trois liaisons formées avec le ligand ont des longueurs comprises entre 2.0215 Å et 2.2786 Å, plus longues que celles

formées avec le ligand cyanure Cu-N(\equiv C) situées entre 1.9345 Å et 1.9760 Å. Encore une fois le pont cyanure est plus coudé du côté des ions cuivre, avec des angles reportés entre 159.91° et 172.64°. Les angles formés entre les ponts cyanures et les ions cuivre N-Cu-N ont des valeurs comprises entre 93.22° et 94.04°.

Le troisième ion cuivre est positionné au centre de la structure, et peut adopter plusieurs positions possibles. Cependant, les distances entre deux positions sont de l'ordre de 3 Å et ne permettent donc pas d'accommoder plus d'un seul atome. Le désordre prononcé ne permet pas d'obtenir un environnement local précis de l'atome Cu3, mais il est tout de même visible que cet ion ne possède pas de ligand *tacn*, et est seulement coordonné par trois atomes d'azote N3 provenant des ligands cyanures des ions molybdène. Les distances Cu3-N3 sont sensiblement plus longues que pour les deux précédents atomes de cuivre, situées entre 2.0112 Å et 2.1850 Å.

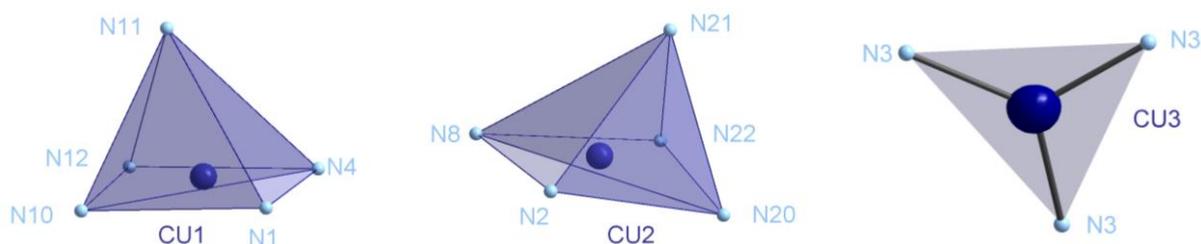


Figure 224 : Polyèdre de coordination des ions Cu1, Cu2 et Cu3

Les principales distances et angles du complexe sont regroupés dans le Tableau 60.

| Mo ₆ Cu ₁₃ -tacn | | | |
|--|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Mo-C | 2.1122(1)-2.2150(1) | Mo-C-N (pontants) | 174.162(5)-178.271(5) |
| C-N libres | 1.1297(0)-1.1901(1) | Mo-C-N (libres) | 173.352(6)-176.718(4) |
| C-N pontants | 1.0916(0)-1.1667(0) | C1-N1-Cu1 | 172.638(5) |
| Cu1-N (CN pontants) | 1.9345(1)-1.9760(1) | C4-N4-Cu1 | 162.444(5) |
| Cu2-N (CN pontants) | 1.9670(1)-1.9690(1) | C2-N2-Cu2 | 159.910(5) |
| Cu3-N (CN pontants) | 2.0112(1)-2.1842(1) | C8-N8-Cu2 | 174.366(5) |
| Cu1-N (ligand) | 2.0215(1)-2.2786(1) | C3-N3-Cu3 | 137.883(5)-153.113(5) |
| Cu2-N (ligand) | 2.0317(1)-2.1850(1) | N1-Cu1-N4 | 94.042(3) |
| Mo---Cu1 | 5.1788(2)-5.2255(2) | N2-Cu2-N8 | 93.222(3) |
| Mo---Cu2 | 5.1301(2)-5.2563(2) | N3-Cu3-N3 | 113.525(3)-129.388(4) |
| Mo---Cu3 | 5.1561(2)-5.1600(2) | | |
| Cu1---Cu2 | 6.6584(3) | | |
| Cu1---Cu3 | 5.9430(3) | | |
| Cu2---Cu3 | 5.9942(3) | | |
| Mo-Cu | 7.4762(3) | | |

Tableau 60 : Principaux distances et angles du complexe Mo₆Cu₁₃-tacn

Il est intéressant de comparer la nouvelle structure Mo₆Cu₁₃-tacn à celle décrite plus haut, Mo₃Cu₄-Me₃tacn. Les deux ligands sont très similaires et imposent une même géométrie pyramide à base carrée aux ions Cu^{II}. L'analyse de la structure du complexe Mo₆Cu₁₃-tacn montre que celui-ci peut être décrit comme l'association de quatre sous-structures [Mo₃Cu₄] reliées entre elles au niveau du cœur de l'octaèdre (Figure 225).

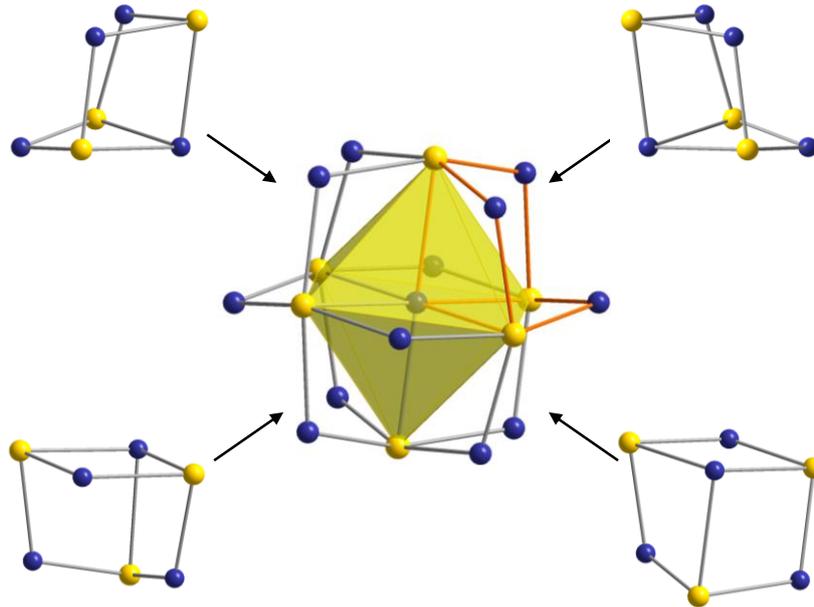


Figure 225 : Décomposition de la structure $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ en quatre sous-unités $[\text{Mo}_3\text{Cu}_4]$

Dans le cristal, chaque complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ est séparé des molécules voisines, la plus courte distance reportée se situant entre un atome de molybdène et un ion Cu^{II} (7.4762 Å).

4. Propriétés magnétiques et photomagnétiques

a) Mesures SQUID

Dans un premier temps le comportement magnétique du complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ a été étudié par magnétométrie SQUID. Les résultats obtenus sont décrits sur la Figure 226.

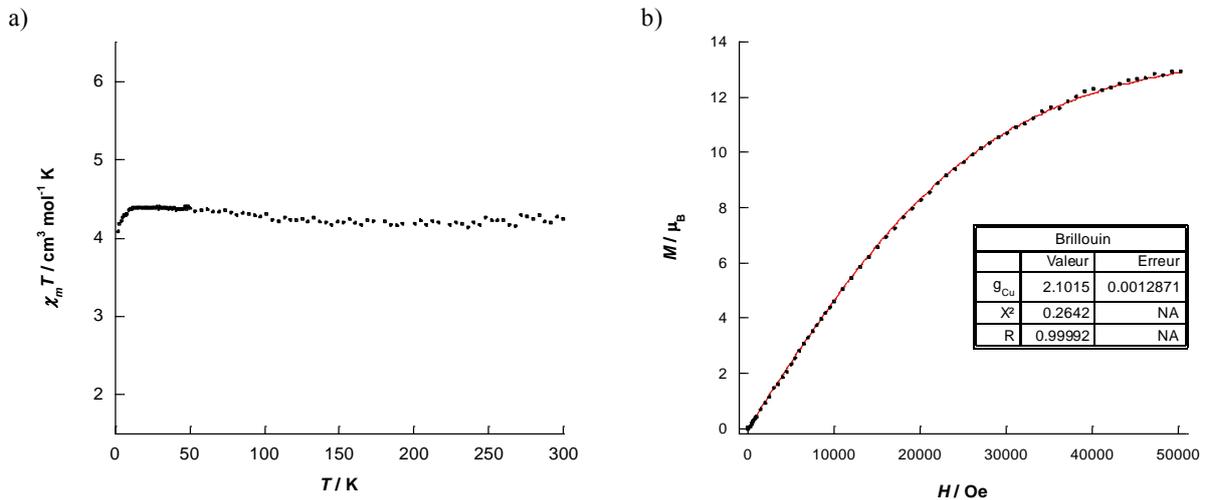


Figure 226 : a) Variation du produit $\chi_m T$ en fonction de la température du composé $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$
b) Courbe de première aimantation à 2 K et simulation de Brillouin (courbe rouge)

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K - 2 K sous un champ de 500 Oe. L'allure de la courbe est relativement constante, traduisant le comportement paramagnétique des ions Cu^{II} . La valeur obtenue à haute température est de $4.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, en accord avec la valeur théorique de $4.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour treize ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2.0$) isolés, le Mo^{IV} étant diamagnétique :

$$\chi_m T = 13 \frac{N\beta^2}{3k} [g_{Cu}^2 S_{Cu}(S_{Cu}+1)]$$

Comme pour le complexe précédent une légère remontée du produit $\chi_m T$ est visible à basse température, avec une valeur maximale obtenue de $4.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 11.7 K , avant une légère diminution de la valeur du $\chi_m T$.

La courbe de première aimantation montre une valeur maximale obtenue de $12.9 \mu_B$ à 50 kOe , correspondant à la valeur attendue de $13 \mu_B$ pour les 13 ions Cu^{II} du complexe. La courbe a pu être simulée de manière satisfaisante à l'aide d'une fonction de Brillouin, ce qui permet d'extraire une valeur de $g_{Cu} = 2.1$.

Des mesures photomagnétiques ont été effectuées sur le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn**, sur un film de 1.3 mg du complexe cristallisé. Les mesures présentées ci-dessous (Figure 227) ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour le complexe précédent Mo₃Cu₄-Me₃tacn.

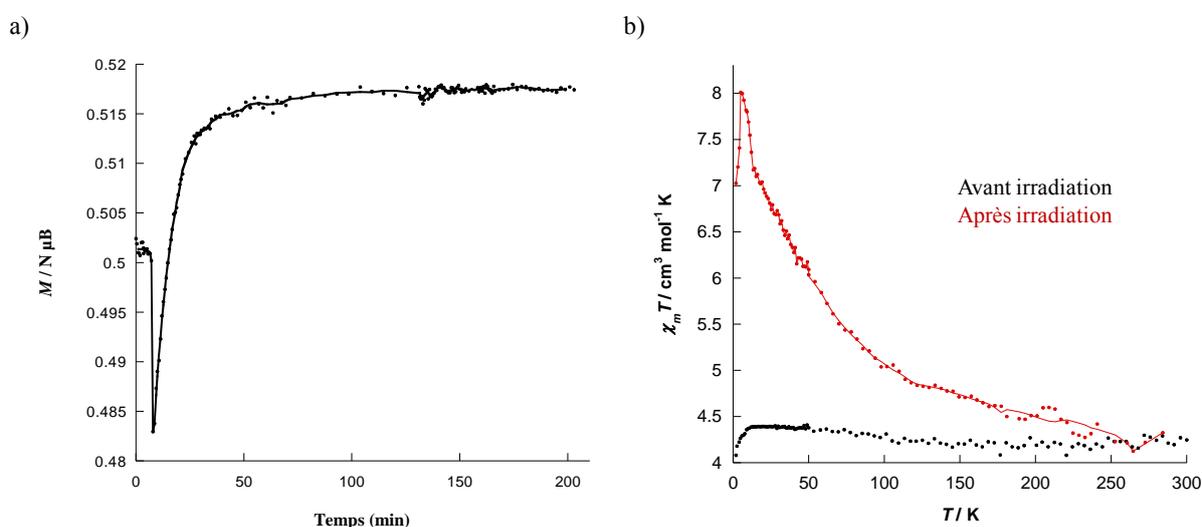


Figure 227 : a) Aimantation en fonction du temps d'irradiation pour le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn**;
 b) Evolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation

Lorsque le complexe est irradié sous lumière bleue ($\lambda = 405 \text{ nm}$) une augmentation immédiate de l'aimantation est visible (Figure 227a). Le composé **Mo₆Cu₁₃-tacn** semble répondre à l'excitation lumineuse de manière plus efficace que pour le complexe Mo₃Cu₄-Me₃tacn. L'aimantation augmente tout d'abord très rapidement pendant les 30 premières minutes, puis se stabilise pour atteindre une valeur à saturation après environ 3 h d'irradiation. L'arrêt du laser ne provoque une fois encore aucune diminution de la valeur de l'aimantation ce qui traduit a priori l'existence d'un état métastable de longue durée de vie. Comme précédemment, une forte décroissance d'aimantation est enregistrée à l'allumage du laser ($t = 0$), probablement due à un échauffement local de l'échantillon.

L'évolution du produit $\chi_m T$ sous irradiation est présentée sur la Figure 227b. La courbe représentant le produit $\chi_m T$ après irradiation montre une forte déviation positive à la loi de Curie, traduisant un couplage ferromagnétique entre les porteurs de spin. La relaxation du phénomène intervient à plus haute température que pour le complexe Mo₃Cu₄-Me₃tacn, aux alentours de 200 K .

Les courbes de première aimantation ont également été enregistrées à 2 K avant et après irradiation du complexe, et après relaxation du système (Figure 228).

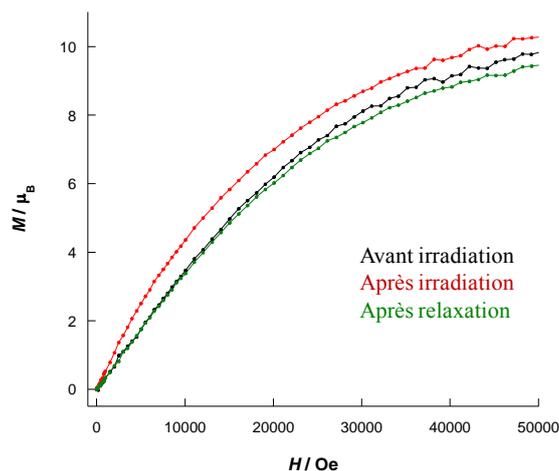


Figure 228 : Courbes de première aimantation du complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ à 2 K Avant irradiation (noire), après irradiation (rouge) et après relaxation (verte)

L'évolution des courbes de première aimantation montre une légère augmentation de la courbe après irradiation du complexe, l'aimantation passant de $9.8 \mu_B$ à $10.3 \mu_B$ à 50 kOe. Cette augmentation peut être attribuée aux deux phénomènes déjà évoqués dans le *Chapitre B-II* : un transfert électronique photo-induit $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{I}}$, et/ou une transition de spin centrée sur le molybdène $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{BS}} (S = 0) \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{HS}} (S = 1)$. Les atomes de molybdène étant identiques cristallographiquement, il paraît raisonnable de penser que leur comportement photomagnétique est identique.

En suivant l'hypothèse d'une transition de spin, l'évolution de la courbe d'aimantation devrait être beaucoup plus importante puisque le complexe possède six ions molybdène. Au contraire, dans le cas de la première hypothèse d'un transfert électronique la valeur du spin total du cluster n'est pas modifiée, ce qui est compatible avec l'expérience. Le nombre important de paramètres considérés (nombre d'ions molybdène, taux de transformation, hypothèses d'états photo-induits) explique que la courbe enregistrée après irradiation n'ait pas pu être simulée de manière satisfaisante à l'aide d'une fonction de Brillouin. Les résultats expérimentaux traduisent ainsi vraisemblablement une combinaison d'états métastables, probablement due à des transferts d'électrons photo-induits, mais dans lequel tous les ions molybdène ne sont pas impliqués.

La courbe d'aimantation après retour à température ambiante (Figure 228, courbe verte) suit une allure similaire à celle obtenue avant irradiation lumineuse, traduisant une relaxation du système sans dégradation du complexe.

b) Spectroscopie RPE

Le complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ a ensuite été étudié par spectroscopie RPE en bande X (9.35 GHz). Comme pour le composé précédent des cristaux du complexe sont placés dans un tube puis irradiés par un laser (lumière bleue, $\lambda = 488 \text{ nm}$). Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 229).

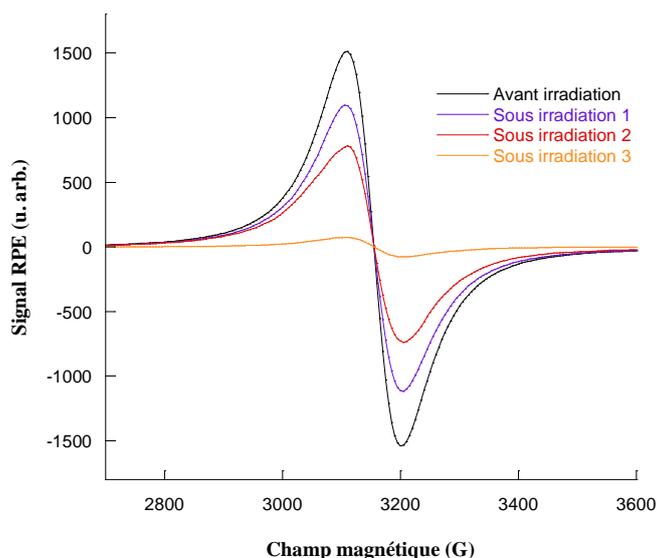


Figure 229 : Evolution du spectre RPE du complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ sous irradiation lumineuse (488 nm) à 4 K

Le spectre RPE du complexe réalisé à basse température (4 K) avant irradiation (Figure 229, courbe noire) montre une large raie principale attribuée aux ions Cu^{II} , centrée en $B_{\text{rés}} = 3148$ Oe et correspondant à une valeur de $g_{\text{iso}} = 2.13$. Lorsque les cristaux sont irradiés sous lumière bleue le signal enregistré diminue, traduisant une interaction des ions Cu^{II} . Cette diminution est graduelle, et après environ 15 minutes d'irradiation une disparition presque totale du signal est observée, correspondant à une transformation d'environ 95 % du composé.

Le spectre RPE suivant montre l'évolution du système après irradiation (Figure 230).

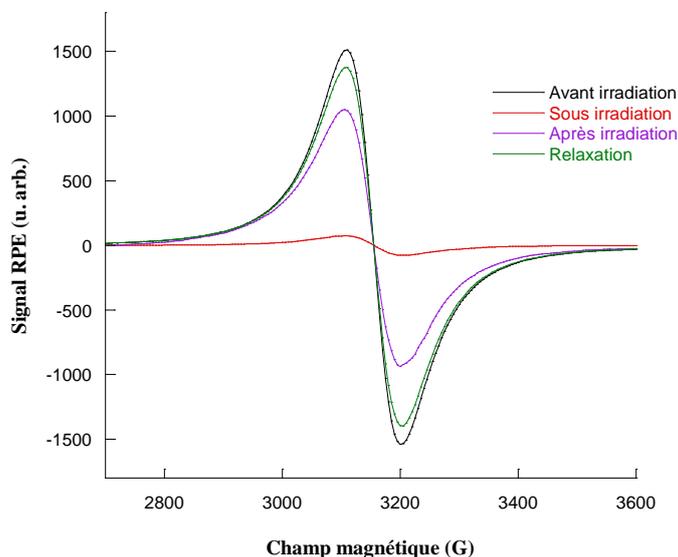


Figure 230 : Evolution du spectre RPE du complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ sous irradiation à 4 K

Les courbes noire et rouge montrent respectivement le signal des ions Cu^{II} avant et après 15 min d'irradiation. Lorsque la lumière bleue est coupée le signal augmente pour atteindre environ 69 % du signal initial, ce qui traduit une relaxation partielle du système dès 4 K.

La température est ensuite remontée jusqu'à 270 K, puis redescendue à 4 K où un nouveau spectre est enregistré (courbe verte). Celui-ci est quasiment superposable à celui enregistré avant irradiation lumineuse, et traduit donc une relaxation totale du système.

Proposition de mécanisme

Le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn** présente des propriétés photomagnétiques beaucoup plus efficaces que le précédent composé Mo₃Cu₄-Me₃tacn. En effet, l'aimantation en fonction du temps d'irradiation augmente beaucoup fortement et dans un temps plus court. Le produit $\chi_m T$ est quant à lui presque doublé par rapport à sa valeur avant irradiation, et l'état métastable perdure jusqu'à une température de près de 250 K.

L'étude du polyèdre de coordination des ions molybdène montre une géométrie intermédiaire entre le dodécaèdre et l'antiprisme, les ions molybdène étant tous équivalents d'après la structure cristallographique. Cette géométrie distordue permet d'obtenir des états orbitaux proches en énergie favorisant la stabilisation de l'état triplet Mo^{IV}_{HS}. L'importante valeur de la température de relaxation laisse penser qu'un transfert électronique est probable dans ce composé. Cependant, les études RPE montrent qu'une partie du système relaxe dès que l'irradiation lumineuse est coupée, il n'y a donc vraisemblablement qu'un seul transfert d'électron dans le complexe. L'ion Cu^{II} impliqué dans le transfert électronique est probablement celui positionné au centre de la structure. D'une part, cet ion est relié à trois atomes de molybdène, au lieu de deux pour les autres ions Cu^{II}. De plus, c'est l'ion qui possède les ponts cyanures les plus coudés, rendant ainsi plus aisée la stabilisation de l'état de transfert de charge (la recombinaison de charge étant moins efficace). L'hypothèse d'un transfert électronique permet également d'expliquer la différence relativement faible des courbes de première aimantation enregistrées avant et après irradiation lumineuse. Un ion Mo^V serait alors couplé à quatre ions Cu^{II} résiduels, les autres ions Cu^{II} du complexe restant isolés par les centres Mo^{IV} diamagnétiques. Le schéma réactionnel des états photo-induits dans le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn** serait donc similaire à celui du composé Mo₃Cu₄-Me₃tacn, la différence de réponse photo-induite s'expliquant par une quantité plus importante de spins en interaction dans le complexe **Mo₆Cu₁₃-tacn** (Schéma 5).

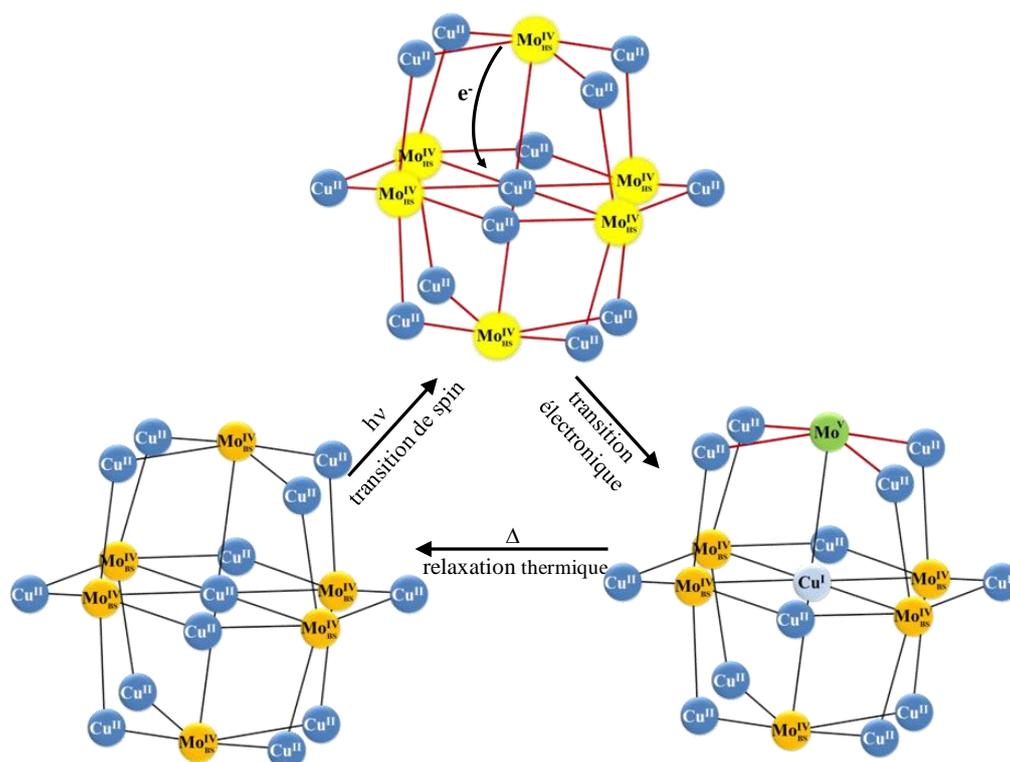


Schéma 5 : Hypothèse d'états photo-induits possibles pour le complexe $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ (les atomes couplés sont représentés en rouge)

IV. Conclusion

L'utilisation de ligands de topologie spécifiques, deux triamines cycliques Me_3tacn et tacn , a permis de synthétiser deux nouveaux complexes précurseurs de cuivre qui gardent deux positions réactives disponibles faisant un angle d'environ 90° entre elles. Associés au précurseur $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ces complexes forment deux architectures de haute nucléarité $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ et $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$.

Les clusters obtenus se sont révélés photoactifs, et ce jusqu'à de hautes températures. En effet, le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ garde ses propriétés photomagnétiques jusqu'à environ 90 K, et le cluster $\text{Mo}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ jusqu'à plus de 200 K. Les mesures de magnétométrie SQUID et de spectroscopie RPE suggèrent pour les deux systèmes l'existence d'un état photo-induit faisant intervenir une transition de spin centrée sur les ions molybdène, suivie d'un transfert électronique d'un seul centre molybdène sur un des ions cuivre adjacent. Pour les deux complexes la réversibilité du système a pu être démontrée par spectroscopie RPE.

Des études préliminaires sur les complexes équivalents au tungstène $\text{W}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ et $\text{W}_6\text{Cu}_{13}\text{-tacn}$ ont été réalisées. Les deux complexes sont obtenus sous forme de cristaux de même morphologie que ceux au molybdène, mais la structure cristallographique des composés n'a pas pu être résolue. Ces deux complexes semblent également montrer un comportement photomagnétique qui est cependant moins efficace que pour les clusters analogues au molybdène. Plusieurs explications peuvent être avancées, comme une trop courte durée de vie de l'état excité ou de trop faibles températures de relaxation, ce qui peut se justifier par des recouvrements orbitaux plus importants que pour les complexes au molybdène.

D'un point de vue synthétique, il est à noter que les nouvelles architectures décrites dans ce chapitre possèdent encore des positions réactives. En particulier, les atomes de molybdène possèdent des ligands cyanures dirigés vers l'extérieur de la structure, et pourraient donc être envisagés comme nouvelles positions réactives disponibles. D'autre part, le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ a l'intérêt d'être chargé négativement, ce qui est rarement le cas dans ce type d'architectures qui comprennent un nombre important d'ions Cu^{II} . Le complexe en lui-même pourrait donc être envisagé comme nouveau précurseur pour des architectures encore plus ambitieuses.

Références

1. Scott, R. T. W.; Parsons, S.; Murugesu, M.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Brechin, E. K., *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, (40), 6540-3.
2. Karotsis, G.; Kennedy, S.; Teat, S. J.; Beavers, C. M.; Fowler, D. A.; Morales, J. J.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, (37), 12983-90.
3. Taylor, S. M.; McIntosh, R. D.; Reze, J.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K., *Chemical Communications* **2012**, 48, (74), 9263-5.
4. Sopasis, G. J.; Orfanoudaki, M.; Zampas, P.; Philippidis, A.; Siczek, M.; Lis, T.; O'Brien, J. R.; Milios, C. J., *Inorganic Chemistry* **2011**, 51, (2), 1170-9.
5. Lin, W. Q.; Leng, J. D.; Tong, M. L., *Chemical Communications* **2012**, 48, (37), 4477-9.
6. Milway, V. A.; Tuna, F.; Farrell, A. R.; Sharp, L. E.; Parsons, S.; Murrie, M., *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, 52, (7), 1949-52.
7. Oshio, H.; Onodera, H.; Tamada, O.; Mizutani, H.; Hikichi, T.; Ito, T., *Chemistry-a European Journal* **2000**, 6, (14), 2523-30.
8. Li, D. F.; Clerac, R.; Roubeau, O.; Harte, E.; Mathoniere, C.; Le Bris, R.; Holmes, S. M., *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, (1), 252-8.
9. Mitsumoto, K.; Oshiro, E.; Nishikawa, H.; Shiga, T.; Yamamura, Y.; Saito, K.; Oshio, H., *Chemistry-a European Journal* **2011**, 17, (35), 9612-8.
10. Venkatakrisnan, T. S.; Imaz, I.; Sutter, J. P., *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, (12-13), 3710-3.
11. Song, Y.; Zhang, P.; Ren, X. M.; Shen, X. F.; Li, Y. Z.; You, X. Z., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (11), 3708-9.
12. Wang, J.; Zhang, Z. C.; Wang, H. S.; Kang, L. C.; Zhou, H. B.; Song, Y.; You, X. Z., *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, (7), 3101-3.
13. Podgajny, R.; Chorazy, S.; Nitek, W.; Rams, M.; Majcher, A. M.; Marszalek, B.; Zukrowski, J.; Kapusta, C.; Sieklucka, B., *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, 52, (3), 896-900.
14. Barta, C. A.; Bayly, S. R.; Read, P. W.; Patrick, B. O.; Thompson, R. C.; Orvig, C., *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (7), 2280-93.
15. Kang, J.; Jo, J. H., *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2003**, 24, (9), 1403-6.

Partie B : Chapitre IV

Dépôt de molécules photomagnétiques sur surface

Le dépôt de molécules magnétiques sur surface est une étape indispensable au stockage de l'information à l'échelle moléculaire. Bien loin de considérations industrielles, ce chapitre a pour but de montrer la faisabilité du dépôt sur surface de complexes de type $[MoCu_x]$ par la méthode Langmuir-Blodgett. Après un bref descriptif de la technique, les études de dépôt des molécules ainsi que le comportement photomagnétique des films formés seront présentés.

Les études de dépôts de molécules photoactives présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de *D. R. Talham* à l'université de Floride (USA) pendant un séjour de quelques semaines. Les caractérisations photomagnétiques par spectroscopie RPE ont été effectuées en collaboration avec *J. von Bardeleben* et *J.-L. Cantin* à l'Institut des Nanosciences de Paris.

I. Dépôt par méthode Langmuir-Blodgett

La méthode Langmuir-Blodgett tire son nom des travaux réalisés par *Irvin Langmuir* (Prix Nobel de Chimie en 1932 pour ses études sur la chimie des surfaces) et *Katharine Blodgett*^{1,2}, au début du 20^{ème} siècle. L'intérêt de la technique est qu'elle permet de former une monocouche homogène d'un composé amphiphile, ce qui permet un contrôle du composé à l'échelle moléculaire.

La méthode consiste à former une monocouche de produit appelée *monocouche de Langmuir*, puis à la déposer sur une surface choisie (verre, plastique, cristal de silicium ou autre) qui peut être hydrophile ou hydrophobe. Le film ainsi formé, appelé *film Langmuir-Blodgett*, peut être déposé sous forme de monocouche ou de multicouches lorsque l'opération est répétée. La méthode Langmuir-Blodgett permet d'obtenir des films utilisés pour diverses applications telles que l'optique non linéaire, les conducteurs organiques, les ferroélectriques³ ou encore l'étude de transferts électroniques dans des milieux contrôlés. La première étape de l'élaboration de films Langmuir-Blodgett consiste donc en la formation et l'étude de la monocouche de Langmuir.

1. Stabilité d'une monocouche de Langmuir

Une monocouche de Langmuir est formée à partir d'une phase aqueuse (ou sous-phase), sur laquelle est déposé le produit amphiphile (association d'une tête polaire et d'une partie hydrophobe), préalablement dissous dans un solvant organique. Lorsque ce solvant est évaporé, les molécules sont compressées par une barrière. L'aire qu'elles occupent va alors diminuer, ce qui est représenté par une courbe *isotherme* montrant la pression de surface en fonction de l'aire occupée par molécule. Cette pression de surface, mesurée par méthode de la plaque de Wilhelmy, est définie comme la différence entre la tension de surface de la monocouche lipidique γ_0 et celle de la sous-phase γ , soit $\pi = \gamma_0 - \gamma$ (en N/m). A titre d'exemple, la tension de surface γ d'une eau ultrapure à 20 °C est d'environ 73 mN/m.

Lorsque les molécules sont comprimées, elles passent d'un état dit *gazeux* (les molécules n'interagissent pas les unes avec les autres) à un état de *liquide bidimensionnel* ou liquide expansé. Si la compression augmente, l'aire par molécule est réduite et permet d'obtenir une ou plusieurs *phases condensées* caractérisées sur l'isotherme par des changements de pente et/ou des régions de pression constante (Schéma 6). Lorsque la pression devient très forte, des chevauchements de couches peuvent être observés.

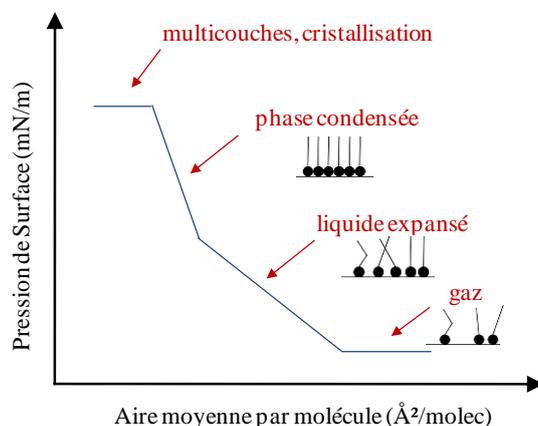


Schéma 6 : Représentation schématique de la pression de surface en fonction de l'aire par molécule

Avant de déposer la monocouche sur surface, il est nécessaire de la caractériser et notamment de s'assurer la formation d'un film homogène.

2. Microscopie à angle Brewster

L'étude de la monocouche est nécessaire avant son dépôt sur surface. La microscopie à angle Brewster permet d'obtenir des images de la monocouche pour différentes pressions de surface. Dans certains cas, les images peuvent donner des informations sur l'orientation des molécules^{4,5}. La technique consiste à envoyer, à l'aide d'un laser, un rayon incident polarisé à la surface, selon un angle tel que le rayon ne sera pas réfléchi (Figure 231). Cet angle est appelé angle de Brewster θ_B , et est défini par :

$$\tan(\theta_B) = n_2/n_1$$

avec n_1 l'indice de réfraction de l'air et n_2 celui de la sous-phase.

Pour l'eau, l'angle de Brewster est égal à 53° . La présence et la structure d'une monocouche en surface modifient les propriétés optiques et une partie du rayonnement incident est réfléchi.

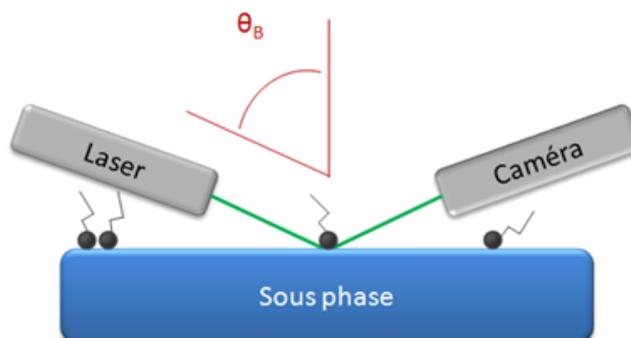


Figure 231 : Schéma de principe de la microscopie à angle Brewster

D'autres techniques de microscopie existent comme la microscopie de fluorescence, l'inconvénient étant qu'elle nécessite l'ajout d'une faible dose de marqueur fluorescent qui peut potentiellement changer la structure de la monocouche.

3. Formation des films Langmuir-Blodgett

Une fois la monocouche formée, celle-ci est déposée sur un substrat pour obtenir les *films Langmuir-Blodgett*. Les substrats utilisés sont très variés et dépendent des applications visées (verre, mica, film polymère de type Mylar, cristal de silicium ATR, *etc.*). Suivant la nature du produit à déposer, le substrat peut être préalablement traité pour être rendu hydrophile ou hydrophobe. Typiquement, un substrat hydrophile est d'abord plongé dans la sous-phase aqueuse. Le tensioactif est dissous dans un solvant organique s'évaporant facilement et non miscible avec l'eau, comme le chloroforme. Après évaporation du solvant la monocouche est compressée jusqu'à la pression désirée (qui correspond à une phase condensée), puis le substrat est retiré de la sous-phase à pression constante. De cette manière, les têtes hydrophiles des tensioactifs seront orientées vers la surface solide, les chaînes alkyles vers l'extérieur. Lors d'un deuxième transfert de monocouche les chaînes s'orientent dans une configuration « queue à queue » pour donner une architecture de film de type Y. Pour un film multicouche plusieurs architectures peuvent être envisagées : X, Y ou Z (Schéma 7).

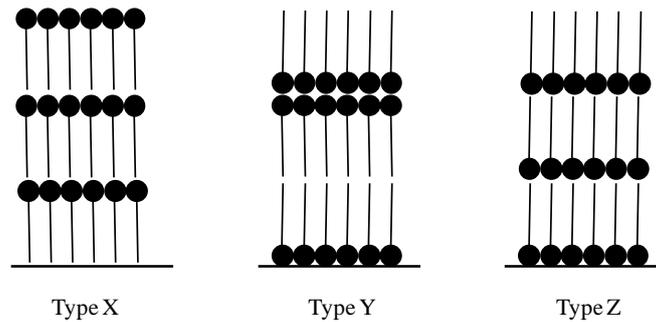


Schéma 7 : Différentes architectures possibles de films Langmuir-Blodgett

Lorsque le substrat est initialement trempé dans la sous-phase aqueuse le nombre de monocouches transférées sera impair. Le premier transfert de monocouche a une certaine importance puisqu'il influence la qualité de l'interaction avec le substrat et l'orientation des chaînes par rapport à celui-ci. La qualité du dépôt est définie par le taux de transfert sur le support T_R , qui correspond au ratio de l'aire de la monocouche flottante sur l'aire du support, soit :

$$T_R = A_f/A_s$$

Avec A_f l'aire de la monocouche déposée et A_s l'aire du support

Un taux de transfert proche de l'unité montre ainsi que l'arrangement des molécules formant la monocouche déposée sur substrat est identique à celui à la surface de l'eau. L'épaisseur des films obtenus peut ensuite être déterminée selon plusieurs techniques⁶ :

- La diffraction des rayons X aux petits angles permet d'obtenir la valeur de d_{hkl} correspondant à la distance entre deux plans polaires et donne donc l'épaisseur de deux couches monomoléculaires pour un film de type Y.
- Les méthodes optiques telles que l'ellipsométrie et la résonance de plasmons de surface permettent de mesurer l'épaisseur optique du dépôt E_o définie par $E_o = E_m \cdot i$ avec E_m l'épaisseur métrique et i l'indice de réfraction.

- Des mesures électriques déterminent la capacitance d'une structure métal / film Langmuir-Blodgett / métal en fonction du nombre de monocouches et donnent une épaisseur diélectrique E_d qui permet de remonter à l'épaisseur métrique E_m du film par la formule $E_d = E_m / \epsilon_R$, avec ϵ_R la permittivité relative.

4. Greffage de réseaux de coordination sur surface

La technique Langmuir-Blodgett est largement utilisée pour former des réseaux de coordination cyanés. En particulier, il est ainsi possible de former des films d'analogues de Bleu de Prusse (cf Chapitre B-I), axe de recherche qui a largement été développée dans le groupe de D. Talham⁷. Plusieurs approches peuvent être utilisées. La première consiste à déposer un tensioactif sur une sous-phase aqueuse contenant une dispersion colloïdale de composé inorganique, la monocouche formée étant ensuite déposée sur substrat⁸.

La deuxième approche⁹ vise à fonctionnaliser un complexe cyané de fer par un ligand L comportant une longue chaîne carbonée, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$. Ce complexe sert alors de tensioactif et est déposé sur une sous-phase aqueuse comportant un complexe de nickel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La complexation des deux précurseurs forme une monocouche en réseau à l'interface. Ce réseau bimétallique peut ensuite être déposé sur surface sous forme de multicouches dans un arrangement de type Y (Figure 232).

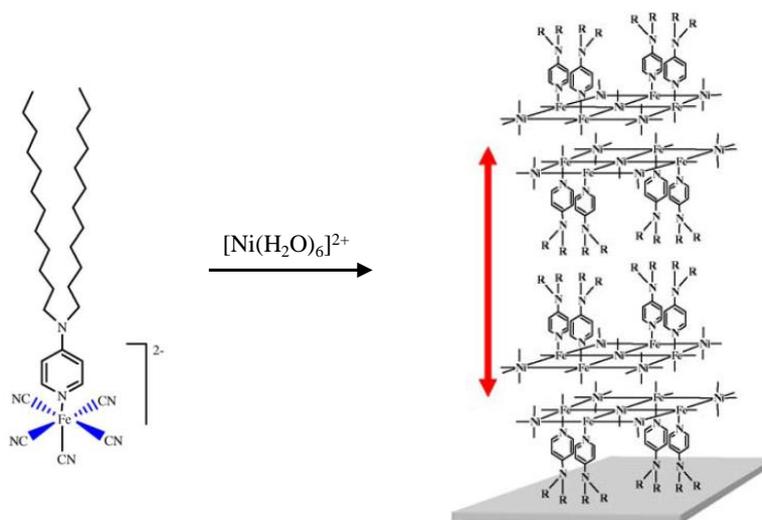


Figure 232 : Formation de films LB de réseau de coordination à partir d'un complexe amphiphile de fer (travaux de D. Talham⁹)

Les films obtenus sont très fins et d'épaisseur contrôlée, ce qui n'est pas réalisable par le biais d'autres techniques. En ce qui concerne les propriétés magnétiques, la méthode de dépôt induit une anisotropie selon l'orientation du film par rapport au champ extérieur appliqué.

5. Greffage de clusters et de molécules sur surface

La technique Langmuir-Blodgett est également utilisée pour déposer des molécules uniques sur surface. L'intérêt principal de cette technique est qu'elle permet un contrôle de l'orientation des molécules à la surface. Plusieurs méthodes sont utilisées.

a) *Encapsulation de clusters par des tensioactifs*

La méthode semi-amphiphile consiste à remplacer les contre-ions de molécules chargées par des tensioactifs également chargés. Cette méthode a été appliquée à la formation de films Langmuir-Blodgett de polyoxométallates¹⁰⁻¹³. Le mode opératoire consiste à solubiliser le polyanion dans la phase aqueuse puis à déposer un tensioactif tel que le DODA (diméthyl dioctadécyl ammonium) à la surface (Figure 233).

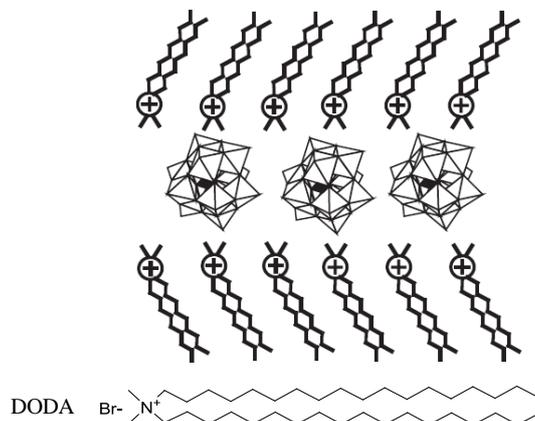


Figure 233 : Représentation schématique des films Langmuir-Blodgett du polyanion $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ et du DODA (travaux de M. Clemente-Leon et E. Coronado¹³)

L'interaction électrostatique entre le polyanion et le tensioactif suffit à former des films Langmuir-Blodgett stables. De plus, suivant le tensioactif utilisé il est possible d'aligner les molécules dans une orientation particulière.

Des complexes de coordination de plus faible nucléarité peuvent également être déposés par la même méthode. Par exemple, un complexe d'euprium négativement chargé a permis de former des films luminescents par addition d'un tensioactif cationique¹⁴ (Figure 234).

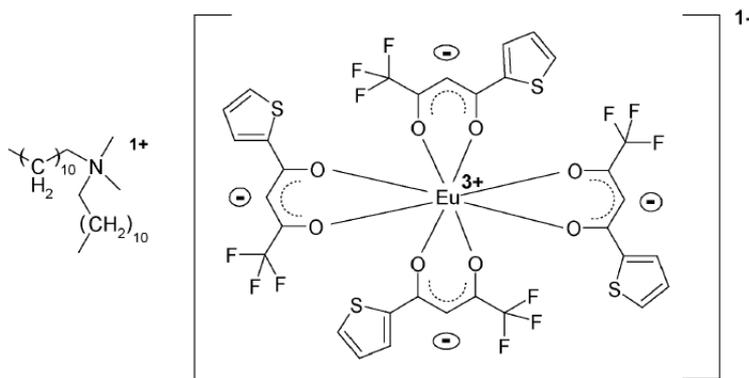


Figure 234 : Complexe luminescent d'euprium déposé sur surface par méthode Langmuir-Blodgett

Lorsque les complexes utilisés sont cationiques des tensioactifs anioniques peuvent être additionnés. Si les complexes ne sont pas chargés, des monocouches de composés peuvent tout de même être formées par dispersion dans une matrice de tensioactif. C'est cette technique qui a été utilisée pour former des films de cluster $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ (cf Chapitre B-I).

b) Fonctionnalisation des molécules

Une deuxième voie de synthèse consiste à fonctionnaliser directement la charpente organique du complexe pour qu'il joue le rôle de tensioactif. Cette approche a par exemple été utilisée sur la molécule de Mn_{12} -ac où un ligand *acétate* est remplacé par un ligand *stéarate*¹⁵, ce qui permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques. D'autres exemples existent concernant la fonctionnalisation de polyoxométallates¹⁶ ou de conducteurs moléculaires tels que le TTF¹⁷ (TTF = tétrathiafulvalène) (Figure 235).



Figure 235 : Exemples de TTF fonctionnalisés

6. Films Langmuir-Blodgett multifonctionnels

De part un dépôt monocouche par monocouche, la technique Langmuir-Blodgett est une méthode de choix pour l'élaboration de matériaux multifonctionnels. Il suffit par exemple de changer la nature du tensioactif pour obtenir un film composite. Ainsi, des films hybrides ont été formés par *M. Clemente-Leon* à partir de polyoxométallates et de dérivés de TTF¹⁸ (Figure 236).

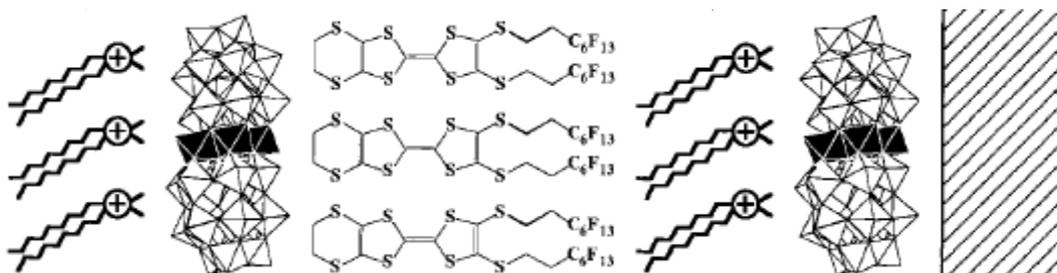


Figure 236 : Représentation schématique d'un film hybride POM-SFEDT

Les assemblages hybrides reportés dans la littérature concernent des combinaisons de propriétés magnétique, conductrice, ou encore des composés photoactifs^{19,20}.

II. Stratégie de dépôt de clusters $[MoCu_x]$ sur surface

L'objectif est ici de déposer des entités moléculaires de type $[MoCu_x]$ sur des surfaces transparentes pour vérifier, d'une part, si les complexes conservent leur intégrité une fois déposés et d'autre part, si la propriété de photo-commutation est conservée. Des études préliminaires ont déjà été réalisées en ce sens concernant le dépôt d'un réseau de coordination $MoCu_2$.

1. Résultats préliminaires

Précédemment, un réseau de coordination $MoCu_2$ a été obtenu²¹ au laboratoire et déposé sur surface par méthode Langmuir-Blodgett. Ce réseau est composé d'entités octacyanomolybdates liées à des complexes macrocycliques de cuivre amphiphiles (Figure 237a).

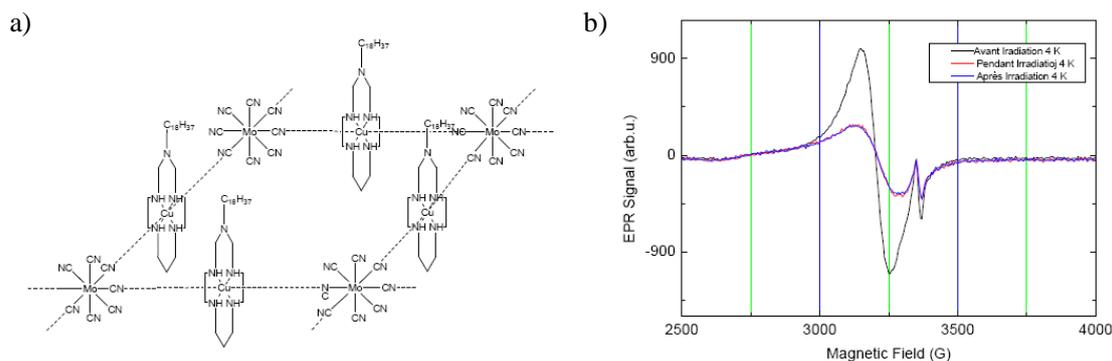


Figure 237 : a) Schéma du réseau de coordination $MoCu_2$; b) Evolution du spectre RPE sous irradiation

Expérimentalement, le précurseur de molybdène est solubilisé dans la sous-phase aqueuse, puis le tensioactif est déposé à la surface pour former la monocouche. Le complexe de cuivre qui joue le rôle de tensioactif est formé à partir d'ions Cu^{II} et d'un complexe dérivé du *cyclam*²² possédant une longue chaîne carbonée (en C18). La complexation des deux précurseurs, et donc la formation de ce réseau, a été démontrée par spectroscopie Infra-Rouge et microscopie à angle Brewster. Des films homogènes ont pu être formés puis déposés sur une surface de type Mylar. Il a été ensuite montré par spectroscopie RPE que les films conservaient leur propriété photoactive et ce même sur la monocouche (Figure 237b). L'obtention de ce réseau conservant des propriétés photomagnétiques est donc particulièrement prometteuse pour le dépôt d'entités photoactives sur surface.

2. Nouvelles stratégies de dépôt de complexes $[MoCu_x]$

Dans le cadre de ce travail de thèse, la nouvelle approche développée est de tenter d'obtenir non plus un réseau de coordination mais le dépôt de molécules discrètes organisées sur surface. En utilisant des molécules dont le comportement photoactif a été démontré, il paraît raisonnable d'espérer obtenir d'un film gardant cette propriété. Des essais ont précédemment été tentés en vue d'encapsuler des entités $[MoCu_x]$ dans des tensioactifs anioniques, en effectuant une métathèse des contre ions par méthode CES (pour *clusters encapsulés par des surfactants*²³). Les clusters $[MoCu_x]$ utilisés étaient cationiques, mais l'interaction électrostatique n'a pas semblé être suffisamment importante pour obtenir des films de molécules discrètes. La nouvelle stratégie développée dans ce chapitre se scinde en trois axes.

Stratégie 1 :

Dans un premier temps, le précurseur octacyanomolybdate est solubilisé dans la sous-phase aqueuse, sur laquelle est déposé un complexe de cuivre. C'est ce complexe, formé à partir d'un ion Cu^{II} et d'un ligand bloquant à longue chaîne carbonée, qui joue le rôle de tensioactif (Figure 238).

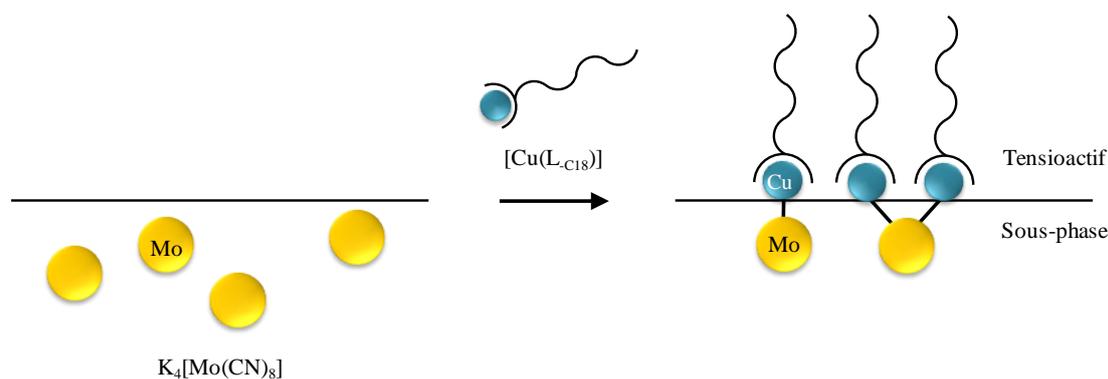


Figure 238 : Utilisation d'un complexe amphiphile de cuivre pour le dépôt d'un complexe $[MoCu]$ sur surface

Stratégie 2 :

La deuxième stratégie de synthèse a consisté à synthétiser un complexe de type $MoCu_6$ pouvant lui-même être utilisé comme tensioactif, puis à le déposer sur une sous-phase aqueuse pour former une monocouche (Figure 239). Cette voie de synthèse devrait permettre de minimiser la présence de complexes mononucléaires de cuivre résiduels sur la monocouche.

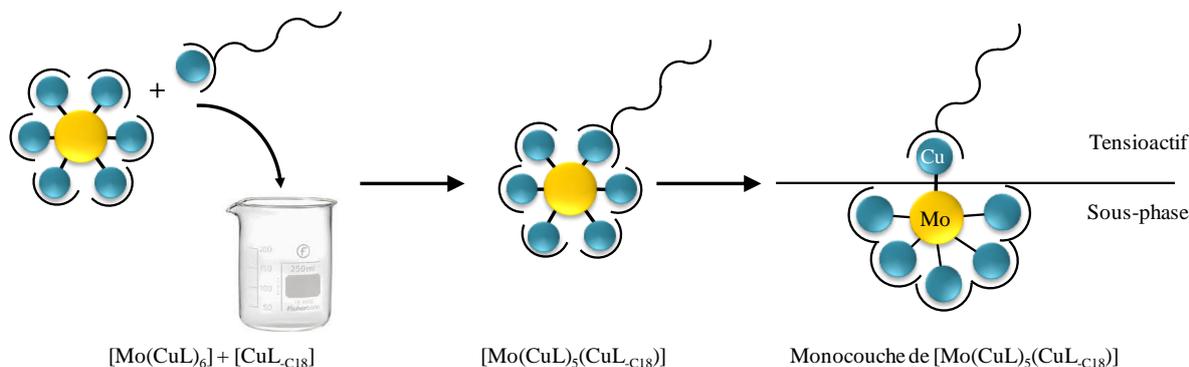


Figure 239 : Synthèse d'un complexe $[Mo(Cu-L)_5(Cu-L_{C18})]$ et formation de la monocouche

Stratégie 3 :

Enfin, une troisième approche consiste à synthétiser un complexe $[MoCu_6]$ puis à le resolubiliser dans la sous-phase aqueuse. Un complexe amphiphile de cuivre est ensuite déposé à la surface et l'échange de deux complexes de cuivre permet la formation de la monocouche (Figure 240).

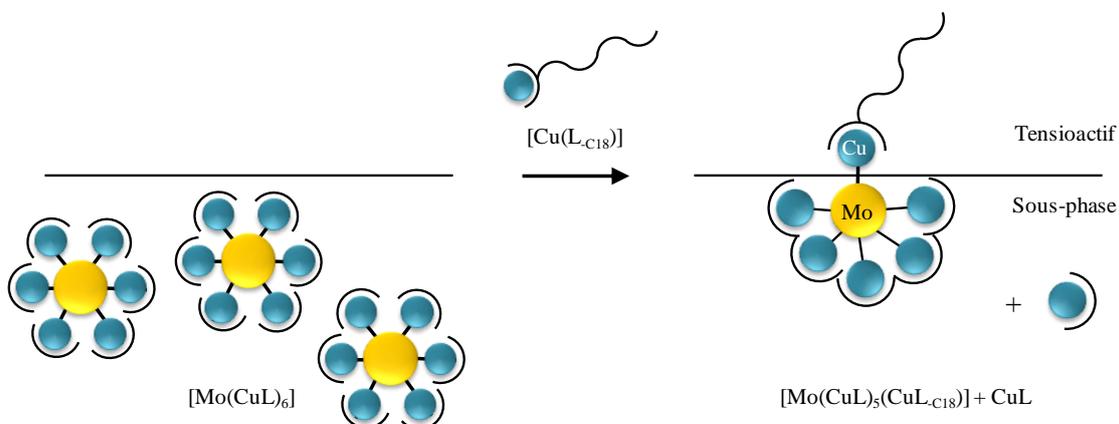


Figure 240 : Métathèse d'un des complexes de cuivre de la molécule $[MoCu_6]$ et formation de la monocouche

Stœchiométrie des complexes formés

La géométrie du complexe de molybdène lui permet de se coordonner à plusieurs ions cuivre sur la monocouche. Il est alors intéressant de se demander quelle va être l'environnement autour de l'atome de molybdène. D'un point de vue stérique, il apparaît difficile que le molybdène puisse se coordonner à plus de quatre unités $[\text{Cu-L}_{\text{C18}}]^{2+}$. En fonction des stratégies de synthèse décrites plus haut, plusieurs espèces sont potentiellement accessibles.

- Lorsque l'octacyanomolybdate seul est solubilisé dans la sous-phase aqueuse (1^{ère} stratégie de synthèse), quatre espèces peuvent être obtenues : MoCu , MoCu_2 , MoCu_3 et MoCu_4 .
- Le cas des 2^{ème} et 3^{ème} stratégies de synthèse est plus complexe. En présence du tensioactif $[\text{Cu-L}_{\text{C18}}]^{2+}$, deux cas peuvent se présenter :
 - Le remplacement d'une ou plusieurs unités $[\text{Cu-L}]$ par un complexe $[\text{Cu-L}_{\text{C18}}]$, conduisant à une espèce de type $[\text{Mo}(\text{Cu-L})_{6-x}(\text{Cu-L}_{\text{C18}})_x]$.
 - Une métathèse de ligand bloquant, conduisant à la même espèce $[\text{Mo}(\text{Cu-L})_{6-x}(\text{Cu-L}_{\text{C18}})_x]$.

De plus, la possible présence de complexes de cuivre résiduels n'est pas à négliger. Ainsi, une grande variété d'espèces peut être envisagée (Figure 241).

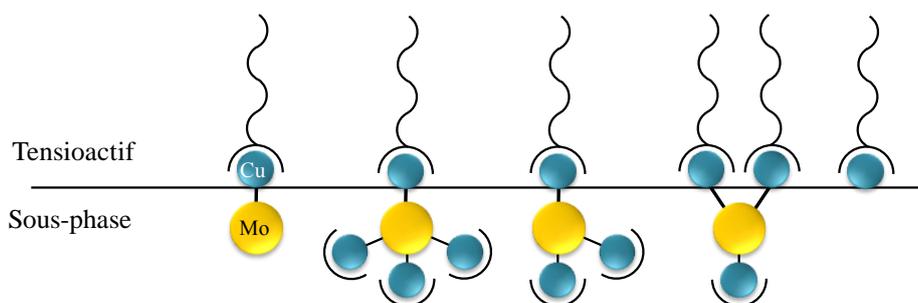


Figure 241 : Quelques possibilités de complexes formés à l'interface

Les trois stratégies énoncées plus haut ont été ciblées car elles ne font intervenir que les deux systèmes extrêmes $[\text{Mo}]$ et $[\text{MoCu}_6]$. Ces deux complexes ont l'avantage d'avoir une nucléarité plus simple que d'autres clusters MoCu_x : d'une part l'espèce $[\text{Mo}]$ acceptera difficilement plus de quatre fragments $[\text{Cu-L}_{\text{C18}}]^{2+}$; d'autre part le complexe $[\text{MoCu}_6]$ ne pourra, pour cause d'encombrement stérique, accepter un fragment $[\text{Cu-L}_{\text{C18}}]^{2+}$ supplémentaire.

Choix des ligands

Une grande variété de molécules photoactives synthétisées au laboratoire utilise le ligand bloquant *tren* (tris-2-aminoéthylamine). Il a donc semblé naturel d'utiliser ce même ligand pour les trois approches décrites ci-dessus. La stratégie synthétique consiste alors à fonctionnaliser le ligand *tren* par une longue chaîne alkyle puis à utiliser ce nouveau ligand pour la formation du complexe amphiphile de cuivre. Une autre approche a consisté à employer le ligand cyclique *tacn* (1,4,7-triazacyclononane) à l'aide duquel ont été développés les nouveaux systèmes photoactifs détaillés au Chapitre B-III. Ainsi, deux nouveaux tensioactifs ont été envisagés : *tacn-C₁₈* et *tren-C₁₈* (Figure 242).

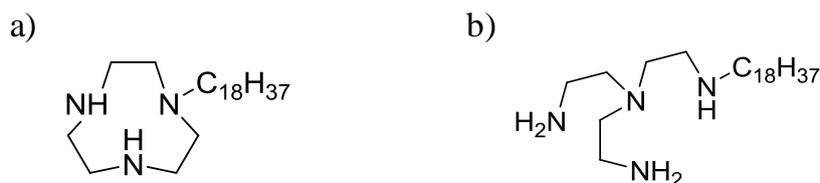


Figure 242 : Tensioactifs utilisés : a) *tacn*-C₁₈ ; b) *tren*-C₁₈

Les nouveaux tensioactifs ont été synthétisés en suivant des protocoles décrits dans la littérature^{22,24-26}. La synthèse se fait par addition de 1-bromooctadécane sur une solution de ligand *tren* ou *tacn* dans du THF distillé. La solution est mise au reflux pendant quelques heures avant addition de soude. Le mélange est remis au reflux puis la phase organique est extraite et séchée. Le solide blanc obtenu est solubilisé dans du chloroforme auquel est ajouté le perchlorate de cuivre à l'état solide. La complexation est visible par la solubilisation du complexe de cuivre et le changement de couleur de la solution.

III. Etude du tensioactif [Cu^{II}(*tacn*-C₁₈)]²⁺

Le premier ligand qui a été testé comme tensioactif est le *tacn*-C₁₈. Ce ligand dans sa forme non alkylée a permis d'obtenir le complexe [Mo₆Cu₁₃-*tacn*] qui s'est révélé photoactif (*cf* Chapitre B-III), et dont les ligands les plus extérieurs sembleraient a priori assez accessibles pour une métathèse de ligand. Le complexe amphiphile de cuivre formé est donc le [Cu^{II}(*tacn*-C₁₈)](ClO₄)₂.

1. Isothermes

Le graphique suivant représente les isothermes du complexe [Cu^{II}(*tacn*-C₁₈)](ClO₄)₂, avec et sans présence d'octacyanomolybdate K₄[Mo^{IV}(CN)₈] dans la sous-phase aqueuse (Figure 243).

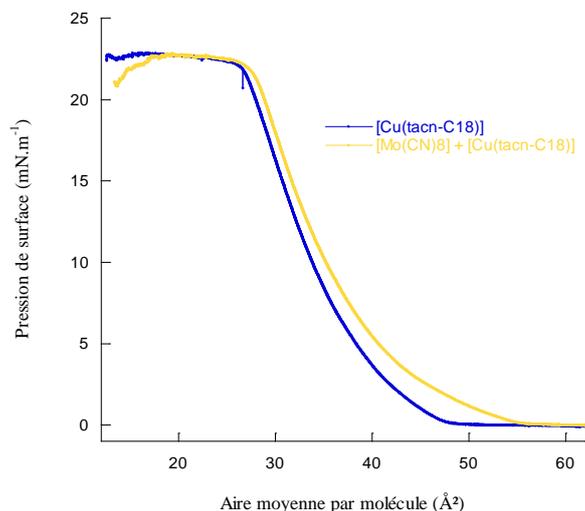


Figure 243 : Comparaison des isothermes du tensioactif [Cu(*tacn*-C₁₈)]²⁺ avec et sans présence de [Mo(CN)₈]⁴⁻ dans la sous-phase aqueuse

La présence de molybdène dans la sous-phase doit permettre une complexation Mo^{IV}-C≡N-Cu^{II} et ainsi modifier l'allure de l'isotherme. Or ce n'est pas le cas ici : les deux isothermes ont des pentes peu différentes. La courbe correspondant à l'addition de tensioactif et de complexe de molybdène commence à croître pour une aire de surface supérieure à celle du tensioactif seul, ce qui semble

indiquer une absence de complexation. Du fait de ces résultats, les études concernant ce ligand n'ont pas été poussées plus avant.

IV. Complexation du tensioactif $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ avec le $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$

Le deuxième tensioactif étudié est le $\text{tren}_{\text{C}_{18}}$. Dans un premier temps, le précurseur $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})](\text{ClO}_4)_2$ a été étudié seul en vue de servir de référence pour les systèmes suivants.

1. Isothermes des tensioactifs

Les isothermes de la monocouche du tensioactif tren-C_{18} ainsi que du complexe de cuivre sont représentées sur la Figure 244.

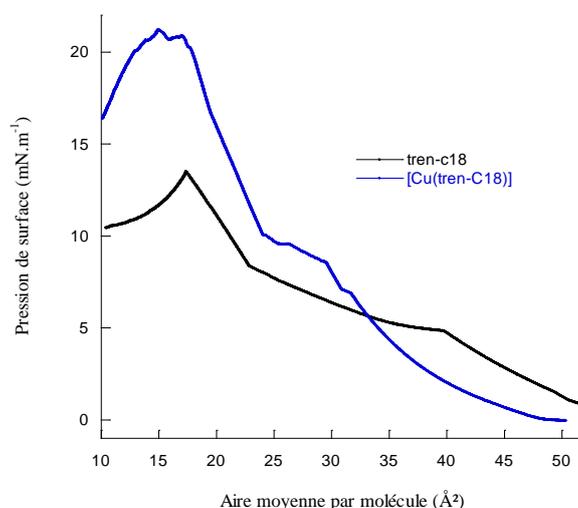


Figure 244 : Comparaison des isothermes du tensioactif tren-C_{18} seul et du complexe de cuivre $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})]$

La courbe isotherme correspondant au complexe de cuivre est très différente de celle du tensioactif seul. La pression de surface augmente pour une aire par molécule moins élevée que dans le cas du tensioactif non complexé, et les pentes sont également plus fortes. Les deux courbes se croisent pour une valeur de pression de surface de 5.6 mN.m^{-1} . La première variation de pente intervient pour une aire moyenne par molécule beaucoup moins élevée que pour le tensioactif seul ($32 \text{ Å}^2/\text{molec}$ au lieu de $40 \text{ Å}^2/\text{molec}$). Une deuxième variation de pente est observée pour une aire par molécule semblable mais à une pression de surface légèrement plus élevée (10 mN.m^{-1} au lieu de 8 mN.m^{-1}). Au vu de l'allure de ces deux courbes il semble que la complexation de l'ion Cu^{II} avec le ligand tren-C_{18} a bien eu lieu.

2. Stratégie 1 : addition du tensioactif $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ avec le $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$

L'étape suivante consiste à solubiliser le complexe d'octacyanomolybdate de potassium dans la sous-phase aqueuse, puis à additionner le tensioactif de cuivre, en espérant ainsi une complexation entre les deux précurseurs. Le mode opératoire consiste à répandre typiquement $100 \mu\text{L}$ d'une solution de $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ dans le chloroforme sur une sous-phase aqueuse contenant 0.25 mM d'octacyanomolybdate de potassium et 0.5 M de chlorure de sodium. Après évaporation du chloroforme les barrières sont alors rapprochées et l'isotherme est enregistrée.

a) Isothermes du précurseur de cuivre et de l'adduit

Le graphique suivant représente les isothermes du complexe $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$, avec et sans présence de $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ dans la sous-phase aqueuse (Figure 245).

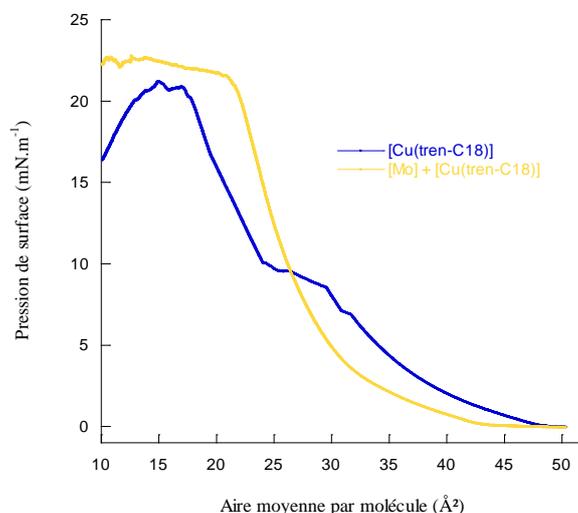


Figure 245: Isotherme du complexe $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ avec et sans présence de $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ dans la sous-phase aqueuse

Les deux isothermes sont très différentes. En présence de molybdène, l'isotherme commence à augmenter pour une aire de surface nettement inférieure au tensioactif seul ($42.8 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ au lieu de $48.3 \text{ \AA}^2/\text{molec}$). Cette variation semble indiquer qu'un état plus condensé est atteint en présence d'ion molybdène. La pente de cette courbe est également plus importante, et les deux courbes se croisent pour une valeur de pression de surface de 9.5 mN.m^{-1} . Cette différence indique la complexation entre les deux espèces. En présence de complexe de molybdène, l'isotherme atteint un plateau pour une pression de 22 mN.m^{-1} et une aire par molécule de $21 \text{ \AA}^2/\text{molec}$, alors que le même plateau pour le complexe de cuivre seul est atteint pour une aire par molécule plus faible, de $17.6 \text{ \AA}^2/\text{molec}$. Ces résultats combinés semblent montrer qu'il y a bien la complexation attendue entre le précurseur de molybdène et le complexe de cuivre. En vue de confirmer cette complexation, des images de la monocouche ont été prises à l'aide de la microscopie à angle Brewster.

b) Microscopie à angle Brewster

La microscopie à angle Brewster permet d'observer la monocouche formée. Les mêmes solutions que précédemment sont préparées et des images de la monocouche sont prises pour différentes valeurs de pression de surface. Les images des deux solutions avec et sans présence de complexe octacyanomolybdate sont réunies ci-dessous (Figure 246).

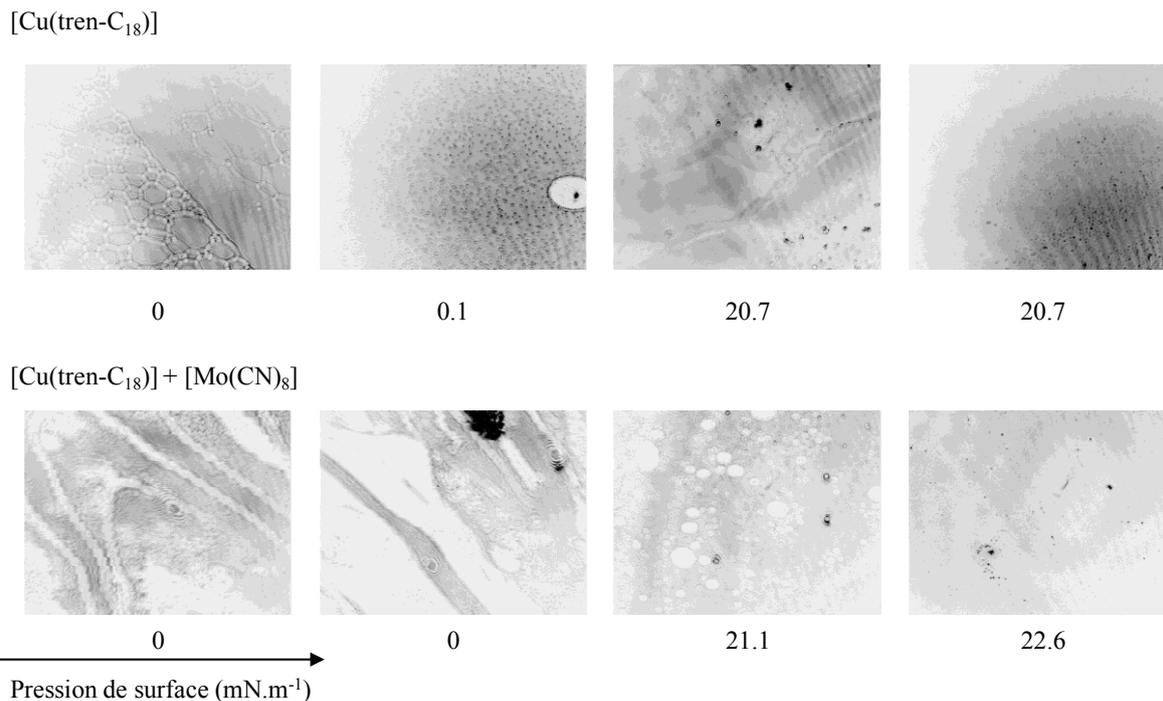


Figure 246 : Images BAM du complexe cuivrique [Cu(tren-C₁₈)](ClO₄)₂ avec et sans présence de précurseur de molybdène dans la sous-phase aqueuse

Le comportement de la monocouche semble assez similaire qu'il y ait présence ou non le complexe de molybdène. A pression de surface nulle, la monocouche se présente selon un état de liquide-éparsé. Quand la compression augmente ces domaines coalescent et on observe la formation d'un film homogène avec présence de quelques agrégats (points noirs sur les clichés).

c) Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge permet de montrer la présence de liaisons cyanures au sein de la monocouche, c'est donc une technique de choix dans le cas présent. La monocouche a été transférée avec succès sur un cristal de silicium ATR, et le spectre Infra-Rouge a ensuite été enregistré sur la gamme 3000 – 2000 cm⁻¹. Les deux spectres suivant (Figure 247) correspondent au transfert de la monocouche et de trois couches sur le cristal.

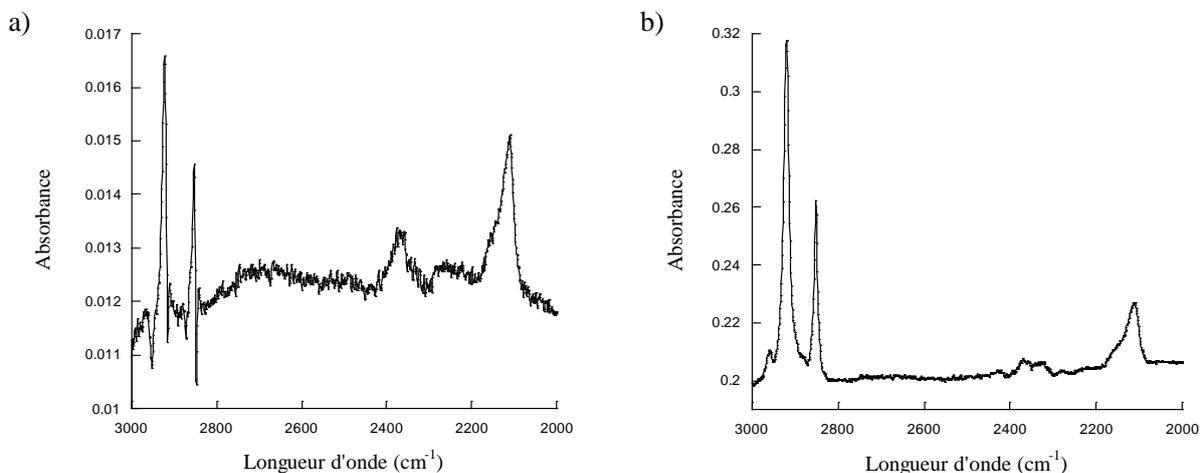


Figure 247 : Spectre Infra-Rouge de la monocouche a) Après un transfert ; b) Après trois transferts

Trois bandes sont observées aux plus grands nombres d'onde et correspondent aux vibrations des chaînes alkyles du tensioactif *tren-C₁₈*: les groupements CH₂ apparaissent à 2850 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹ (respectivement pour les élongations symétrique et asymétrique) ; tandis que les groupements CH₃ apparaissent à 2960 cm⁻¹. La présence de ligands cyanures est clairement observable par une large bande située entre 2180 et 2080 cm⁻¹ qui semble être la superposition d'une bande large centrée autour de 2150 cm⁻¹ et d'une autre plus fine à 2111 cm⁻¹.

Par analogie avec les complexes de type [MoCu_x] communément obtenus, la bande de vibration située à 2080 cm⁻¹ peut être attribuée aux ligands cyanures libres, et celle située à plus haut nombre d'onde aux cyanures pontants. La proportion de cyanures non complexés est donc majoritaire, ce qui suggère l'obtention d'un composé de nucléarité proche du complexe neutre (et plus stable) MoCu₂.

V. Complexation du [Cu-tren_{C18}]²⁺ avec le complexe [Mo(Cu-tren)₆]⁸⁺

Cette partie concerne la complexation de l'espèce [Mo(Cu-tren)₆]⁸⁺ avec le tensioactif [Cu-tren_{C18}]²⁺. Deux expériences ont été envisagées (stratégies 2 et 3 présentées plus haut).

1. Stratégie 2 : utilisation du tensioactif [Mo(Cu-tren)₅(Cu-tren_{C18})]⁸⁺

La deuxième expérience consiste à synthétiser des cristaux du complexe [Mo(Cu-tren)₆]⁸⁺ puis à les additionner au tensioactif [Cu-tren_{C18}]²⁺ permettant ainsi la métathèse d'un complexe de cuivre pour former le composé [Mo(Cu-tren)₅(Cu-tren_{C18})]⁸⁺.

Les cristaux du complexe [Mo(Cu-tren)₆](ClO₄)₈ ont été préparés tel que décrit précédemment dans la littérature²⁷. Ces cristaux ont ensuite été redissous dans un minimum d'eau avant d'être ajoutés au tensioactif [Cu-tren_{C18}]²⁺ dans le chloroforme. La solution bleue est alors agitée quelques heures et devient vert turquoise, traduisant la complexation d'au moins un fragment [Cu-tren_{C18}]²⁺ sur le complexe. La phase organique est alors extraite puis séchée sur sulfate de magnésium. Ce nouveau tensioactif est ensuite dispersé sur la phase aqueuse comportant 0.5 M de NaCl, comme pour les expériences précédentes.

a) Isotherme de la réaction de complexation

L'isotherme de la réaction est à nouveau très différente de celle correspondant au tensioactif de cuivre seul (Figure 248).

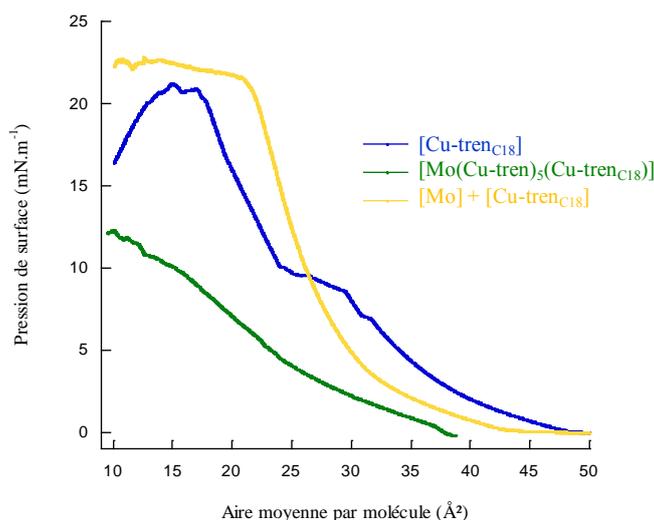


Figure 248 : Isothermes du tensioactif $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$, en présence des complexes $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ et $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]^{8+}$

La courbe isotherme obtenue pour le composé $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]^{8+}$ augmente pour une aire de surface très inférieure au tensioactif seul, 39 Å²/molec (courbe verte), ce qui suggère la complexation des précurseurs. Cependant, la pente de l'isotherme augmente moins fortement que dans le cas où seul l'octacyanomolybdate est utilisé dans la sous-phase aqueuse (courbe jaune). Il semble donc que la complexation soit moins efficace, ce qui peut s'expliquer par une grande stabilité du complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ en solution, rendant difficile l'échange de fragment $[\text{Cu-tren}]^{2+}$.

b) Microscopie à angle Brewster

Des images de la monocouche formée par le complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]^{8+}$ ont été enregistrées par microscopie à angle Brewster.

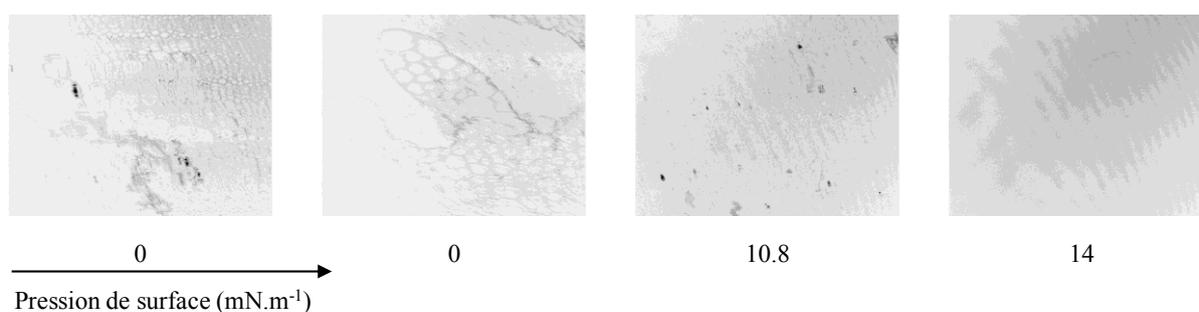


Figure 249 : Images BAM de la monocouche formée à partir du complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]$

Comme précédemment la monocouche se présente selon un état de liquide-épais à pression de surface nulle. Lorsque la monocouche est compressée un film homogène se forme pour une pression de surface d'environ 12 mN.m⁻¹.

2. Stratégie 3 : $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}_{(\text{sous-phase})} + [\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$

La troisième voie de synthèse consiste à préparer une solution de complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ puis à additionner le tensioactif $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$ pour former la monocouche.

La solution du complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ ne semble pas très stable dans le temps, sa couleur passant du vert au bleu au bout d'environ quatre heures. Ceci peut être expliqué par la forte dilution

des complexes qui peuvent tendre vers la formation de complexes neutres $[\text{MoCu}_2\text{-tren}]$, ou même vers une décomplexation totale des espèces. La présence de sels en grande concentration peut également poser des problèmes de stabilité des espèces. En vue de remédier à ce problème, les solutions utilisées n'ont jamais été stockées.

a) Isotherme de la réaction de complexation

L'isotherme correspondant à l'expérience est représentée sur la Figure 250.

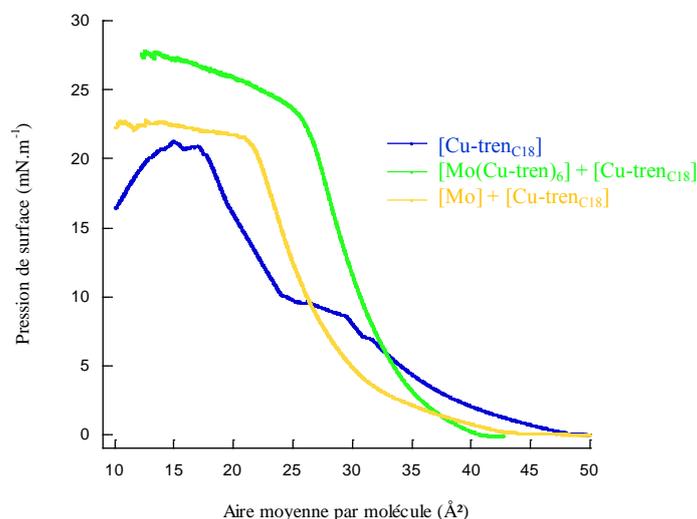


Figure 250 : Isothermes du tensioactif $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$, en présence du complexe $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ou $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]^{8+}$ formé in situ

L'isotherme du composé est encore une fois différente du précurseur de cuivre, et d'allure très semblable à celle obtenue lorsque seul l'octacyanomolybdate est présent dans la sous-phase. La courbe commence à croître pour une aire de surface très inférieure au tensioactif seul, 41 Å²/molec, puis augmente très brusquement, avec une pente plus forte que dans le cas de l'octacyanomolybdate seul. Ces résultats traduisent la complexation des deux précurseurs.

b) Microscopie à angle Brewster

Des images de la monocouche obtenue à partir du complexe $[\text{MoCu}_6]$ formé in situ ont été enregistrées par microscopie à angle Brewster (Figure 251).

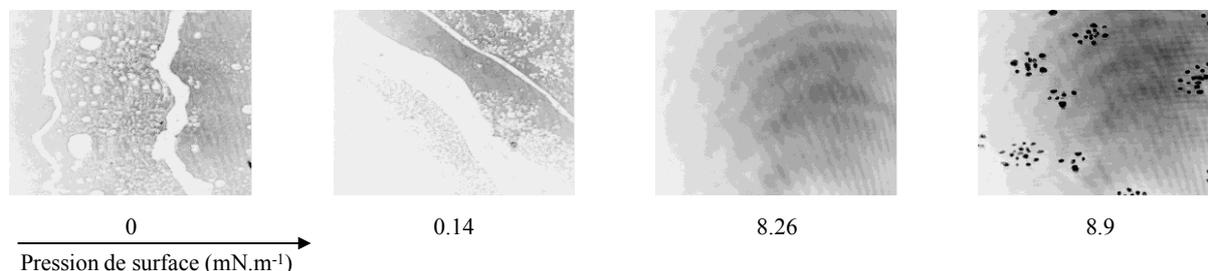


Figure 251 : Images BAM de la monocouche formée à partir des complexes $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6] + [\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]$

La monocouche se présente à nouveau selon un état de liquide-expansé à pression de surface nulle. La compression de la monocouche montre la formation d'un film homogène pour une pression de surface d'environ 8 mN.m⁻¹.

3. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge correspondant au complexe $[\text{MoCu}_6]$ formé in situ ont été enregistrés sur la gamme $3000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ pour le transfert d'une et de trois monocouche sur cristal de silicium ATR, et sont représentés ci-dessous (Figure 252).

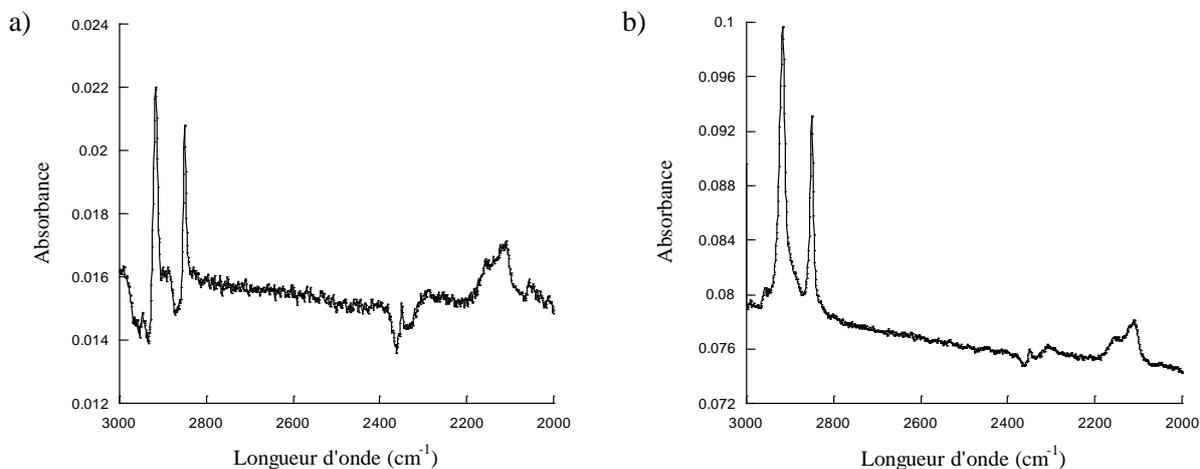


Figure 252 : Spectre Infra-Rouge de la monocouche a) Après un transfert ; b) Après trois transferts

Comme précédemment, les trois bandes observées aux plus grands nombres d'onde peuvent être attribuées aux vibrations des chaînes alkyles du tensioactif tren-C_{18} . Deux bandes correspondant aux ligands cyanures sont observables, avec des valeurs de 2111 cm^{-1} et 2150 cm^{-1} , identiques à celles reportées plus haut. Il est à noter que la bande de vibration correspondant aux ligands cyanures complexés est plus importante que lorsque l'expérience est réalisée avec le seul précurseur octacyanomolybdate dans la sous-phase, ce qui est attendu pour la complexation d'une espèce de type $[\text{MoCu}_6]$.

4. Etude photomagnétique des films par spectroscopie RPE

La spectroscopie RPE est de par sa grande sensibilité une méthode de choix pour l'étude des films formés. Pour les études sous irradiation lumineuse il peut être nécessaire d'utiliser un support transparent. La monocouche a ainsi été déposée sur un film de Melinex (un type de Mylar), et des films de différentes épaisseurs ont été formés (1, 5, 11, 31 et 51 couches). Les études RPE ont été réalisées sur des films de 51 couches et sur la monocouche. Le film étudié a été formé à partir de complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6](\text{ClO}_4)_8$ formé en solution et du tensioactif $[\text{Cu}(\text{tren-C}_{18})]^{2+}$ (stratégie de synthèse 3). Les études concernant les films du composé $[\text{Mo}(\text{Cu-tren}_{\text{C}_{18}})_2]$ (stratégie de synthèse 1) doivent être réalisées prochainement.

a) Etude du film de 51 couches

Dans un premier temps, le spectre du composé a été enregistré à basse température (Figure 253).

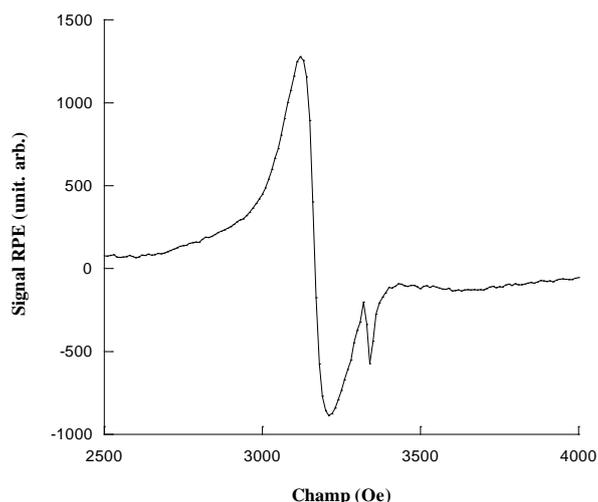


Figure 253 : Spectre RPE du film de 51 couches à 4 K

Le spectre RPE du film réalisé à 4 K montre une large raie principale attribuée aux ions Cu^{II} . Cette raie est centrée en $B_{\text{rés}} = 3169$ Oe et correspond à une valeur de $g_{\text{iso}} = 2.11$. Une deuxième raie d'intensité plus faible est observable pour $B_{\text{rés}} = 3340$ Oe ($g_{\text{iso}} = 2.00$). Cette raie supplémentaire n'apparaît pas généralement sur les complexes de cuivre, et correspond donc vraisemblablement à la présence de radicaux formés à partir du substrat en Mélinex.

L'irradiation du film a ensuite été effectuée sous deux longueurs d'onde différentes : verte ($\lambda = 525$ nm) et bleue ($\lambda = 488$ nm). Les spectres obtenus après 10 min d'irradiation du composé sont représentés ci-dessous (Figure 254) et comparés au spectre original réalisé à 4 K.

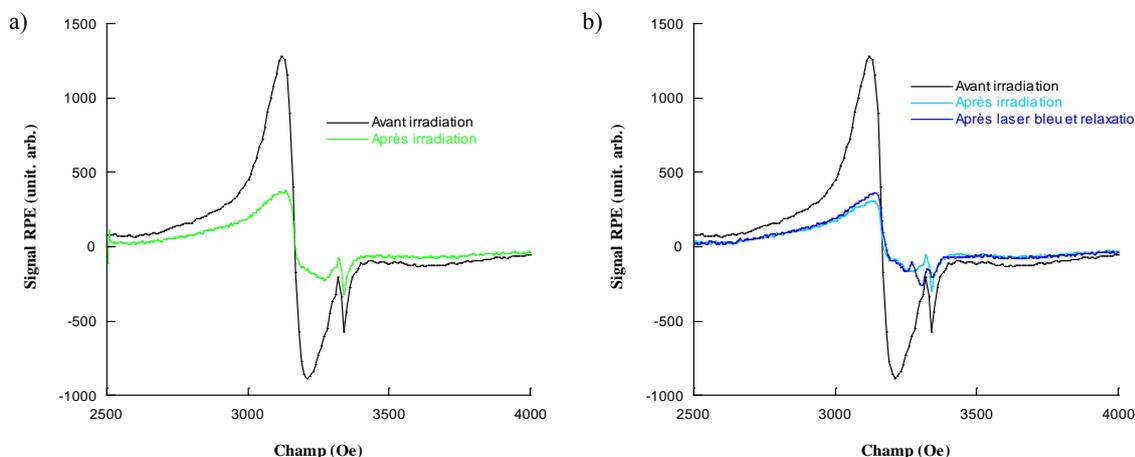


Figure 254 : Spectre RPE du film de 51 couches avant et après irradiation
a) Sous lumière verte (525 nm) à 4 K ; b) Sous lumière bleue (488 nm) à 4 K

Dans les deux cas l'irradiation lumineuse provoque une diminution immédiate du signal, caractéristique d'une interaction des ions Cu^{II} . La baisse du signal est légèrement plus importante sous lumière bleue, traduisant une photo-transformation des ions Cu^{II} plus efficace à 488 nm qu'à 525 nm, ce qui est attendu d'après la position de la bande d'intervallence du complexe $[\text{MoCu}_6]$ (située autour de 480 nm).

Lorsque le laser est coupé le signal reste identique à celui obtenu sous irradiation, ce qui montre l'existence d'un état métastable de longue durée de vie. Aucun nouveau signal n'est décelé, ni sur la

gamme de champ présentée ni à champ moitié, ce qui rend difficile toute explication de l'origine de cet état métastable.

Après l'irradiation du composé sous lumière bleue la température a ensuite été remontée à 110 K puis redescendue à 4 K où un nouveau spectre a été enregistré. Celui-ci a une intensité presque équivalente à celui réalisé juste après irradiation (Figure 254b, courbe bleu foncé). Il semble donc que la température de relaxation soit supérieure à 110 K, ce qui laisse penser que l'hypothèse du transfert électronique vers un état métastable $\text{Mo}^{\text{V}}\text{Cu}^{\text{II}}_5\text{Cu}^{\text{I}}$ soit accessible pour ce système.

b) Etude photomagnétique de la monocouche

La même étude RPE a ensuite été réalisée sur un film ne comprenant qu'une monocouche de produit, déposée sur le même substrat Mélinex. Pour obtenir suffisamment de signal RPE l'échantillon a été préparé sous la forme d'une superposition de cinq monocouches. L'évolution du signal sous irradiation lumineuse est présentée sur la Figure 255.

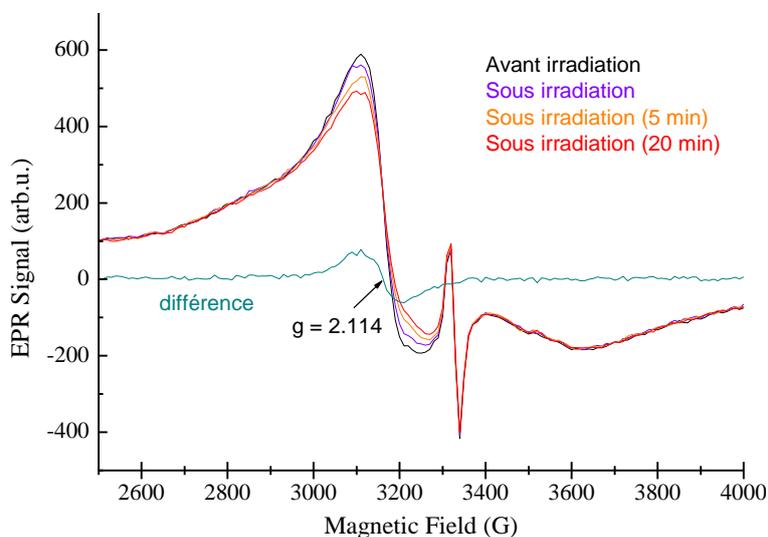


Figure 255 : Evolution du spectre RPE d'une monocouche sous irradiation à 4 K

Le spectre est tout d'abord enregistré à 4 K et montre la présence de deux raies : l'une large et centrée autour de 3170 G, l'autre fine apparaissant à 3340 G. Par comparaison avec les spectres enregistrés pour le film de 51 couches, la raie fine peut être attribuée à la présence de radicaux provenant du substrat. La raie large correspond à une contribution importante du support, et pourrait provenir de complexes $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$ résiduels, non complexés au précurseur de molybdène. L'irradiation de l'échantillon sous lumière bleue ($\lambda = 405 \text{ nm}$) provoque une diminution de la raie large, et le signal se stabilise après environ 20 minutes d'irradiation. La différence des deux spectres extrêmes (avant et après irradiation) montre une forme de raie typique de celle attendue pour les ions Cu^{II} (correspondant à un $g = 2.114$). De plus, il est clairement visible que la contribution du support n'est pas modifiée sous irradiation, ce qui permet d'affirmer que le signal photoactif est bien attribuable aux ions Cu^{II} . Des études supplémentaires sont en cours afin de confirmer ce résultat.

Le spectre suivant (Figure 256) montre que le spectre enregistré après irradiation (laser éteint, à 4 K, courbe noire) est superposable à celui sous irradiation, traduisant la présence d'un état métastable photo-induit de longue durée de vie.

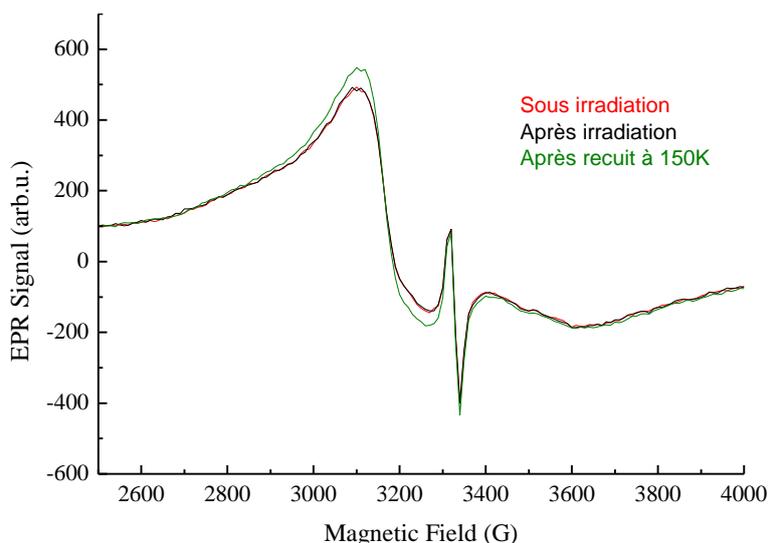


Figure 256 : Evolution du signal RPE de la monocouche sous irradiation et après recuit à 150 K

L'échantillon est ensuite remonté graduellement en température. Après avoir atteint 150 K la température est redescendue à 4 K et un nouveau spectre est enregistré (Figure 256, courbe verte), superposable à celui obtenu avant irradiation lumineuse.

L'étude RPE de la monocouche formée à partir du complexe $[\text{MoCu}_6\text{-tren}]^{8+}$ et du tensioactif $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$ mets ainsi en évidence un comportement photo-induit, avec la formation d'un état métastable de longue durée de vie persistant jusqu'à 150 K.

VI. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent la faisabilité de déposer sur surface des entités moléculaires discrètes de type MoCu_x par méthode Langmuir-Blodgett. Deux principaux systèmes ont été testés :

- L'association du précurseur octacyanomolybdate à un complexe amphiphile de cuivre a montré la formation de films homogènes d'un complexe de nucléarité probable $[\text{Mo}(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})_2]$.
- La formation in situ du complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_6]$ associé au tensioactif $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]$ a permis d'obtenir le dépôt sur surface de l'espèce $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]$.

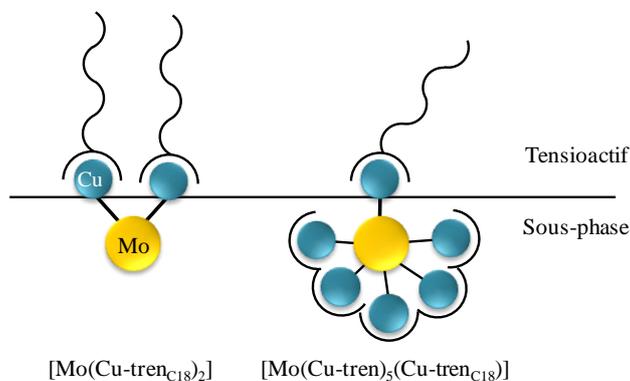


Figure 257 : Systèmes moléculaires photo-magnétiques développés dans ce chapitre

L'étude sous irradiation du deuxième complexe $[\text{Mo}(\text{Cu-tren})_5(\text{Cu-tren}_{\text{C18}})]$ par spectroscopie RPE a montré la conservation des propriétés magnétiques du composé une fois déposé sur support, que ce soit sous la forme de multicouches ou de la monocouche, l'état métastable persistant pour une température supérieure à 150 K.

Références

1. Butt H.-J.; Graf K.; M., K., *Physics and Chemistry of interfaces*. Wiley VCH:
2. Miller, S.; Drillon, M., *Magnetism: Molecules to Materials II*. Wiley VCH: 2001;
3. Roberts, G., *Langmuir-Blodgett films*. Plenum Press: Boston, 1990.
4. Overbeck, G. A.; Honig, D.; Mobius, D., *Thin Solid Films* **1994**, 242, (1-2), 213-9
5. Overbeck, G. A.; Honig, D.; Wolthaus, L.; Gnade, M.; Mobius, D., *Thin Solid Films* **1994**, 242, (1-2), 26-32
6. Petty, M. C., *Characterization and properties, in Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press: New York, 1990;
7. Talham, D. R.; Meisel, M. W., *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, (6), 3356-65
8. Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Amiell, J.; Delhaes, P., *Langmuir* **1999**, 15, (2), 289-92
9. Culp, J. T.; Park, J. H.; Frye, F.; Huh, Y. D.; Meisel, M. W.; Talham, D. R., *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, (23), 2642-8
10. ClementeLeon, M.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; GomezGarcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P., *Langmuir* **1997**, 13, (8), 2340-7
11. ClementeLeon, M.; Mingotaud, C.; Agricole, B.; GomezGarcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P., *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, 36, (10), 1114-6
12. Clemente-Leon, M.; Mingotaud, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P., *Thin Solid Films* **1998**, 327, 439-42
13. Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Soriano-Portillo, A.; Mingotaud, C.; Dominguez-Vera, J. M., *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 116, (1-3), 193-203
14. Adati, R. D.; Pavinatto, F. J.; Monteiro, J. H. S. K.; Davolos, M. R.; Jafelicci, M., Jr.; Oliveira, O. N., Jr., *New Journal of Chemistry* **2012**, 36, (10), 1978-84
15. Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Romero, F. M., *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, (7), 683-8
16. Chambers, R. C.; Atkinson, E. J. O.; McAdams, D.; Hayden, E. J.; Brown, D. J. A., *Chemical Communications* **2003**, (19), 2456-7
17. Dhindsa, A. S.; Bryce, M. R.; Ancelin, H.; Petty, M. C.; Yarwood, J., *Langmuir* **1990**, 6, (11), 1680-2
18. Clemente-Leon, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Mingotaud, C., *Advanced Materials* **2001**, 13, (8), 574-+
19. Torres, G. R.; Dupart, E.; Mingotaud, C.; Ravaine, S., *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (40), 9487-90
20. Tachibana, H.; Sato, F.; Matsumoto, M., *Thin Solid Films* **2000**, 372, (1-2), 237-9
21. Long, J. *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, France, 2009.
22. Choi, H. J.; Suh, M. P., *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (4), 1151-7
23. Kurth, D. G.; Lehmann, P.; Volkmer, D.; Colfen, H.; Koop, M. J.; Muller, A.; Du Chesne, A., *Chemistry-a European Journal* **2000**, 6, (2), 385-93
24. Polyzos, A.; Hughes, A. B.; Christie, J. R., *Langmuir* **2007**, 23, (4), 1872-9
25. Zhang, Z.; Fu, Q.; Huang, X.; Xu, J.; Liu, J.; Shen, J., *Chinese Journal of Chemistry* **2009**, 27, (7), 1215-20
26. Zhang, Z.; Fu, Q.; Li, X.; Huang, X.; Xu, J.; Shen, J.; Liu, J., *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2009**, 14, (5), 653-62
27. Herrera, J. M.; Marvaud, V.; Verdaguer, M.; Marrot, J.; Kalisz, M.; Mathoniere, C., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, (41), 5468-71

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'élaboration et la caractérisation d'assemblages supramoléculaires multimétalliques à propriétés de molécule-aimant ou photo-commutables.

Dans la continuité du travail engagé au laboratoire, de nouvelles molécules à haut spin ont été synthétisées à partir d'hexacyanométallates telles que le CoMn_6 et CrMn_6 ($S = 21/2$). Ce dernier composé présente un comportement d'aimant (jusqu'à 8 K) et d'importantes interactions intermoléculaires. L'influence de ces dernières sur les propriétés magnétiques peut être limitée par la synthèse d'un composé beaucoup moins symétrique de plus faible nucléarité $\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_2$ pour lequel la dilution du chrome dans une matrice de cobalt permet de retrouver le comportement de molécule-aimant.

L'influence des interactions intermoléculaires pour l'obtention de molécules-aimants a pu être également mise en évidence par la synthèse d'une famille de composés hétéro-tri-métalliques formés d'hexacyanométallates ($M = \text{Co}^{\text{III}}$, Cr^{III} , Fe^{III}) et d'une entité bimétallique $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-L-Tb}^{\text{III}}]^{3+}$ avec L un ligand de type base de Schiff. L'association des deux précurseurs permet la synthèse de trois types de complexes (soit neuf composés au total) : un « monomère » trinuécléaire $[\text{M}(\text{Cu-Tb})]$, un « dimère » hexanucléaire $[\text{M}(\text{Cu-Tb})_2]$ et la chaîne $\{\text{M}(\text{Cu-Tb})\}_n$. Tous les composés se comportent comme des molécules- (ou chaînes-) aimants, caractérisés par un temps de relaxation τ_0 plus long que celui du précurseur [Cu-Tb]. La comparaison des propriétés magnétiques de la famille montre que le comportement de molécule-aimant le plus efficace est obtenu pour les complexes incorporant l'ion Co^{III} diamagnétique. La présence du cobalt permet ainsi d'isoler magnétiquement les paires [Cu-Tb] dont l'interaction est à l'origine du comportement de molécule-aimant. A l'inverse, de faibles couplages antiferromagnétiques peuvent intervenir lorsque les ions Cr^{III} ou Fe^{III} sont présents, expliquant la baisse d'efficacité du système. L'obtention de cette famille de composés met donc en évidence le caractère crucial des interactions intermoléculaires et prouve que l'association d'un centre diamagnétique à une molécule-aimant peut permettre d'en améliorer sensiblement les performances.

L'utilisation de précurseurs similaires $[\text{M}_{3d}^{\text{II}}\text{-L-M}_{4f}^{\text{III}}]^{3+}$ ($\text{M}_{3d} = \text{Cu}, \text{Ni}$; $\text{M}_{4f} = \text{Gd}, \text{Tb}$), associés à des complexes octacyanométallates ($M = \text{Mo}^{\text{IV}}, \text{W}^{\text{IV}}$), en présence d'un troisième complexe $[\text{M}'(\text{terpy})_2]^{2+}$ ($M' = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$) a permis la synthèse d'un des premiers composés hétéro-tétramétalliques ainsi que d'une famille entière de complexes analogues. Ces composés sont formés d'un carré hétéro-tri-métallique, le complexe $[\text{M}'(\text{terpy})_2]^{2+}$ jouant le rôle de contre-ion : $[\text{M}_2(\text{M}_{3d}\text{-L-M}_{4f})_2][\text{M}'(\text{terpy})_2]_2$. Un des intérêts manifestes de cette famille de composés est la grande modularité qu'elle permet, puisque chaque ion métallique peut être modifié et que la nature même du ligand peut être changée ($L = \text{valen}, \text{valpn}$). Ainsi, onze composés ont été synthétisés et caractérisés, et montrent un comportement de molécule-aimant lorsque les ions Cu^{II} et Tb^{III} sont présents dans la structure. La co-cristallisation du complexe $[\text{M}'(\text{terpy})_2]^{2+}$ avec le carré molécule-aimant $[\text{M}_2(\text{Cu-L-Tb})_2]$ permet d'obtenir des composés multifonctionnels, dont les propriétés photochimiques ($M' = \text{Ru}, \text{Os}$) ou de complexe à transition de spin ($M' = \text{Fe}, \text{Co}$) sont actuellement en cours d'étude.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, des composés photo-magnétiques basés sur le système « Molybdène-Cuivre » ont été étudiés. La synthèse de complexes modèles permet désormais de mieux concevoir l'origine de leur comportement photo-magnétique. L'étude complète du complexe **MoZn₂-tren** met ainsi en évidence pour la première fois une transition de spin photo-induite centrée sur le molybdène. Si les précédents résultats du laboratoire avaient déjà permis de postuler l'hypothèse de l'existence de l'espèce photo-induite $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$, l'ensemble des techniques de caractérisation réunies dans ce manuscrit (RPE, XAS et XMCD, SQUID) ne laisse aujourd'hui plus de doute possible. La très faible présence d'ions Cu^{II} dans ce complexe ($< 10^{-4}$ %) a également permis de mettre en évidence sans ambiguïté, par RPE, le transfert électronique photo-induit $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{-Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{I}}$. Ce résultat a été par ailleurs confirmé grâce à l'étude par magnétométrie SQUID d'un complexe analogue dopé au cuivre **Mo(Zn_{0,95}Cu_{0,05})₂-tren**. Pour ce composé, des réarrangements structuraux autour de l'ion cuivre ont également été observés sous irradiation lumineuse par diffraction des rayons X sur monocristal, confirmant ainsi l'état de transfert de charge. Les différents comportements photo-magnétiques de la famille de composés $[\text{MoCu}_x]$ peuvent désormais être rationalisés par des considérations énergétiques prenant en compte les deux états métastables possibles $\text{Mo}^{\text{IV}}_{\text{haut spin}}$ et $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Cu}^{\text{I}}$, ainsi que par la structure cristallographique des composés (et notamment l'angle du pont cyanure $\text{M-C}\equiv\text{N-Cu}$).

Des architectures de type « Molybdène-Cuivre » de haute nucléarité ont également été synthétisées, grâce à l'emploi de ligands bloquants qui complexent les ions Cu^{II} dans une topologie spécifique (géométrie pyramide à base carrée). Les deux structures obtenues **[Mo₃Cu₄-Me₃tacn]** et **[Mo₆Cu₁₃-tacn]** se sont révélées photo-magnétiques, le dernier complexe conservant ses propriétés jusqu'à plus de 200 K. Pour les deux structures, les études par magnétométrie SQUID et spectroscopie RPE suggèrent l'existence d'un état photo-induit faisant intervenir une transition de spin centrée sur les ions molybdène, suivie d'un transfert électronique d'un seul centre molybdène sur un des ions cuivre adjacent.

Enfin, le dépôt de molécules photoactives $[\text{MoCu}_x]$ sur surface a été étudié par méthode Langmuir-Blodgett. L'utilisation d'un ligand bloquant à longue chaîne carbonée a permis la synthèse d'un complexe de cuivre amphiphile $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$ qui, associé au précurseur octacyanomolybdate, amène la formation d'une monocouche de composé moléculaire **[MoCu₂-tren_{C18}]**. Lorsque le même précurseur $[\text{Cu-tren}_{\text{C18}}]^{2+}$ est additionné à un complexe préformé **[MoCu₆-tren]** le dépôt de l'espèce **[Mo(Cu-tren)_x(Cu-tren_{C18})]** est obtenu. Les films formés se sont révélés photoactifs par étude en spectroscopie RPE, pour des dépôts de multicouches mais également sur la monocouche.

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit montre l'obtention d'un nombre important de nouveaux édifices hétéro bi-, tri- et tétra-métalliques à propriétés de molécules-aimants ou photomagnétiques. Ajoutés à ceux déjà obtenus au laboratoire, ils constituent ainsi une librairie de plus en plus importante de composés, qui peuvent être utilisés pour la synthèse contrôlée d'architectures plus complexes. Par la suite, l'objectif est donc assez naturellement de tenter d'obtenir la combinaison des deux propriétés au sein d'un même édifice pour synthétiser des molécules-aimants photo-commutables. Le peu d'exemples de tels composés existant dans la littérature traduit le challenge synthétique que cela représente. Cependant, les résultats obtenus d'édifices multifonctionnels sont prometteurs et permettent de rester optimistes quant à l'obtention de telles architectures.

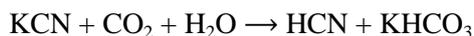
Annexe I : Sécurité

I. Dangerosité du ligand cyanure

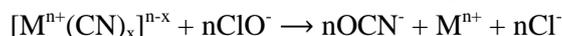
L'ion cyanure est une base relativement forte ($pK_a = 9.21$), qui se protone pour former l'acide cyanhydrique HCN, un poison violent entraînant la mort pour des taux situés entre 200 ppm et 400 ppm respirés après quelques minutes. A faibles concentrations, ce poison provoque maux de tête, nausées et vomissement. Le cyanure d'hydrogène est un poison cellulaire, qui se lie à certains ions métalliques comme l'ion ferrique du cytochrome mitochondrial pour former un complexe thermodynamiquement stable qui bloque le mécanisme de respiration cellulaire en empêchant la réduction des ions Fe^{III} en Fe^{II} et les transferts électroniques qui y sont associés. L'acide cyanhydrique se présente sous la forme d'un liquide volatil ($T_{eb}^{\circ} 25.7^{\circ}C$), ou d'un gaz à l'odeur d'amande amère décelable en moyenne à un taux d'1 ppm.

En cas d'intoxication les antidotes sont le nitrite d'amylo et le nitrite de sodium N_2O_2 associés au thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_4$. Les nitrites permettent une oxydation des ions ferreux en complexes ferriques tandis que le thiosulfate de sodium conduit à la formation de thiocyanates qui permettent l'évacuation par voie urinaire. Enfin, il est à noter que ce poison est également formé lors de la réaction entre l'ion cyanure et les alcaloïdes, le chloral, le permanganate, les chlorates et les peroxydes. En revanche, les complexes cyanés de type $[M(CN)_6]^{3-}$ ou $[M(CN)_8]^{3/4-}$ sont généralement stables.

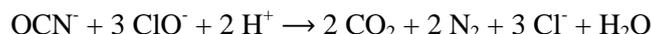
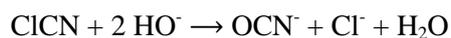
Les cyanures de potassium (KCN) ou de sodium (NaCN) se présentent sous la forme de poudres blanches (sans odeurs). Ils se décomposent à l'air en présence de dioxyde de carbone et d'humidité :



En pratique, la destruction des cyanures se fait en utilisant un bain de décontamination composé d'un mélange d'eau de javel (9 %) et d'une solution de soude 2 M. Les cyanures sont ainsi oxydés par l'hypochlorite de sodium qui conduit à la formation de cyanates² par la réaction suivante :



Cette réaction se fait en deux étapes dont la première est la formation de chlorure de cyanogène ClCN, puis sa transformation en cyanate OCN^- . Enfin, les cyanates sont dégradés en dioxyde de carbone et diazote par acidification du milieu et traitement par un excès d'hypochlorite de sodium :



II. Les sels de perchlorate

Les sels de perchlorate sont couramment employés pour cristalliser des composés, en dépit du danger inhérent à leur utilisation. Les risques d'explosion ne doivent pas être négligés, et quelques règles simples sont à respecter :

- Ne pas chauffer une solution contenant des perchlorate.
- Ne pas agiter un sel de perchlorate solide, ou le gratter avec une spatule métallique.
- Ne pas utiliser les ultrasons pour une solution contenant des perchlorate.
- Ne pas évaporer sous pression réduite ni filtrer sur fritté ou Büchner une solution contenant des perchlorate. Ne pas chauffer sous vide.

D'autres sels peuvent être utilisés comme alternative aux sels de perchlorate, comme les sels de nitrate, sulfate, halogénure, tétrafluoroborate ou triflate.

² G. Lunn, E. B. Sansone, *Destruction of hazardous chemicals in the laboratory*, Wiley, New York, 1990.

Annexe II : Magnétisme et fonctions d'ajustement

I. Propriétés magnétiques

1. Origine du phénomène

L'application d'un champ magnétique H sur un échantillon amène sur celui-ci une aimantation M , caractérisée par la susceptibilité magnétique du composé définie comme :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$$

Si le champ appliqué est suffisamment faible l'équation devient $\chi = M/H$. En pratique la susceptibilité magnétique est rapportée au nombre de mol de l'échantillon et est appelée susceptibilité magnétique molaire χ_m (donnée en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Le signe de l'aimantation (et donc de la susceptibilité magnétique) définit le comportement magnétique observé. Lorsque la susceptibilité magnétique est négative le composé est *diamagnétique*, alors qu'une aimantation positive résulte en un comportement *paramagnétique*.

a) Différents comportements magnétiques

La composante diamagnétique est intrinsèque à la matière et doit donc toujours être prise en compte. Le diamagnétisme tire son origine de la déformation du nuage électronique sous l'application d'un champ magnétique extérieur. Le matériau génère alors un champ intrinsèque s'opposant au champ extérieur appliqué. Cette composante est indépendante de la température et du champ magnétique appliqué et est de très faible amplitude, de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. D'un point de vue pratique, elle est calculée d'après des tables empiriques, les *tables de Pascal*.

Lorsqu'un composé comporte un ou plusieurs électrons célibataires, il acquiert un comportement paramagnétique correspondant à une valeur positive de la susceptibilité magnétique : $\chi_m = \chi_m^{dia} + \chi_m^{para}$. Les moments magnétiques du matériau sont indépendants les uns des autres mais s'orientent lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué, produisant une aimantation. Ce comportement varie en température selon la *Loi de Curie*. Lorsque les centres paramagnétiques interagissent entre eux, d'autres types de comportement sont observés et se manifestent par des déviations à la loi de Curie. Le *ferromagnétisme* correspond à un alignement parallèle des centres magnétiques, l'*antiferromagnétisme* à un alignement antiparallèle. Ce dernier cas est appelé *ferrimagnétisme* lorsque les spins des atomes ne se compensent pas.

b) Etablissement de la Loi de Curie

L'hamiltonien correspondant à l'interaction d'un moment magnétique avec un électron non apparié est donné par $\mathbf{H} = g \beta H \mathbf{S}$. L'application d'un champ magnétique provoque la levée de dégénérescence des niveaux m_s par l'*Effet Zeeman*. L'énergie de chaque état est quantifiée et définie par un moment magnétique μ_i tel que :

$$\mu_i = \partial E_i / \partial H = -m_s g \beta$$

L'aimantation totale du matériau est obtenue en faisant la somme des aimantations individuelles suivant une distribution de Boltzmann :

$$M = \mathcal{N}_A \frac{\sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial H} \right) \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)}$$

Une simplification a ensuite été apportée par Van Vleck, approximant l'équation par un développement en énergie : $E_i = E_i^0 + E_i^{(1)} H + E_i^{(2)} H^2 + \dots$.

En ajoutant l'approximation $H \ll k T$ l'expression de la susceptibilité molaire s'écrit alors :

$$\chi_m = \mathcal{N}_A \frac{\sum_i \left(\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2 E_i^{(2)} \right) \exp(-E_i^{(0)}/kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)}/kT)}$$

Quand toutes les énergies E_i sont linéaires en champ le coefficient de second ordre s'annule et l'équation peut se simplifier :

$$\chi_m = \mathcal{N}_A \frac{\sum_i \left(\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} \right) \exp(-E_i^{(0)}/kT)}{\sum_i \exp(-E_i^{(0)}/kT)}$$

Le cas le plus simple consiste à considérer un unique centre magnétique. Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué (et toujours H/kT petit) la levée de dégénérescence Zeeman donne :

$$E_i = M_S g \beta H$$

$$E_i^{(0)} = 0 ; E_i^{(1)} = M_S g \beta ; \text{avec } M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$$

Ce qui permet d'écrire l'expression de la *Loi de Curie* :

$$\chi_m = \frac{\mathcal{N}_A g^2 \beta^2}{3 k T} S (S+1)$$

c) Interaction entre centres magnétiques

L'interaction magnétique a également été rationalisée pour des composés moléculaires. Un exemple consiste à considérer un composé dinucléaire où deux ions métalliques identiques de spin $S = 1/2$ sont reliés par un ligand diamagnétique. L'interaction entre les deux spins donne un spin total $S = \{0, 1\}$ avec deux énergies associées $E_{(S=0)}$ et $E_{(S=1)}$. La différence d'énergie entre ces deux niveaux est définie par $J = E_{(S=0)} - E_{(S=1)}$ avec J le paramètre d'interaction. L'expression de la susceptibilité molaire devient alors la suivante, établie pour la première fois par *Bleaney* et *Bowers* pour un dimère de cuivre :

$$\chi_m = \frac{2 \mathcal{N}_A g^2 \beta^2}{k T (3 + \exp(-J/kT))}$$

Où le paramètre d'interaction J est défini comme : $J = 2k + 4\beta S = J_F + J_{AF}$, avec $J_F = 2k$ (positif) et $J_{AF} = 4\beta S$ (négatif), k l'intégrale d'échange, S celle de recouvrement et β l'intégrale de transfert. Cette expression permet d'obtenir le type d'interaction magnétique par le modèle de *Kahn* et *Briat*, en fonction du recouvrement des orbitales magnétiques (orbitale(s) de plus haute énergie comportant un (des) électron(s) célibataire(s)). Si le recouvrement orbitalaire est nul (orbitales orthogonales), le terme $4\beta S$ l'est aussi et le couplage sera ferromagnétique, $J_F = 2k$. A l'inverse, un recouvrement non nul provoque la compétition des deux contributions engendrant un couplage antiferromagnétique.

La généralisation du couplage magnétique entre deux spins S_i et S_j a été ensuite formalisée à l'aide d'un Hamiltonien phénoménologique par *Heisenberg*, *Van Vleck* et *Dirac*.

$$\mathbf{H}_{HVVD} = \sum_{i,j} -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g \beta \mathbf{H} \mathbf{S}$$

Avec J_{ij} la constante d'échange et $g \beta \mathbf{H} \mathbf{S}$ la contribution de l'effet Zeeman dû à l'application du champ H . Plus la constante J_{ij} est élevée et plus l'état fondamental est peuplé à basse température.

d) Levée de dégénérescence à champ nul : zero-field splitting

Le comportement de *zero-field splitting* intervient lorsque le spin de l'état fondamental possède une multiplicité de spin supérieure à 2. Une levée de dégénérescence à champ nul intervient alors. L'hamiltonien décrivant le *zero-field splitting* donne également la composante anisotrope du système :

$$H_{ZFS} = D \left(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (S_x^2 - S_y^2)$$

Avec S la valeur du spin de l'état fondamental, S_x , S_y et S_z les opérateurs de spin, D le paramètre d'anisotropie uniaxiale et E le paramètre d'anisotropie rhombique.

2. Molécules-aimants

a) Définition et paramètres

Les molécules-aimants sont des entités discrètes capables de conserver une aimantation après l'application d'un champ magnétique. A l'inverse d'un aimant classique l'hystérèse magnétique a ici une origine moléculaire due à des effets quantiques. Ceux-ci sont visibles par des sauts dans l'hystérèse traduisant des renversements d'aimantation possibles par effet tunnel.

Le comportement de molécule-aimant a été reporté pour la première fois en 1980 avec le composé Mn_{12} -acétate³, et son comportement magnétique a été étudié en 1993⁴. Le complexe présente ainsi une aimantation rémanente en dessous d'une certaine température, appelée température de blocage T_B . Cette structure comporte un cubane $Mn^{IV}_4O_4$ entouré par huit ions Mn^{III} reliés entre eux par des ligands acétates, et aux Mn^{IV} par des ponts oxo. L'interaction entre les spins permet d'établir un diagramme d'état de spin. La molécule possède un axe d'aimantation facile, et cette anisotropie magnétique se traduit (en dessous de la T_B) par une levée de dégénérescence à champ nul de l'état fondamental, décrit par un double puits de potentiel.

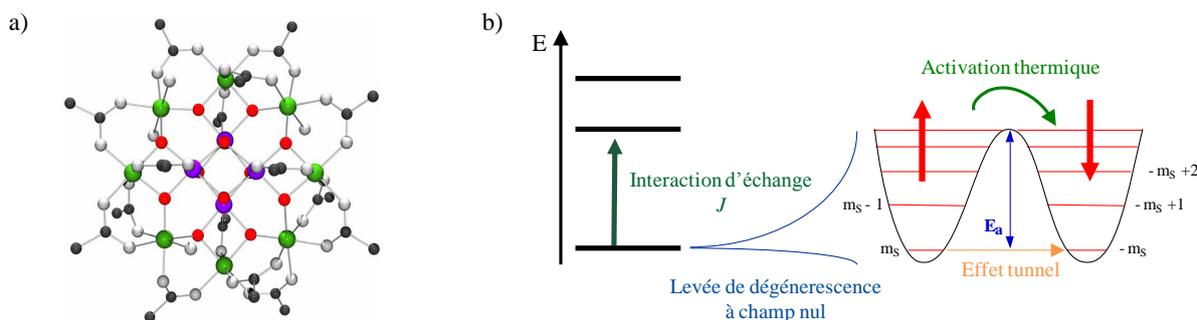


Figure 258 : a) Cluster Mn_{12} -ac ; b) Double puit de potentiel à champ nul

L'application d'un champ magnétique au matériau déforme le double puits, peuplant l'état $M_s = S$. Lorsque le champ magnétique n'est plus appliqué, le double puits redevient symétrique et seul l'état précédemment favorisé reste peuplé. Si la barrière d'énergie est suffisamment importante, l'aimantation reste bloquée et fait apparaître un cycle d'hystérèse. En vue d'améliorer les propriétés de tels composés, la température de blocage et la barrière d'activation thermique E_a (proportionnelle à l'anisotropie D de la molécule) doivent être les plus hautes possibles. A titre d'exemple, le cluster précédent Mn_{12} -ac a un temps de relaxation à 2 K de 1.4 mois⁵. Les conditions nécessaires à l'obtention d'une molécule-aimant sont :

- Une valeur de spin S élevée à l'état fondamental
- Une anisotropie magnétique D négative et de valeur absolue élevée
- Une forte constante d'échange J entre les ions paramagnétiques, afin que le niveau fondamental soit suffisamment séparé des premiers états excités

³ Lis, T., *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **1980**, 36, 2042-2046

⁴ Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature*, **1993**, 365, 141-143

⁵ Villain, J. ; Hartman-Boutron, F. ; Sessoli R. ; Rettori, A. ; *Europhysics Letters*, **1994**, 27, 159-164

- Un couplage J' intermoléculaire faible afin d'isoler magnétiquement les molécules les unes des autres

Depuis la synthèse du cluster Mn_{12} -ac bien d'autres molécules-aimants ont été développées, basée sur l'utilisation de métaux $3d^6$, de lanthanides⁷, etc.

II. Calculs des fonctions d'ajustement

L'Hamiltonien isotrope d'Heisenberg-Van Vleck-Dirac s'écrit $\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$, ou encore :

$$\mathbf{H} = - (J/2) [\mathbf{S}_T^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2]$$

avec $\mathbf{S}_T = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$, donc $|S_1 - S_2| \leq S_T \leq |S_1 + S_2|$, ou $S_T = \{ |S_1 + S_2|, |S_1 + S_2 - 1|, \dots, |S_1 - S_2| \}$

Les valeurs des énergies associées sont obtenues d'après la relation :

$$E(S_T) = - (J/2) [S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)]$$

L'équation précédente se simplifie pour un dinucléaire en :

$$E(S_T) = - J S_T (S_T + 1)$$

A partir de ces valeurs, la fonction d'ajustement est ensuite obtenue par la relation :

$$\chi_m T = \frac{g^2 N \beta^2}{k} \left[\frac{\sum_{S_T} 2 m_S^2 e^{-E(S_T)/kT}}{\sum_{S_T} P_i e^{-E(S_T)/kT}} \right] \text{ avec } P_i \text{ le nombre d'états } m_S$$

Et l'équation se simplifie pour un dinucléaire en :

$$\chi_m T = \frac{g^2 N \beta^2}{3k} \left[\frac{\sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2 S_T + 1) e^{-E(S_T)/kT}}{\sum_{S_T} (2 S_T + 1) e^{-E(S_T)/kT}} \right]$$

Il peut être utile de vérifier l'exactitude de cette fonction. Une des manières de le faire est de poser $J = 0$ (absence de couplage), dans ce cas la loi de Curie doit être retrouvée.

1. Complexes $[CoMn_6\text{-valen}][Co]$ et $[CoMn_6\text{-valen}](ClO_4)$

Les complexes comportent six ions Mn^{III} (d^4 , $S = 2$) et un (ou deux) ions Co^{III} (d^6 , $S = 0$) diamagnétiques. Considérons des interactions intermoléculaires entre dimères de manganèses. L'Hamiltonien isotrope d'Heisenberg-Van Vleck-Dirac est $\mathbf{H} = -J \mathbf{S}_{Mn} \cdot \mathbf{S}_{Mn}$. Les valeurs des états de spin pour une paire Mn^{III} - Mn^{III} sont donc $S_T = \{ 0, 1, 2, 3, 4 \}$. Les valeurs des énergies associées sont donc $E(S_T) = \{ 0, -2J, -6J, -12J, -20J \}$. A partir de ces valeurs l'expression finale de la fonction d'ajustement pour ce système s'écrit :

$$\chi_m T = 3 \frac{g_{Mn}^2 N \beta^2}{3k} \left[\frac{180 e^{20J/kT} + 84 e^{12J/kT} + 30 e^{6J/kT} + 6 e^{2J/kT}}{9 e^{20J/kT} + 7 e^{12J/kT} + 5 e^{6J/kT} + 3 e^{2J/kT} + 1} \right]$$

Le facteur 3 au début de l'équation traduit le fait que trois dimères de manganèse sont considérés, par molécule.

2. Complexe $[Co_{0.8}Cr_{0.2}Mn_2\text{-valen}]$

Pour simuler les courbes expérimentales du complexe, la démarche consiste à considérer les interactions intervenant dans les complexes $CrMn_2$ -valen au sein d'une matrice de complexes $CoMn_2$ -valen, en prenant en compte le ratio 80/20 pour $CoMn_2/CrMn_2$.

Considérons dans un premier temps le complexe $CrMn_2$ -valen, composé d'un ion Cr^{III} ($S = 3/2$), et de 2 ions Mn^{III} ($S = 2$). Le tableau des différents états de spin est présenté ci-dessous :

⁶ Moushi, E. ; Lampropoulos, C. Wernsdorfer, W. ; Christou, G. ; Tasiopoulos, A. ; *JACS*, **2010**, *132*, 16146.

⁷ Woodruff, D. ; Winpenny, R. ; Layfield, R. ; *Chemical Reviews*, **2013**.

| Spin total S | S* | E _i |
|--------------|----|----------------|
| 3/2 | 0 | -15J/2 |
| 1/2 | 1 | -6J |
| 3/2 | 1 | -13J/2 |
| 5/2 | 1 | -9J |
| 7/2 | 2 | -21J/2 |
| 5/2 | 2 | -7J |
| 3/2 | 2 | -9J/2 |
| 1/2 | 2 | -3J |
| 9/2 | 3 | -12J |
| 7/2 | 3 | -15J/2 |
| 5/2 | 3 | -4J |
| 3/2 | 3 | -3J/2 |
| 11/2 | 4 | -27J/2 |
| 9/2 | 4 | -8J |
| 7/2 | 4 | -7J/2 |
| 5/2 | 4 | 0 |

Tableau 61 : Tableau des différents niveaux d'énergie et valeurs de spins associées

Ces valeurs permettent d'écrire la fonction d'ajustement associée au système CrMn₂ :

$$\chi_m T = \frac{N g^2 \beta^2}{2 k} \frac{\text{Numérateur}}{\text{Dénominateur}}$$

Avec le numérateur :

$$35 + 84 e^{7J/2kT} + 165 e^{8J/kT} + 286 e^{27J/2kT} + 10 e^{3J/2kT} + 35 e^{4J/kT} + 84 e^{15J/2kT} + 165 e^{12J/kT} + e^{3J/kT} + 10 e^{9J/2kT} + 35 e^{7J/kT} + 84 e^{21J/2kT} + 35 e^{9J/kT} + 10 e^{13J/2kT} + e^{6J/kT} + 10 e^{15J/2kT}$$

Et le dénominateur :

$$6 + 8 e^{7J/2kT} + 10 e^{8J/kT} + 12 e^{27J/2kT} + 4 e^{3J/2kT} + 6 e^{4J/kT} + 8 e^{15J/2kT} + 10 e^{12J/kT} + 2 e^{3J/kT} + 4 e^{9J/2kT} + 6 e^{7J/kT} + 8 e^{21J/2kT} + 6 e^{9J/kT} + 4 e^{13J/2kT} + 2 e^{6J/kT} + 4 e^{15J/2kT}$$

Afin de prendre en compte le ratio 80/20 de CoMn₂/CrMn₂, l'expression devient alors :

$$\chi_m T = 0.2 \frac{N g^2 \beta^2}{2 k} \frac{\text{Numérateur}}{\text{Dénominateur}} + 0.8 \frac{g^2}{8} S_{Mn} (S_{Mn} + 1)$$

3. Complexe [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂

Le complexe comporte deux ions Mo^{IV} (d², S = 0) (diamagnétiques), deux ions Cu^{II} (d⁹, S = 1/2), deux ions Gd^{III} (4f⁷, S = 7/2) ainsi que deux ions Ni^{II} (d⁸, S = 1).

Considérons tout d'abord une paire [CuGd]³⁺ seule. L'expression de l'Hamiltonien isotrope d'Heisenberg-Van Vleck-Dirac appliquée au système est $H = -J S_{Cu} \cdot S_{Gd}$. Les valeurs des états de spin pour la paire [CuGd]³⁺ sont donc S_T = { 3, 4 }, et les valeurs des énergies associées donnent E(S_T) = { 0, 4J }, ce qui permet d'écrire :

$$\chi_m T = \frac{4 N \beta^2}{k} \left[\frac{15 g_{(S_T=4)}^2 + 7 g_{(S_T=3)}^2 e^{-4J/kT}}{9 + 7 e^{-4J/kT}} \right]$$

Cette expression permet d'obtenir une valeur globale du facteur de Landé g. Le dinucléaire considéré étant asymétrique, les valeurs g_{Cu} et g_{Gd} sont obtenues à partir des valeurs de g_(S_T=4) et g_(S_T=3), en utilisant les formules suivantes :

$$g_{S_T} = \frac{(1+C)}{2} g_{Gd} + \frac{(1-C)}{2} g_{Cu}$$

$$\text{et } C = \frac{S_{Gd}(S_{Gd} + 1) - S_{Cu}(S_{Cu} + 1)}{S_T(S_T + 1)}$$

Comme il a été vu plus haut que $S_T = \{ 3, 4 \}$ alors $C_{(S_T=3)} = 5/4$ et $C_{(S_T=4)} = 3/4$, ce qui donne $g_{(S_T=3)} = \frac{9g_{(Gd)} - g_{(Cu)}}{8}$ et $g_{(S_T=4)} = \frac{7g_{(Gd)} + g_{(Cu)}}{8}$.

Le complexe $[\text{Mo}_2(\text{Cu-valpn-Gd})_2][\text{Ni}(\text{terpy})_2]_2$ comporte deux paires $[\text{CuGd}]$, l'expression de l'Hamiltonien correspondant sera donc $\mathbf{H} = -2 J S_{Gd} \cdot S_{Cu}$. De plus, les deux ions Ni^{II} apportent une contribution paramagnétique. L'expression finale de la fonction d'ajustement pour ce système est donc :

$$\chi_m T = 2 \frac{4 N \beta^2}{k} \left[\frac{15 g_{(S_T=4)}^2 + 7 g_{(S_T=3)}^2 e^{-4J/kT}}{9 + 7 e^{-4J/kT}} \right] + 2 \frac{N g^2 \beta^2}{3k} S_{Ni} (S_{Ni} + 1)$$

Si la fonction d'ajustement précédente ne permet pas de simuler les données expérimentales convenablement, il est possible d'ajouter une contribution prenant en compte d'éventuelles interactions intermoléculaires (avec une constante d'échange J'). De plus, la contribution TIP (paramagnétisme indépendant de la température) peut être prise en compte par l'ajout d'un paramètre N_α . L'expression devient alors :

$$\chi_m T = 2 \left[\frac{4 N \beta^2 T F}{k T - J' F} \right] + 2 \frac{N g^2 \beta^2}{3k} S_{Ni} (S_{Ni} + 1) + N_\alpha T$$

$$\text{avec } F = \frac{15 g_{(S_T=4)}^2 + 7 g_{(S_T=3)}^2 e^{-4J/kT}}{9 + 7 e^{-4J/kT}}$$

En utilisant l'expression précédente, il est alors possible de simuler la courbe expérimentale pour obtenir les valeurs de J, J', g_{Gd} et g_{Cu} .

Annexe III : Méthodes de caractérisation

I. Spectroscopie Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés en diluant l'échantillon dans du KBr finement broyé avant pastillage sous presse. L'appareil utilisé est un spectromètre Bio-Rad Win-IR FTS 165 à transformée de Fourier entre 4000 et 250 cm^{-1} (résolution de 4 cm^{-1}).

Complexes octaédriques $[M(\text{CN})_6]^{n-}$

Les complexes octaédriques possèdent treize modes normaux de vibration dont quatre sont actifs en spectroscopie Infra-Rouge, de symétrie F_{1u} . Deux modes de vibration actifs correspondent à des vibrations de déformation δ_{MCM} (350 – 500 cm^{-1}) et δ_{CMC} (60 – 130 cm^{-1}), peu utilisés dans l'étude des spectres des complexes. Les deux modes de vibration particulièrement utilisés sont les modes ν_6 (2000 – 2200 cm^{-1}) et ν_8 (300 – 600 cm^{-1}). Le premier mode ν_6 correspond à la vibration d'élongation antisymétrique du ligand cyanure, alors que le mode ν_8 représente la vibration d'élongation de la liaison M-C.

Complexes octacoordonnés $[M(\text{CN})_8]^{n-}$

Les complexes $[M(\text{CN})_8]^{n-}$ présentent plusieurs géométries possibles dont les plus courantes sont le dodécaèdre triangulaire de symétrie D_{2d} , l'antiprisme à base carrée D_{4d} et le prisme trigonal bicappé C_{2v} . En symétrie D_{2d} quatre modes normaux de vibration sont actifs en Infra-Rouge : deux modes de symétrie B_2 (2105 et 2124 cm^{-1}) et deux autres modes de symétrie E (2127 et 2129 cm^{-1}). Lors d'écarts à la géométrie un dédoublement des modes E peut apparaître, ainsi que l'apparition des modes A_1 (2115 et 2136 cm^{-1}). Un tableau récapitulatif des principales bandes cyanures des précurseurs utilisés est reporté ici (Tableau 62) :

| Composé | ν_{CN} (cm^{-1}) |
|---|--|
| $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ | 2128 |
| $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ | 2116 |
| $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ | 2130 |
| $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ | 2060, 2101, 2125, 2127, 2134 |
| $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]$ | 2055, 2096, 2125, 2127, 2137 |

Tableau 62 : Principales bandes de vibrations de précurseurs cyanés

Complexation des précurseurs à un deuxième centre métallique $M-\text{C}\equiv\text{N}-M'$

L'ion cyanure libre a une fréquence de vibration d'élongation située à 2080 cm^{-1} . Lorsque le ligand coordonne un métal cette bande de vibration est généralement décalée vers les plus hauts nombres d'onde du fait de la σ -donation. Lorsqu'un deuxième ion métallique se coordonne au ligand cyanure plusieurs effets interviennent, dont le résultat varie en fonction de la nature des centres métalliques. Un premier effet σ -donneur de l'ion cyanure vers le métal coordonné à l'azote provoque une augmentation de la fréquence de vibration. D'autre part la rétrodonation π de l'ion métallique coordonné au carbone augmente, afin de compenser la baisse de densité électronique sur le ligand, ce qui provoque l'effet inverse d'abaisser la fréquence de vibration de l'ion cyanure. Pour les systèmes étudiés au cours de ce travail de thèse l'effet de la rétrodonation π est en général plus faible que l'effet σ -donneur. En résultat la coordination d'un deuxième centre métallique provoque généralement une augmentation de la longueur d'onde de vibration de l'ion cyanure.

II. Magnétométrie SQUID

Les mesures magnétiques ont été effectuées au laboratoire sur deux magnétomètres SQUID (pour Superconducting QUantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S et XL, et sur un PPMS (pour Physical Property Measurement System). Les champs appliqués atteignent 50 à 90 kOe et les températures varient de 1.8 à 300 K. D'un point de vue pratique, les échantillons (5 – 50 mg) sont placés dans des gélules puis bloqués dans une paille qui est ensuite insérée dans le SQUID. Si l'échantillon est cristallin, le champ appliqué peut provoquer une orientation des cristallites qui modifie les propriétés observées. Pour annuler cet effet et prendre en compte toutes les orientations des cristaux, ceux-ci peuvent être broyés en pastille ou fixés dans de la graisse.

Le magnétomètre SQUID est l'outil le plus utilisé pour mesurer des moments magnétiques. C'est un appareil très sensible, permettant de mesurer de très faibles champs, jusqu'à 3.10^{-16} Wb (le Weber est une densité de flux, $1 \text{ Wb} = 1 \text{ T.m}^2$, ou encore 10^{-8} emu). Par comparaison, un aimant de réfrigérateur produit 0.01 T. L'appareil est constitué d'un bouclier supraconducteur à l'intérieur duquel se trouvent plusieurs bobines supraconductrices couplées à l'échantillon et reliées au détecteur. Hors du bouclier, un aimant permet de produire des champs magnétiques importants. Lorsque la gélule se déplace dans les bobines, un courant électrique est créé par les moments magnétiques de l'échantillon. C'est ce courant qui est détecté, et qui produit des variations de tension externe du SQUID. La tension de sortie du détecteur est donc directement proportionnelle aux variations de courant détecté dans les bobines, ce qui permet la détermination du moment magnétique de l'échantillon.

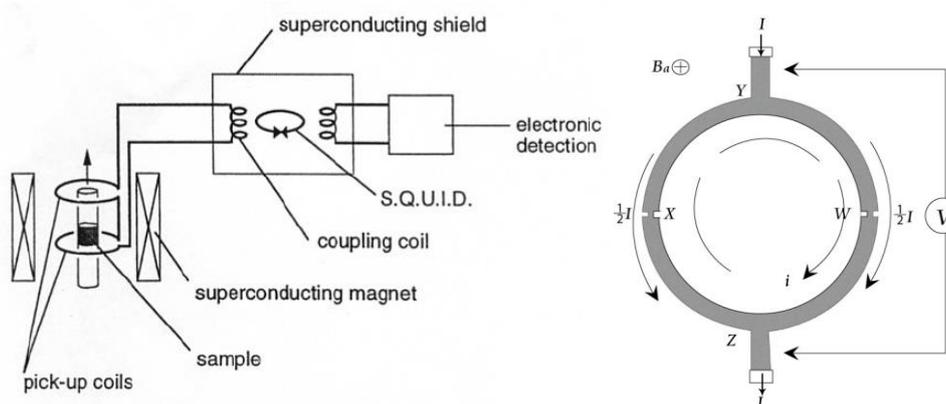


Schéma 8 : Jonction Josephson et magnétomètre

Plus précisément, les bobines sont constituées d'un matériau supraconducteur en forme d'anneau, coupé en deux endroits par un matériau isolant. Deux électrons couplés (paire de Cooper) peuvent passer d'un supraconducteur à l'autre (à travers l'isolant) par effet tunnel. Ce phénomène est appelé effet Josephson, et chaque partie de l'anneau sera donc une jonction Josephson. S'il n'y a pas d'obstacle dans la boucle, la géométrie du dispositif impose que le flux magnétique sortant de l'anneau soit un nombre entier de quantum de flux Φ_0 , défini par la relation $\Phi_0 = h / 2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb, avec h la constante de Planck et e la charge de l'électron ($2e$ représentant donc la charge de la paire de Cooper). Cependant, les barrières isolantes des jonctions Josephson induisent un décalage de la phase de la fonction d'onde qui dépend de la valeur du courant qui les traverse. Ces interférences sont constructives lorsque le flux magnétique est un multiple de Φ_0 ($0, \Phi_0, 2\Phi_0, \text{etc.}$) et destructives lorsque la valeur du flux atteint $\Phi_0/2, 3/2\Phi_0, \text{etc.}$). Ces interférences produisent une densité de courant critique que l'appareil peut supporter, et c'est cette valeur qui est responsable que la très bonne sensibilité du SQUID. Le SQUID transforme ensuite les variations de courant critiques en variations de tension, qui sont plus faciles à mesurer en pratique. L'appareil peut fonctionner selon deux modes : en courant continu (mesures DC) ou en courant alternatif (mesures AC).

a) Mesures en courant continu (DC)

Les mesures en courant continu (DC) permettent de déterminer la valeur du moment magnétique de l'échantillon. Typiquement, l'allure de la courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température donne accès à la nature du couplage magnétique : ferromagnétique, ferrimagnétique, antiferromagnétique (Figure 259). La simulation des courbes de $\chi_m T$ en fonction de T donne accès aux valeurs de la constante d'interaction d'échange magnétique J et du facteur de Landé g .

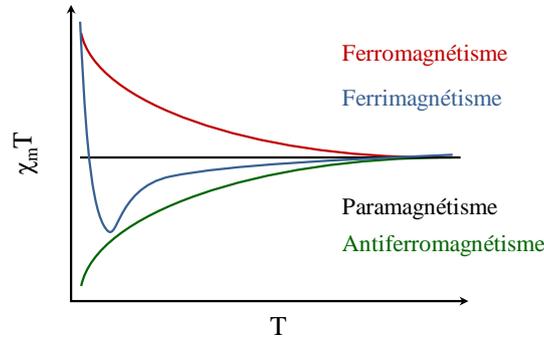


Figure 259 : Courbes $\chi_m T = f(T)$ obtenues en fonction des différents comportements magnétiques

La courbe d'aimantation en fonction du champ $M = f(H)$, effectuée à basse température, donne accès au nombre quantique total de spin S du composé. Lorsque le champ magnétique appliqué est important (et la température suffisamment faible), la loi de Curie ne s'applique plus. Des effets de saturation peuvent alors se manifester, dont la théorie a été établie par *L. Brillouin*. L'aimantation est alors calculée à l'aide d'une fonction de partition Z définie telle que :

$$Z = \sum_{M_S=-S}^{+S} \exp(-M_S g \beta H / k T) = \sinh [(2S + 1)y/2] / \sinh (y/2), \text{ avec } y = g \beta H / k T$$

L'aimantation s'écrit alors :

$$M = N k T \frac{\delta \ln Z}{\delta H}$$

Ce qui permet de définir la *fonction de Brillouin* $B(y)$ telle que :

$$M = N g \beta S B(y)$$

$$\text{avec } B(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} y\right), \text{ et } \coth(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$$

La simulation des courbes expérimentales de première aimantation permet donc d'obtenir la valeur de l'aimantation à saturation, reliée au spin total du composé, ainsi que la valeur du facteur de Landé g .

A haut champ, l'expression précédente se simplifie pour donner $M_{sat} = N_a g \beta S$, avec M_{sat} la valeur de l'aimantation à saturation. M_{sat} est généralement exprimée en magnéton de Bohr (M / β) et est donc directement reliée à S par la relation $M_{sat} = g S$ (et donc si $g = 2$, $M_{sat} = 2 S$). Lorsqu'un composé se comporte comme un aimant classique, la réorientation des domaines magnétiques produit l'ouverture d'un cycle d'hystérèse, donnant accès aux valeurs d'aimantation rémanente M_r et du champ coercitif H_c (Figure 260).

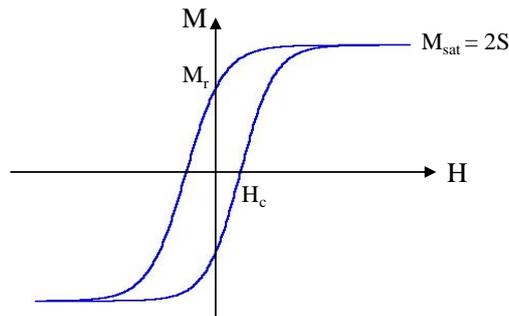


Figure 260 : Cycle d'hystérèse d'un composé magnétique

Des mesures résolues en temps peuvent également être effectuées et apporter des informations sur la dynamique de spin. Par exemple, il est possible de mesurer la décroissance en temps de l'aimantation rémanente d'un échantillon. Typiquement, un fort champ est tout d'abord appliqué au composé, puis enlevé et l'aimantation mesurée au cours du temps. En utilisant une simple loi exponentielle les données permettent d'avoir accès au temps de relaxation τ : $M(t) = M(t_0) \exp(-t/\tau)$.

Un dernier type d'expériences sont communément réalisées et consistent à comparer des courbes d'aimantation effectuées en présence et en absence de champ. Ces courbes sont appelées ZFC – FC pour *Zero Field Cooled – Field Cooled* et donnent accès à la température de curie de composés. Pour effectuer la courbe ZFC l'échantillon est refroidi sans champ, puis un faible champ est appliqué et l'aimantation est enregistrée lors de la remontée en température. Le système est ensuite refroidi en présence de champ et l'aimantation réenregistrée (FC). La température à laquelle les deux courbes $\chi_m = f(T)$ divergent correspond à la température irréversible T_{IRREV} . La température critique est trouvée au maximum de la courbe ZFC. La différence entre ces deux températures donne une idée de la distribution des temps de relaxations, suivant la taille de nanoparticules par exemple. Pour un aimant moléculaire, les deux températures coïncident pratiquement.

b) Mesures en courant alternatif (AC)

La magnétométrie squid permet d'effectuer un deuxième type de mesures en présence d'un champ alternatif. Le champ appliqué oscille en fonction du temps selon $H = H_0 + h \cos(\omega t)$, avec H_0 un champ continu (présent ou non), h l'amplitude du champ et ω la fréquence angulaire du courant alternatif, telle que $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence du courant alternatif exprimée en Hz. La valeur de susceptibilité $\chi_{AC} = \delta M / \delta H$ n'est plus la même qu'en champ continu pour lequel $\chi_{DC} = M / H$. Il est à noter que pour les faibles champs l'égalité $\chi_{AC} = \chi_{DC}$ est retrouvée.

Lors de mesures AC, la valeur de l'aimantation s'écrit telle que :

$$M_{AC} = M_0 + h [\chi_m' \cos(\omega t) + \chi_m'' \sin(\omega t)]$$

$$\text{ou encore } M_{AC} = \mu \cos(\omega t - \theta) \text{ avec } \theta = \arctan(\chi_m' / \chi_m''), \text{ et } \chi_{AC} = \sqrt{\chi_m'^2 + \chi_m''^2}$$

La susceptibilité magnétique se compose alors d'une partie réelle χ_m' (signal en phase avec le champ) et d'une partie imaginaire χ_m'' (signal hors phase). Cette technique donne accès à la dynamique de l'aimantation des nanoaimants moléculaires, en faisant varier la fréquence f appliquée. Pour une température donnée, la population de chaque état est régie par une distribution de Boltzmann. Celle-ci nécessite un certain temps de relaxation, ou temps d'équilibre τ qui varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff} / kT), \text{ avec } \tau_0 = \frac{2\pi \hbar^2 \rho c^5}{3 |V_{10}|} \left[\frac{S^2}{U_{eff}} \right]^3$$

avec ρ la vitesse du son dans le matériau, c la vitesse de la lumière dans le vide et $|V_{10}|$ l'élément de la matrice spin-phonon

Le facteur pré-exponentiel τ_0 est donc proportionnel à $[S^2 / U_{eff}]^3$, traduisant le fait que, pour une barrière énergétique donnée U_{eff} (ΔE), plus le spin de l'état fondamental est élevé et plus le temps de relaxation du système sera long. A température fixe, la représentation de χ_m'' en fonction de la fréquence présente un maximum f_{max} relié au temps τ par la relation $\tau = 1 / 2\pi f_{max}$. En pratique, le tracé de la courbe $\ln(\tau) = f(1/T)$ donne une droite permettant de déterminer facilement les valeurs de τ_0 et U_{eff} (Figure 261b). Les mêmes valeurs peuvent être retrouvées à partir de la courbe de χ_m' mais en prenant cette fois non plus le maximum de la courbe mais son point d'inflexion. De la même manière, ces résultats peuvent être retrouvés en traçant les courbes de χ_m' et χ_m'' en fonction de la température, pour différentes fréquences (Figure 261a).

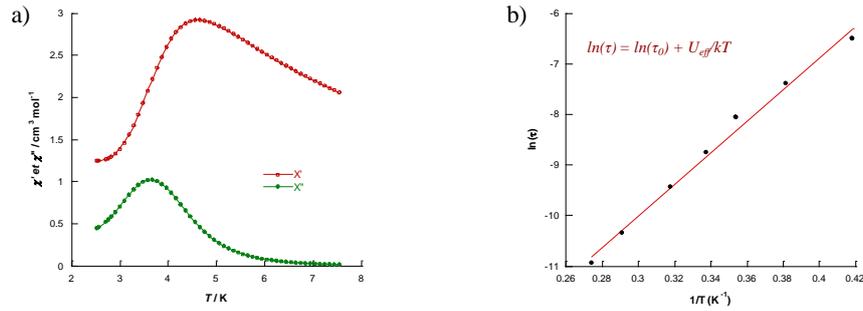


Figure 261 : a) Susceptibilité magnétique réelle (χ_m') et imaginaire (χ_m'') en fonction de la température ; b) Courbe $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$ et la régression linéaire permettant de trouver τ_0 et U_{eff}

Lorsque la fréquence augmente, le maximum des susceptibilités se déplace vers les hautes températures ce qui est considéré comme la signature du comportement de molécule-aimant. Les valeurs de τ_0 classiquement rencontrées pour une molécule-aimant sont de l'ordre de 10^{-7} s ($\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-7}$ s pour le complexe Mn_{12} -ac). Des valeurs plus faibles (10^{-10} s à 10^{-13} s) sont trouvées pour des particules superparamagnétiques. Pour des valeurs de τ_0 très faibles ($< 10^{-13}$ s) la loi d'Arrhénius ne s'applique plus, le système présente alors plusieurs phénomènes de relaxation.

c) Micro- et nano-squid

Le micro-SQUID a été développé dans les années 1990 à Grenoble⁸ par W. Wernsdorfer. Cette fois-ci l'échantillon est déposé directement dans la boucle SQUID. C'est la technique la plus sensible actuellement existante, avec une sensibilité de l'ordre de 10^{-17} emu. En revanche, le champ pouvant être appliqué est assez limité (1.4 T), mais il peut être balayé extrêmement rapidement (jusqu'à 1 T/s, avec une stabilité de 1 $\mu\text{T/s}$). La gamme de température accessible est réduite mais permet d'accéder à des températures extrêmement basses (0.03 – 6 K) grâce à un cryostat à dilution $^3\text{H}/^4\text{H}$. De plus, la taille du dispositif permet d'étudier des cristaux uniques (échantillons de 10 à 500 micromètres), comme ci-dessous pour des particules de cobalt⁹ (Figure 262).

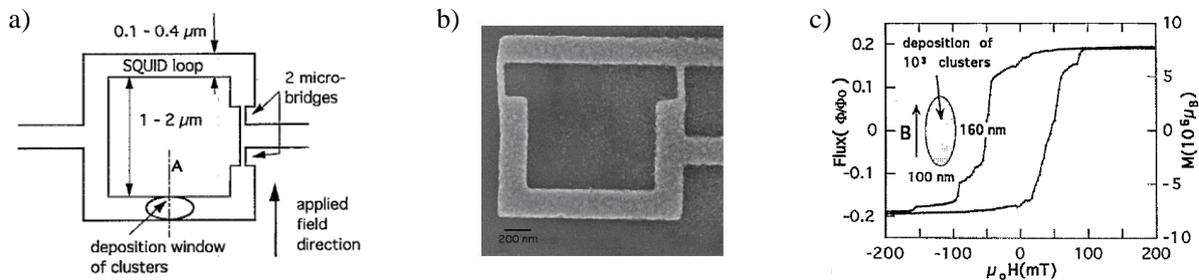


Figure 262 : a) Boucle micro-SQUID ; b) Image du micro-squid ; c) Cycle d'hystérèse de particules de cobalt

Plus récemment, les avancées technologiques ont rendu possible l'élaboration du nano-SQUID où les jonctions Josephson sont réduites à 1 nm par l'utilisation de nanotubes de carbone¹⁰. Cette technique, développée par W. Wernsdorfer *et al*¹¹ est la seule à ce jour qui permette d'observer le caractère de molécule-aimant sur la molécule unique.

⁸ a) Veauvy, C. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2002 ; b) Wernsdorfer, W. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996 ; c) Tiron, R. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004

⁹ Wernsdorfer, et. al., A., *Journal of Applied Physics* 1995, 78, (12). 7192-5.

¹⁰ Awschalom, D.; Flatte, M. E., *Nature Physics* 2007, 3, (3). 153-9

¹¹ Urdampilleta, M.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W., *Nature Materials* 2011, 10, 7. 502

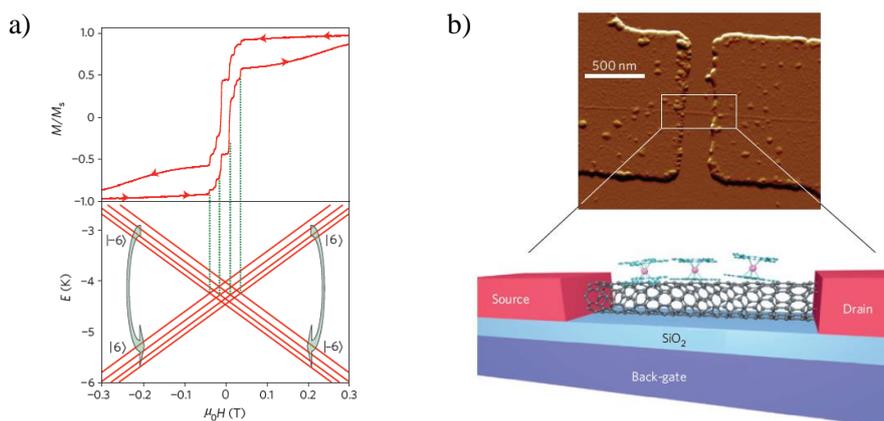


Figure 263 : Comportement de molécule-aimant observé sur une molécule unique de $TbPc_2$ grâce au nano-SQUID

a) Cycle d'hystérèse du composé à 0.04 K ; b) Schéma du dispositif

Les sondes micro-Hall peuvent également être utilisées¹². A la différence du micro-SQUID, elles fonctionnent sur une gamme plus large de températures (0.035 – 300 K). Elles supportent aussi des champs magnétiques transverses plus importants. Leur sensibilité est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-15} emu.

Unités et constantes

Les grandeurs magnétiques ne sont pas exprimées ici dans le système S.I. mais dans le système c.g.s., utilisé par la communauté du magnétisme moléculaire. La susceptibilité magnétique sera exprimée en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, et l'aimantation en magnétons de Bohr. La valeur de quelques constantes est rappelée ici :

$$\begin{aligned} \text{Nombre d'Avogadro } N &= 6.022 \cdot 10^{23} \\ \text{Magnéton de Bohr } \beta &= \frac{e \hbar}{2 m_e} = 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ Erg} \cdot \text{Oe}^{-1} \quad (1 \text{ Erg} = 10^{-7} \text{ J}) \\ \text{Constante de Boltzmann } k &= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.695 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \\ N \beta &= 5584.939 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

III. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur monocristal est une technique incontournable puisqu'elle permet d'obtenir sans ambiguïté la structure des molécules obtenues ainsi que de comprendre leur organisation. Le phénomène de diffraction X a été découvert par *M. von Laue*, récompensé par le prix Nobel en 1914, mais a également été beaucoup étudié par *W. H. et W. L. Bragg* (prix Nobel en 1915).

Les rayons X ont une longueur d'onde qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å). La loi de Bragg permet d'obtenir les distances inter-réticulaires du composé par la relation $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$, avec d_{hkl} la distance entre deux plans cristallographiques, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X reçus par l'échantillon (Schéma 9).

¹² Bokacheva, L.; Kent, A. D.; Walters, M. A., *Physical Review Letters* **2000**, 85, (22). 4803-6.

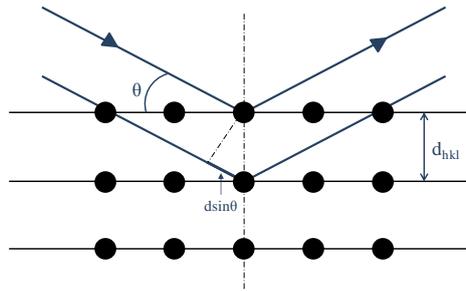


Schéma 9 : Principe de la diffraction des rayons X

Au laboratoire, les études cristallographiques ont été réalisées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles BRUKER Kappa-APEXII. La longueur d'onde utilisée correspond à la raie $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur à lame de graphite. Le monocristal sélectionné est monté sur tige de verre (collage à l'araldite) qui est ensuite placée sur une tête goniométrique. Les données sont enregistrées avec APEX2 suite (BRUKER). La structure est résolue par méthodes directes (SHELXS 86). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique ont été raffinés par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme SAINT (BRUKER), SADABS est utilisé pour les corrections d'absorption multi-scan. La qualité des mesures est obtenue par le « merging factor » $R(\text{int})$.

IV. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les expériences RPE ont été réalisées en collaboration avec l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP) sur monocristaux, sur un spectromètre Bruker ESP 300 bande X (9.375 GHz) sur la gamme de température 4 – 300 K. La modulation en fréquence du champ magnétique a été fixée à 100 kHz. Les mesures sous photo-irradiation ont été réalisées avec un laser accordable directement dirigé sur l'échantillon. Un des intérêts de la spectroscopie RPE est qu'elle permet de mettre en évidence les transitions entre les niveaux d'énergie. Celles de plus hauts niveaux d'énergie peuvent être visibles en utilisant la bande X (9.38 GHz) alors que les transitions des niveaux d'énergie les plus bas ne sont accessibles qu'à beaucoup plus hautes fréquences¹³. La RPE permet également de déterminer le signe du paramètre d'anisotropie D . De plus, il est possible d'enregistrer les spectres RPE d'un monocristal selon différentes orientations, ce qui rend possible la détermination d'un axe d'aimantation facile du cristal.

Pour un spin électronique $S = 1/2$, trois profils de spectres peuvent se présenter : isotrope, axial ou rhombique :

- Le spectre RPE d'un système isotrope présente une seule raie et permet d'avoir accès à une valeur de g_{iso} définie par la relation : $h\nu = \mu_B g_{\text{iso}} B_{0,\text{rés}}$, avec $h\nu$ correspondant à la fréquence appliquée (9.375 GHz en bande X), $B_{0,\text{rés}}$ la valeur du champ résonnant et μ_B le magnéton de Bohr électronique ($1 \mu_B = 9.274009 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$, $h\nu = 9.375 \times 6.626029 \cdot 10^{-28} \text{ J}$).
- Dans le cas d'un profil de spectre axial le spectre est dissymétrique. Il présente une raie d'un côté de la ligne de base, correspondant à une valeur de $g_{//}$, et une deuxième raie correspondant à g_{\perp} .
- Enfin, un profil de spectre rhombique donne accès à trois valeurs principales : g_{max} correspondant au maximum de la raie située au dessus de la ligne de base, g_{min} correspondant au minimum et g_{mid} correspondant au croisement de la ligne de base.

V. Spectroscopie d'absorption X et XMCD

L'utilisation des rayons X permet d'exciter des électrons de couches profondes d'un atome. En fonction de l'énergie du photon incident, des couches spécifiques sont excitées. Les transitions possibles obéissent à la règle de sélection $\Delta L = \pm 1$. Par exemple, l'absorption de rayons X au seuil K

¹³ Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Physical Review B* **1997**, 56, (13). 8192-8

correspond à l'excitation d'un électron 1s, celle au seuil L_1 correspond à un électron d'une couche 2s, etc. Le spectre d'absorption X se décompose en plusieurs régions en fonction de la gamme d'énergie concernée : la partie XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*) et la partie EXAFS (pour *Extended X-ray Absorption Fine Structure*).

Les expériences de dichroïsme circulaire magnétique (XMCD) dérivent directement de la spectroscopie d'absorption X. L'application d'un champ magnétique externe amène une levée de dégénérescence des états M_J par l'effet Zeeman en $2J + 1$ états. L'expérience consiste ainsi à enregistrer des spectres d'absorption X pour différentes polarisations du rayon incident, en présence d'un champ magnétique. Le signal dichroïque est obtenu par soustraction des spectres d'absorptions enregistrés en polarisation circulaire gauche et droite. La polarisation du faisceau rajoute des règles de sélection qui deviennent : $\Delta M_J = +1$ pour la polarisation circulaire gauche et $\Delta M_J = -1$ pour la polarisation circulaire droite.

VI. Diffraction de neutrons polarisés

Les neutrons, porteurs de spin ($S = 1/2$), interagissent avec les noyaux atomiques et les moments magnétiques, leur utilisation donne donc accès à beaucoup d'informations telles que les énergies des plus bas niveaux ou la densité de l'aimantation¹⁴. Un faisceau de neutrons polarisés est envoyé sur un échantillon, ce qui permet de mesurer le ratio des intensités I^+ et I^- des neutrons quand leur spin est respectivement parallèle ou opposé à l'aimantation. Ces données permettent d'obtenir une valeur du rapport de flipping $R = I^+/I^-$, lié au facteur de structure par la relation :

$$R = \frac{I^+}{I^-} = \left(\frac{F_N + F_M}{F_N - F_M} \right)^2 = \left(\frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right)^2$$

avec $\gamma = F_M/F_N$, F_N le facteur de structure nucléaire et F_M le facteur de structure magnétique

Lorsqu'il y a transition d'un état paramagnétique à un état ordonné, un changement des intensités des réflexions nucléaires apparaît, ainsi que de nouvelles réflexions dites magnétiques. La soustraction des deux signaux permet d'obtenir la composante purement magnétique, et le facteur de structure magnétique F_M donne directement accès à la densité magnétique. Il est donc possible d'observer l'apparition de densités de spin sur des atomes précis et ainsi de mettre en évidence des mécanismes d'interaction magnétique tels que la délocalisation de spin. De plus, ces mesures permettent la détermination de l'état fondamental de clusters moléculaires à haut spin. Un bon exemple d'application de la diffraction de neutrons polarisés (expérience PND) peut être vu sur un cluster¹⁵ Fe_8 (Figure 264).

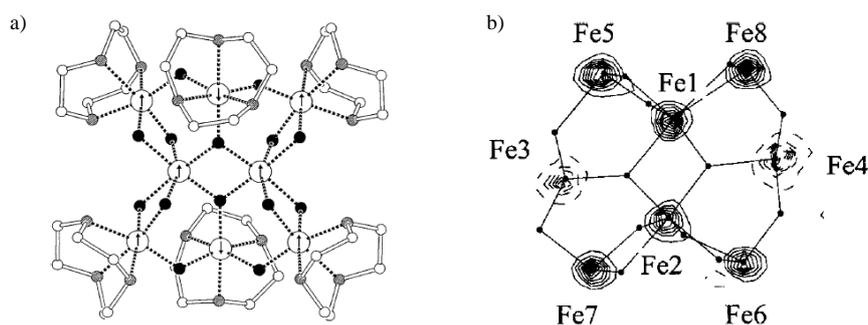


Figure 264 : a) Cluster Fe_8 ; b) Carte de densité de spin obtenue par expérience PND

Ce cluster composé de 8 Fe^{III} ($S = 5/2$) possède un état de spin fondamental $S = 10$ qui provient de l'addition de six spins parallèles ($S = 15/2$) et de deux antiparallèles ($S = 5$). L'utilisation des neutrons

¹⁴ Gillon, B., *Molecules to Materials*. Wiley-VCH: 2002; Vol. I.

¹⁵ a) Pontillon, Y.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Ressouche, E.; Schweizer, J.; Lelievre-Berna, E., *Journal of the American Chemical Society* 1999, 121, (22). 5342-3. ; b) Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D., *Physical Review Letters* 1997, 78, (24). 4645-8.

polarisés a permis de créer une carte de densité de spin mettant en évidence la localisation de chacun des spins.

Annexe IV : Quelques composés supplémentaires...

Plusieurs composés sont présentés dans cette annexe. Les premiers ont été brièvement décrits dans la première partie du manuscrit (*Partie A, Chapitre I*). Les autres complexes sont issus des multiples essais de cristallisation... « *serendipity route* ! »

I. Partie A, Chapitre I : Assemblages polymétalliques

1. Chaîne MoNi₂-cyclen [Mo(CN)₄ {(μ-CN)Ni(C₈H₂₀N₄)}₂]

Synthèse

29 mg de Ni(ClO₄)₂·6H₂O (0,08 mmol, 2 éq., poudre verte) sont ajoutés à 13,8 mg de *cyclen* (1,4,7,10-tetraazacyclododecane, poudre blanche) (0,08 mmol, 2 éq.) dans un mélange eau/acétonitrile (2: 1, 30 mL). La solution devient rose après quelques minutes d'agitation. 20 mg de K₄[Mo(CN)₈].2H₂O (0,04 mmol, 1 éq.) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution précédente sans agitation.

Rendement : 20 %. IR (KBr) : 2162, 2148, 2136, 2114, 2105, 2099, 1635, 1450, 1090, 990.

Structure cristallographique

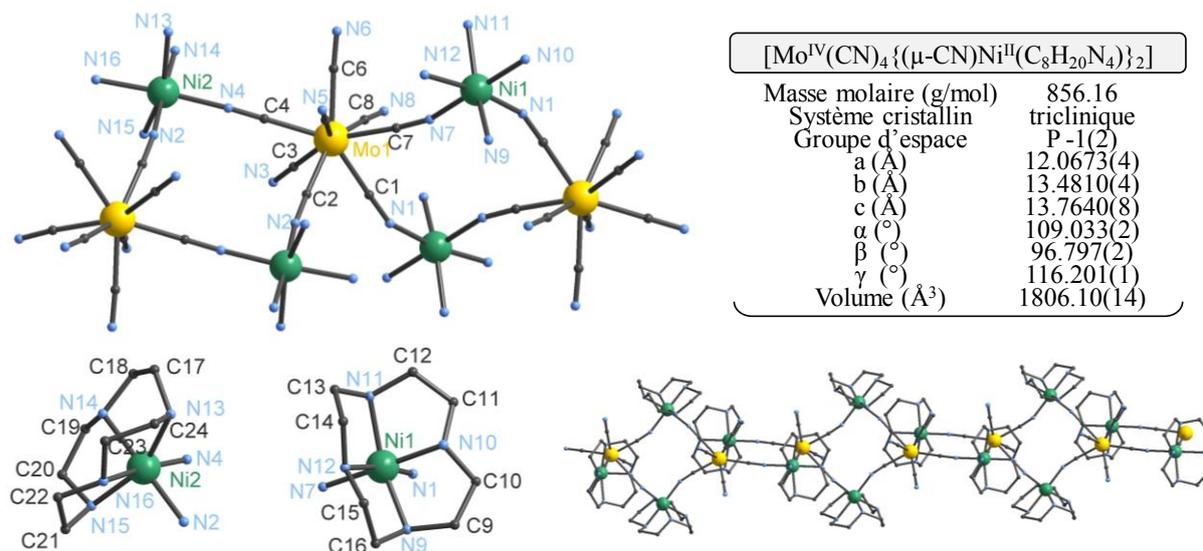


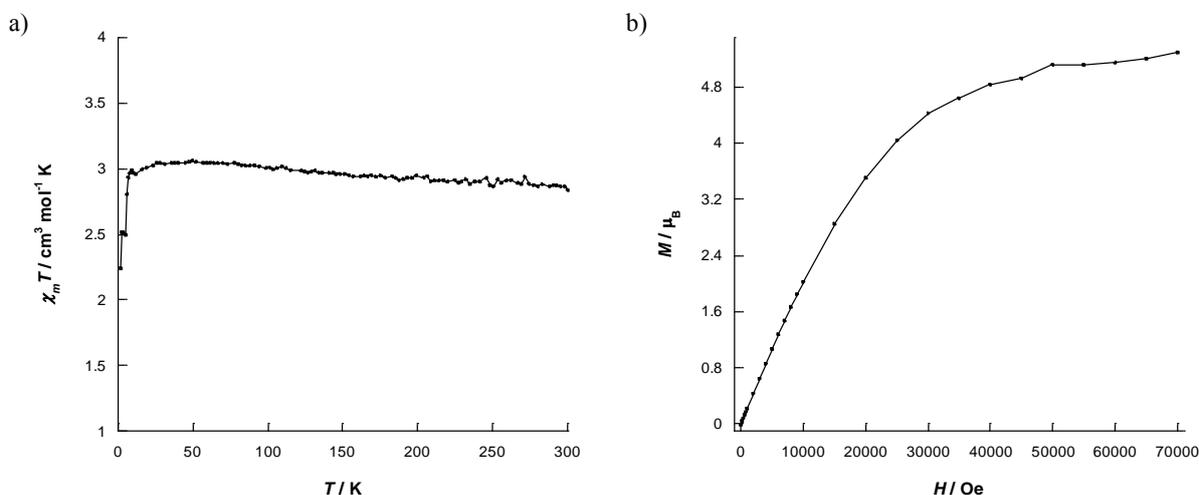
Figure 265 : Structure du complexe *MoNi₂-Cyclen* et principales données cristallographiques

Le système cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1*. L'unité asymétrique est composée d'un atome d'octacyanomolybdate et de deux complexes [Ni(*cyclen*)]²⁺, cinq molécules d'eau complètent la structure. Le complexe cristallise en chaîne de carrés MoNi₂ reliés entre eux par les atomes de molybdène. Les carrés sont décalés les uns par rapport aux autres d'un angle d'environ 88°. L'atome de molybdène est donc relié à quatre ions Ni^{II}. Les ponts cyanures sont linéaires du côté du molybdène, avec des valeurs variant entre 174.8° et 179.6°. Du côté des ions Ni^{II} les ponts cyanures sont beaucoup plus coudés, avec des valeurs comprises entre 149.7° et 162.5°. Les atomes de nickel sont hexacoordonnés, quatre positions étant occupées par le ligand *cyclen* et les deux autres formées avec les ligands cyanures. Les distances Ni-N vers le ligand bloquant sont légèrement plus longues que celles formées avec les cyanures. Dans le cristal les chaînes sont isolées les unes des autres, la plus courte distance intermétallique étant relevée entre deux atomes de molybdène et de nickel et vaut 5.2 Å.

| [MoNi ₂ -cyclen] | |
|------------------------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Mo-C | 2.1491(18)-2.1657(21) |
| C≡N libres | 1.1466(30)-1.1541(27) |
| C≡N coordonnés | 1.1479(32)-1.1518(37) |
| Ni1-N(≡C) | 2.0623(18)-2.0928(13) |
| Ni1-N (ligand) | 2.0845(13)-2.1262(23) |
| Ni2-N(≡C) | 2.0451(13)-2.0569(21) |
| Ni2-N (ligand) | 2.0937(14)-2.1284(24) |
| Ni1---Ni1 (intermoléculaire) | 6.9067(5) |
| Ni2---Ni2 (intermoléculaire) | 7.2040(4) |
| Mo---Ni1 (intermoléculaire) | 5.1897(3) |
| Mo---Ni2 (intermoléculaire) | 5.2793(4) |
| Mo---Mo (intermoléculaire) | 7.8045(4) |
| Angles (°) | |
| Mo-C-N libres | 176.262(198)-179.640(211) |
| Mo-C-N coordonnés | 174.797(152)-178.384(161) |
| Ni1-C1-N1 | 149.666(167) |
| Ni2-C2-N2 | 162.520(191) |
| N1-Ni1-N7 | 86.540(66) |
| N2-Ni2-N4 | 88.282(74) |
| C1-Mo-C7 | 74.323(69) |
| C2-Mo-C4 | 81.344(74) |
| C1-Mo-C2 | 72.245(79) |

Tableau 63 : Principales distances interatomiques et angles du complexe **MoNi₂-cyclen**

Propriétés magnétiques

Figure 266 : a) Variation du produit $\chi_m T$ pour le composé **MoNi₂-cyclen** b) Courbe de première aimantation

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $2.86 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, proche de celle attendue de $2.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour deux ions Ni^{II} ($S = 1$, $g = 2.1$), les ions Mo^{IV} étant diamagnétiques. Le produit $\chi_m T$ est relativement constant sur l'intervalle de température considéré. Une légère baisse est observée à très basse température, traduisant probablement des faibles interactions intra- ou intermoléculaires. La courbe de première aimantation montre une valeur à saturation de $5.28 \mu_B$ à 70 kOe, supérieure à celle attendue de $4.2 \mu_B$ pour deux ions Ni^{II} .

2. Chaîne **MoCu₂-Me₃tacn** $[\text{Mo}(\text{CN})_4 \{(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3)\}_2]$

Synthèse

La chaîne est obtenue par la même voie de synthèse que pour le complexe $\text{Mo}_3\text{Cu}_4\text{-Me}_3\text{tacn}$ mais dans des conditions de cristallisation plus lentes (diffusion lente), et lorsque le précurseur utilisé est le chlorure de cuivre et non le perchlorate de cuivre.

47.7 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.28 mmol, 4 éq.) sont mis en solution dans un mélange eau/acétonitrile (1 : 2). 48 mg de Me_3tacn (0.28 mmol, 4 éq.) sont alors ajoutés à la solution qui devient bleu foncé. Après quelques minutes d'agitation, 50 mg de $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 5 mL du même solvant sont ajoutés goutte à goutte au mélange. La solution violette est agitée quelques minutes. Des cristaux sont obtenus quelques jours plus tard par diffusion lente d'éther, d'acétone ou encore de méthanol.

IR (KBr) : 3420, 2890, 2174, 2153, 2134, 2114, 1650, 1460, 1010, 670.

Structure cristallographique

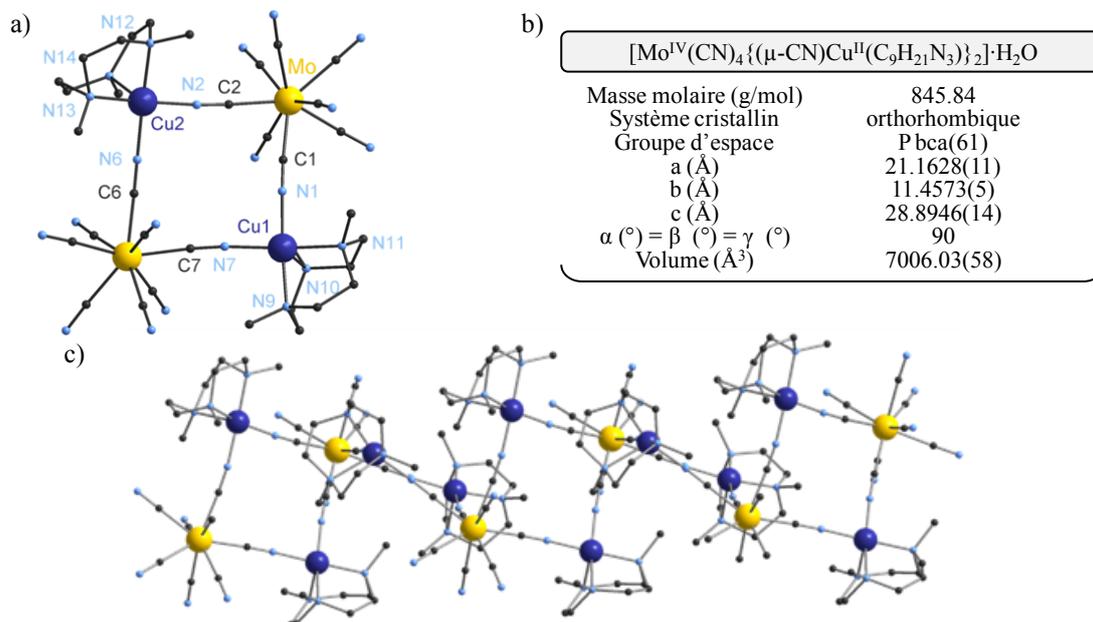


Figure 267 : Structure du complexe $\text{MoCu}_2\text{-Me}_3\text{tacn}$ et principales données cristallographiques

Le composé cristallise dans le système orthorhombique $P b c a$. L'unité asymétrique est composée d'un atome de molybdène, de deux complexes $[\text{Cu-Me}_3\text{tacn}]^{2+}$ et de quatre molécules d'eau. La structure obtenue est une chaîne de carrés pontés par les ions molybdène. Les angles de la structure sont proches du carré, avec des valeurs pour N-Cu-N de $90.270(69)^\circ$ et $89.393(78)^\circ$ et pour l'angle C-Mo-C de $74.743(72)^\circ$ et $76.191(72)^\circ$. L'atome de molybdène est coordonné à quatre ions Cu^{II} par des ponts cyanures. Les deux atomes de cuivre sont pentacoordonnés, et ont une géométrie pyramide à base carrée, dont la base est formée des atomes N1, N7, N9 et N11 pour Cu1 ; et N2, N6, N12 et N13 pour Cu2. Le sommet de la pyramide est légèrement décalé par rapport à la base.

| [MoCu ₂ -Me ₃ tacn] | |
|---|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Mo-C | 2.143(2)-2.1741(21) |
| C≡N libres | 1.1468(32)-1.1508(32) |
| C≡N coordonnés | 1.1473(26)-1.1525(27) |
| Cu1-N(≡C) | 1.9484(19)-1.9741(17) |
| Cu1-N (ligand) | 2.0653(19)-2.1885(20) |
| Cu2-N(≡C) | 1.9669(17)-1.9766(17) |
| Cu2-N (ligand) | 2.0502(19)-2.1941(21) |
| Mo---Cu1 | 5.2307(3)-5.2675(3) |
| Mo---Cu2 | 5.2509(3)-5.2718(3) |
| Cu1---Cu2 | 5.8830(2) |

| Angles (°) | |
|-------------------|---------------------------|
| Mo-C-N libres | 174.878(204)-178.007(207) |
| Mo-C-N coordonnés | 176.012(178)-177.010(167) |
| N1-Cu1-N7 | 89.393(78) |
| N2-Cu2-N6 | 90.270(69) |
| C1-Mo-C2 | 74.743(72) |
| C6-Mo-C7 | 76.191(72) |

Tableau 64 : Principales distances interatomiques et angles du complexe $\text{MoCu}_2\text{-Me}_3\text{tacn}$

3. Chaîne $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en(asy)}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_4 \{(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\}_2]$

Synthèse

La chaîne est obtenue par décomposition d'un mélange in situ de complexes $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en(asy)}$ et $\text{CpCoMn}_2\text{-valen}$. Lorsque l'on cherche à obtenir un système $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en(asy)}$ de manière directe le produit obtenu est l'espèce neutre discrète.

40 mg de $[\text{Mn-valen}](\text{BF}_4)$ (0.082 mmol, 2 éq.) sont dissous dans 60 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1 : 2). 10 mg de $\text{K}[\text{CpCo}(\text{CN})_3]$ (0.041 mmol, 1 éq.) solubilisés dans 5 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. Parallèlement, 61.4 mg de $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.16 mmol, 4 éq.) sont dissous et 29 mg de $\text{Me}_2\text{en(asy)}$ (N,N-diméthyléthylènediamine) sont alors ajoutés. Après quelques minutes, 20.6 mg de $[\text{Mo}(\text{CN})_8]\text{K}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.041, 1 éq.) sont ajoutés au mélange, et un éventuel précipité est filtré. La solution de complexe $\text{MoCu}_x\text{-Me}_2\text{en(asy)}$ est alors additionnée à celle de du $\text{CpCoMn}_2\text{-valen}$, puis agitée quelques minutes. Deux types de cristaux sont obtenus : des plaquettes rouges correspondant au $\text{CpCoMn}_2\text{-valen}$ et de gros cristaux bleus (aiguilles foncées) correspondant à la chaîne de carrés $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en(asy)}$.

IR (KBr) : 3440, 2157, 2140, 2121, 2109, 1640, 1470.

Structure cristallographique

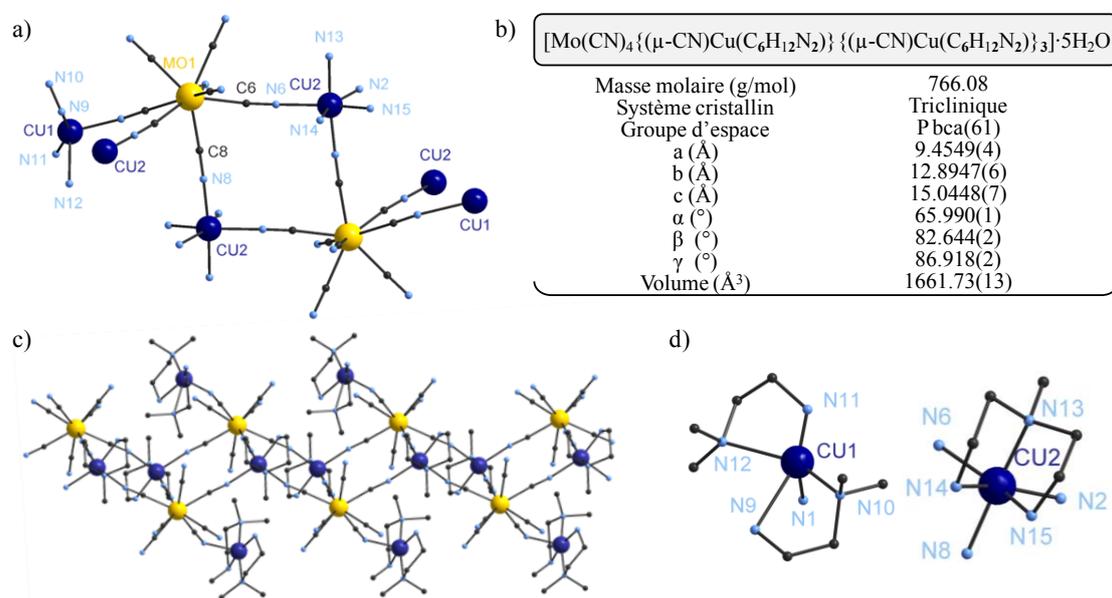


Figure 268 : Structure de la chaîne $\text{MoCu}_2\text{-Me}_2\text{en}$ et principales données cristallographiques

Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique $Pbca$. L'unité asymétrique comporte un atome de molybdène, de deux complexes de cuivre et de cinq molécules d'eau. Le composé cristallise sous la forme d'une chaîne de carrés pontés par les ions molybdène. Ces derniers sont également reliés à un atome de cuivre supplémentaire, pendant à la chaîne. Chaque atome de molybdène est donc complexé à quatre ions Cu^{II} (trois formant la chaîne de carrés et le dernier pendant), via des ponts cyanures. Le pont cyanure est linéaire du côté du molybdène, avec des valeurs d'angle comprises entre 174.9° et 179.3° , alors qu'il est beaucoup plus coudé du côté des ions Cu^{II} , variant entre 145.2° et 178.0° .

L'utilisation du ligand $\text{Me}_2\text{en(asy)}$ (N, N-diméthyléthylènediamine) impose un arrangement particulier des ions Cu^{II} . Ceux-ci présentent un fort désordre, et l'environnement de chaque atome de cuivre est présenté Figure 268b. L'atome Cu1 est dans un environnement pentacoordonné. Cu1 est complexé par deux molécules de ligand $\text{Me}_2\text{en(asy)}$ qui imposent un environnement pyramide à base carrée où le ligand cyanure est en position apicale. L'ion Cu2 est en revanche hexacoordonné. Trois liaisons sont formées avec les ligands cyanures et les trois autres avec un ligand $\text{Me}_2\text{en(asy)}$ qui occupe deux positions différentes.

| [MoCu ₂ -Me ₂ en(asym)] | |
|---|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Mo-C | 2.1446(1)-2.1775(1) |
| C≡N libres | 1.1449(1)-1;1537(0) |
| C≡N coordonnés | 1.1447(0)-1.151(0) |
| Cu1-N(≡C) | 2.2602(1) |
| Cu1-N (ligand) | 2.0071(1)-2.0843(1) |
| Cu2-N(≡C) | 2.1192(1) |
| Cu2-N (ligand) | 1.9057(1)-2.0456(1) |
| Mo---Cu1 | 5.2855(2) |
| Mo---Cu2 | 5.2731(3)-5.4019(2) |
| Cu1---Cu2 | 5.6811(3) |
| Angles (°) | |
| Mo-C≡N libres | 177.823(3)-179.257(3) |
| Mo-C≡N coordonnés | 174.908(3)-177.605(3) |
| Cu1-N1-C1 | 145.173(3) |
| Cu2-N2-C2 | 165.883(3) |
| Cu2-N6-C6 | 164.349(3) |
| Cu2-N8-C8 | 178.001(4) |
| N8-Cu2-N6 | 93.288(2) |
| N8-Cu2-N2 | 92.269(2) |
| N6-Cu2-N2 | 109.198(2) |
| C6-Mo-C8 | 73.044(2) |
| C6-Mo-C2 | 126.821(2) |
| C8-Mo-C2 | 76.869(2) |

Tableau 65 : Principales distances interatomiques et angles du complexe **MoCu₂-Me₂en(asym)**

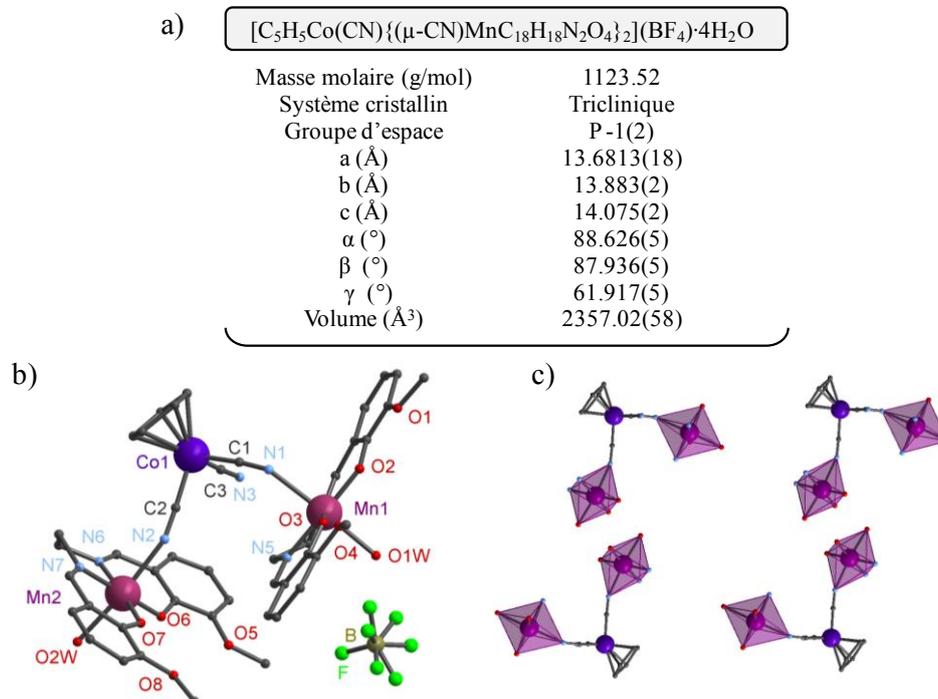
4. CpCoMn₂-valen [C₅H₅Co(CN){(μ-CN)MnC₁₈H₁₈N₂O₄}₂]

Synthèse

41 mg de [Mn^{III}-valen](BF₄) (0.08 mmol, 2 éq.) sont dissous dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 30 mL). 10 mg de K[CpCo^{III}(CN)₃] (0.04 mmol, 1 éq.) solubilisés dans 5 mL du même solvant sont additionnés à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes puis laissé en évaporation lente.

Rendement : 33 %. IR (KBr) : 3410, 2136, 2128, 2122, 1620, 1445, 1300, 1255, 1085, 735.

Structure cristallographique

Figure 269 : a) Données cristallographiques ; b) Structure du complexe **CpCoMn₂-valen** ; c) Vue selon l'axe b

Le composé cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P-1*. Le complexe est composé d'une unité [CpCo^{III}(CN)₃] reliée à deux complexes différents [Mn^{III}-valen]⁺, l'électronéutralité étant assurée par la présence d'un contre-ion BF₄⁻. Quatre molécules d'eau complètent la structure. L'atome de

cobalt est relié aux complexes de manganèse via des ponts cyanures linéaires (174.1° - 177.0°). Les deux ions manganèse sont hexacoordinés, dans un environnement octaèdre distordu (par effet Jahn-Teller). Les quatre positions équatoriales sont occupées par l'environnement N₂O₂ du ligand *valen*, dont les angles et longueurs de liaisons sont comparables à ceux reportés dans la littérature. Un ligand cyanure coordonne l'atome de manganèse en position apicale, avec un angle C≡N-Mn fortement coudé (142.9° - 151.9°). La dernière position apicale est occupée par une molécule d'eau. Les complexes **CpCoMn₂-valen** sont très proches les uns des autres, deux ions manganèse de deux molécules adjacentes étant même plus proches qu'au sein d'une même molécule. Cette proximité favorise fortement les interactions intermoléculaires à travers les molécules d'eau situées en position apicale.

| [CpCoMn ₂ -valen] | | | |
|------------------------------|-----------------------|------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | | Angles (°) | |
| Co-C | 1.8675(20)-1.8800(25) | Co-C≡N | 174.055(172)-177.035(201) |
| C≡N | 1.1396(34)-1.1511(23) | C1-N1-Mn1 | 142.959(152) |
| Mn1-N(≡C) | 2.3245(17) | C2-N2-Mn2 | 151.858(179) |
| Mn1-N5, Mn1-N4 | 1.9813(21)-1.9825(21) | O2-Mn1-O3 | 93.494(65) |
| Mn1-O2, Mn1-O3 | 1.8695(16)-1.8797(15) | N4-Mn1-N5 | 83.095(87) |
| Mn1-O1 (H ₂ O) | 2.2552(15) | N5-Mn1-O3 | 91.805(77) |
| Mn2-N(≡C) | 2.2871(19) | N4-Mn1-O2 | 91.618(77) |
| Mn2-N6, Mn2-N7 | 1.9809(19)-1.9827(17) | O6-Mn2-O7 | 93.756(59) |
| Mn2-O6, Mn2-O7 | 1.8733(15)-1.8945(13) | O6-Mn2-N6 | 91.873(67) |
| Mn2-O2 (H ₂ O) | 2.2861(17) | N6-Mn2-N7 | 82.635(72) |
| Co-Mn1, Co-Mn2 | 5.0120(8), 5.1536(8) | N7-Mn2-O7 | 91.689(66) |
| Mn1---Mn2 (intra) | 6.7243(8) | C1-Co-C2 | 90.197(88) |
| Mn1---Mn2 (inter) | 4.7387(7) | | |
| Co---Co | 5.3381(9) | | |

Tableau 66 : Principales distances interatomiques et angles du complexe **CpCoMn₂-valen**

Propriétés magnétiques

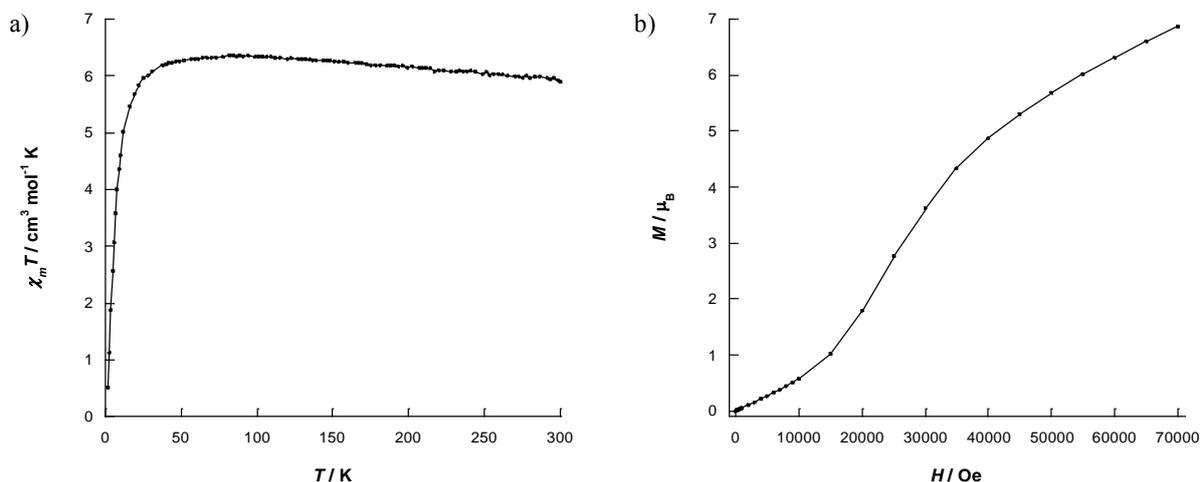


Figure 270 : a) Variation du produit $\chi_m T$ pour le composé **CpCoMn₂-valen** ; b) Courbe de première aimantation

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de 5.92 cm³.mol⁻¹.K, correspondant à celle attendue de 6 de cm³.mol⁻¹.K pour deux ions Mn^{III} ($S = 2$, $g = 2$), le Co^{III} étant diamagnétique. Le produit $\chi_m T$ est constant à haute température mais décroît fortement pour une température inférieure à 50 K, traduisant des interactions antiferromagnétiques fortes entre les ions manganèse. Celles-ci peuvent être intramoléculaires (à travers le pont cyanure) ou intermoléculaires (à travers les molécules d'eau coordonnées aux ions manganèse). La courbe de première aimantation effectuée à 2 K montre une

allure sigmoïde sans saturation traduisant un comportement métamagnétique, avec une valeur reportée à 70 kOe de $6.87 \mu_B$, supérieure à celle attendue de $6 \mu_B$.

5. CpCoCu-cyclen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CN})_2\{(\mu\text{-CN})\text{CuC}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\}](\text{ClO}_4)$

Synthèse

46 mg de $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol, 1.5 éq.) sont dissous dans 10 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1: 2) puis additionnés à 21.4 mg de *cyclen* (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane, 0.1 mmol, 1.5 éq.) dans 20 mL du même solvant, la solution devenant bleu foncé. 20 mg de $\text{K}[\text{CpCo}(\text{CN})_3]$ (0.08 mmol, 1 éq.) solubilisés dans 5 mL du même solvant sont additionnés à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes puis laissé en évaporation lente.

Rendement ~30 %. IR (KBr) : 3290, 3230, 2930, 2139, 2114, 1450, 1090, 855, 620.

Structure cristallographique

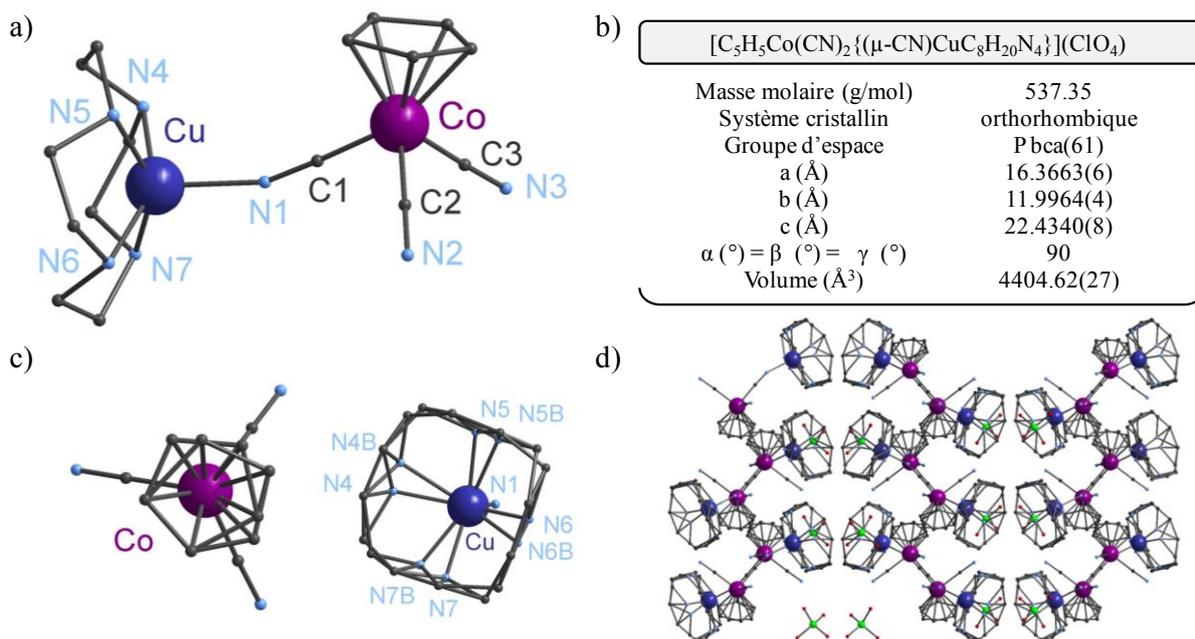


Figure 271 : a) Structure du complexe **CpCoCu-cyclen** ; b) Principales données cristallographiques ; c) Désordre autour des centres métalliques ; d) Vue selon l'axe a

Le complexe cristallise dans le système orthorhombique $P b c a$. L'unité asymétrique est composée d'un complexe $[\text{Cu-cyclen}]^{2+}$ relié à un $[\text{CpCo}(\text{CN})_3]^-$ via un pont cyanure et d'une molécule de perchlorate. Les deux ligands *cyclen* et *cyclopentadiényl* présentent un désordre cristallographique. Le ligand *cyclopentadiényl* peut adopter deux positions différentes autour du centre de cobalt. L'atome de cuivre est pentacoordonné. Quatre liaisons sont formées avec le ligand *cyclen*. Ce ligand adopte deux positions cristallographiques différentes autour de l'ion Cu^{II} et forme un bol autour du métal. Enfin, l'atome de cuivre est relié à un ligand cyanure par un pont coudé d'un angle Cu-N1-C1 de 158.2° . Du côté du cobalt les angles formés avec le ligand cyanure sont proches de 180° .

| [CpCoCu-cyclen] | |
|------------------------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Co-C | 1.8697(16)-1.8799(16) |
| C≡N | 1.1473(23)-1.1499(21) |
| Cu-N(≡C) | 2.0923(14) |
| Cu-N (ligand) | 1.9923(85)-2.1015(66) |
| Co---Cu (intra) | 5.0053(3) |
| Co---Cu (inter) | 5.9615(3) |
| Cu---Cu (inter) | 6.5051(3) |
| Co---Co (inter) | 6.3437(3) |
| Angles (°) | |
| Co-C≡N | 176.716(144)-179.204(151) |
| Cu-N1-C1 | 158.214(131) |
| N4-Cu-N1 | 103.739(64) |
| N5-Cu-N1 | 101.419(64) |
| N6-Cu-N1 | 107.909(59) |
| N7-Cu-N1 | 111.724(62) |

Tableau 67 : Principales distances interatomiques et angles du complexe **CpCoCu-cyclen**

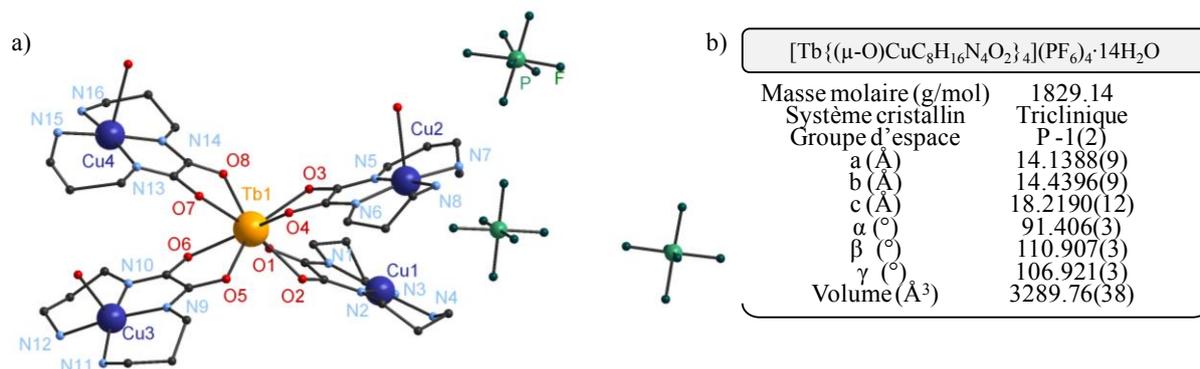
6. **TbCu₄-apox** [Tb{(μ-O)CuC₈H₁₆N₄O₂}₄](PF₆)₄·14H₂O

Synthèse

Cu-apox. Trois équivalents de *1,3-diaminopropane* (56.7 mmol, 4.20 g) sont dissous dans 10 mL d'éthanol absolu refroidi dans un bain eau/glace. Un équivalent de *diéthylxalate* (18.9 mmol, 2.76 g), dissous dans 5 mL d'éthanol absolu froid, est ajouté sous agitation à la solution précédente pour conduire à un solide blanc qui est ensuite chauffé à reflux pendant deux heures. Une suspension d'un équivalent d'hydroxyde de cuivre(II) (18.9 mmol, 1.86 g) dans 100 mL d'eau distillée est ensuite ajoutée au mélange pour conduire à l'obtention d'une solution violette qui devient rapidement gris foncé, en même temps qu'apparaît un précipité filtré sur celite. Le filtrat violet est concentré à un dixième du volume initial puis 300 mL d'éthanol y sont ajoutés, engendrant la précipitation de 2.28 g d'une poudre rouge brique. Rendement = 46 %. IR (KBr) : 1588, 1355 cm⁻¹

TbCu₄-apox. Quatre équivalent de complexe Cu-apox sont dissous dans 50 mL d'eau distillée puis additionnés à un équivalent de Tb^{III}(NO₃)₃·5H₂O (0.44 g, 1 mmol). La solution est laissée sous agitation pendant 45 minutes avant addition de quatre équivalents de KPF₆ (3.8 mmol, 0.70 g) dissous dans un minimum d'eau. Des cristaux violets sont formés après deux semaines d'évaporation lente de la solution. Rendement : 30 %. IR (KBr) : 2108, 1606, 1450, 1352, 839, 560, 411.

Structure cristallographique

Figure 272 : a) Structure du complexe **TbCu₄-apox** ; b) Principales données cristallographiques

Le complexe cristallise dans le système triclinique *P-1*. Le composé est formé d'un ion Tb^{III} relié à quatre complexes [Cu-apox]²⁺. Trois molécules de PF₆ et quatorze molécules d'eau complètent la structure. L'ion Tb^{III} a une géométrie antiprisme à base carrée formée par les huit atomes d'oxygène. Chaque fragment Cu-apox est dirigé dans une direction de l'espace différente des autres. L'atome Cu1 est tétracoordonné par le ligand *apox*, alors que les trois autres ions Cu^{II} sont pentacoordonnés, quatre liaisons étant formées avec le ligand et la dernière est occupée par une molécule d'eau située en

position apicale, à longue distance. Dans le cristal les complexes sont proches les uns des autres, la plus courte distance intermoléculaire étant relevée entre deux atomes de cuivre (4.74 Å).

| [TbCu ₄ -apox] | |
|------------------------------|---------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Tb-O | 2.3400(26)-2.4190(28) |
| Cu-N | 1.9585(32)-2.0470(35) |
| Cu-O (H ₂ O) | 2.3610(47)-2.5128(40) |
| Tb---Cu | 4.7914(4)-5.7108(6) |
| Cu---Cu | 6.1734(7) |
| Tb---Cu (inter) | 5.8140(7) |
| Cu---Cu (inter) | 4.7483(7) |
| Angles (°) | |
| Tb-O-C | 114.328(216)-118.150(191) |
| N-Cu-N | 83.378(140)-177.011(214) |
| N-Cu-O (H ₂ O) | 86.808(172)-104.972(154) |

Tableau 68 : Principales distances interatomiques et angles du complexe **TbCu₄-apox**

Propriétés magnétiques

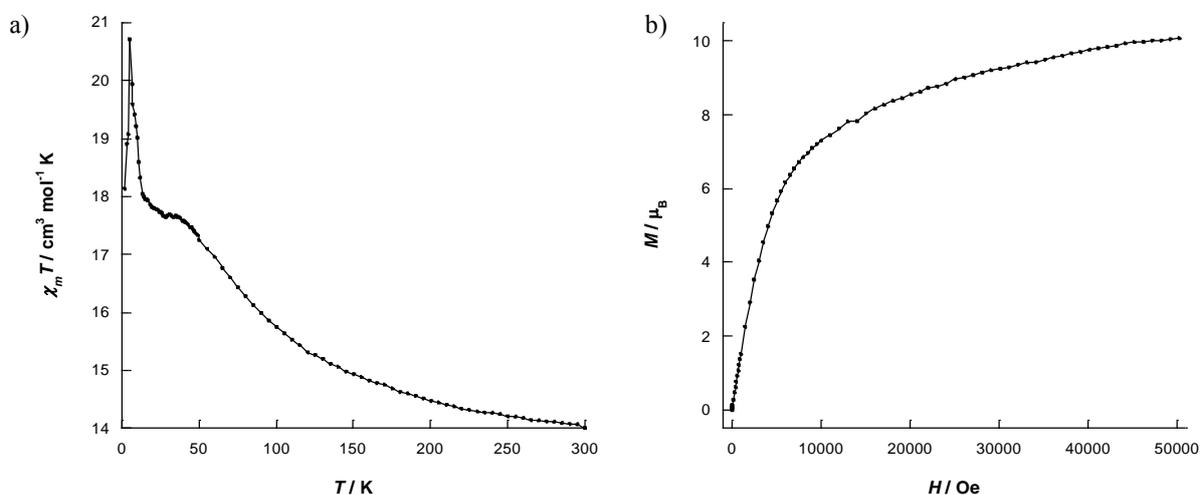


Figure 273 : a) Variation du produit $\chi_m T$ pour le composé **TbCu₄-apox** ; b) Courbe de première aimantation

Le produit $\chi_m T$ a été enregistré dans l'intervalle 300 K – 2 K sous un champ de 1000 Oe. La valeur obtenue à haute température est de $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, supérieure à celle attendue de 17.81 de $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour un ion Tb^{III} ($J = 6$, $g = 3/2$) et quatre ions Cu^{II} ($S = 1/2$, $g = 2$). Lorsque la température décroît le produit $\chi_m T$ augmente régulièrement jusqu'à environ 40 K, puis augmente plus brusquement pour atteindre un maximum de $20.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ à 5 K. Cette augmentation traduit vraisemblablement un couplage de nature ferromagnétique entre les porteurs de spin, l'augmentation plus brutale à très basse température pouvant être due à des interactions intermoléculaires. La courbe de première aimantation effectuée à 2 K montre une valeur à saturation de $10.1 \mu_B$ à 50 kOe.

II. Autres composés

1. MoNi_5K_3 $[\text{Mo}(\text{CN})_7(\mu\text{-CN})\text{K}_2(\text{NiC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_3][\text{K}(\text{NiC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_2]$

Synthèse

Malgré de nombreuses tentatives le composé n'a pas pu être obtenu directement. Le complexe est synthétisé à partir d'un mélange de carré décanucléaire $[\text{Mo}_2(\text{Ni-valen-Gd})_2]$ préparé in situ et de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le carré décanucléaire est tout d'abord synthétisé par ajout de 17 mg de $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (0.034 mmol, 1.5 éq.) dissous dans 10 mL d'eau à une solution de 36 mg de $[\text{Ni-valen-Gd}](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ (0.046 mmol, 2 éq.) dissous dans 60 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1 : 2). La solution est laissée une heure au repos, puis 9 mg de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.027 mmol, 1 éq.) sont ajoutés. Des cristaux rouges sont obtenus le lendemain.

Rendement : 20 %. IR (KBr) : 2083, 2072, 1623, 1546, 1473, 1450, 1317, 1248, 1230, 1089, 999.

Structure cristallographique

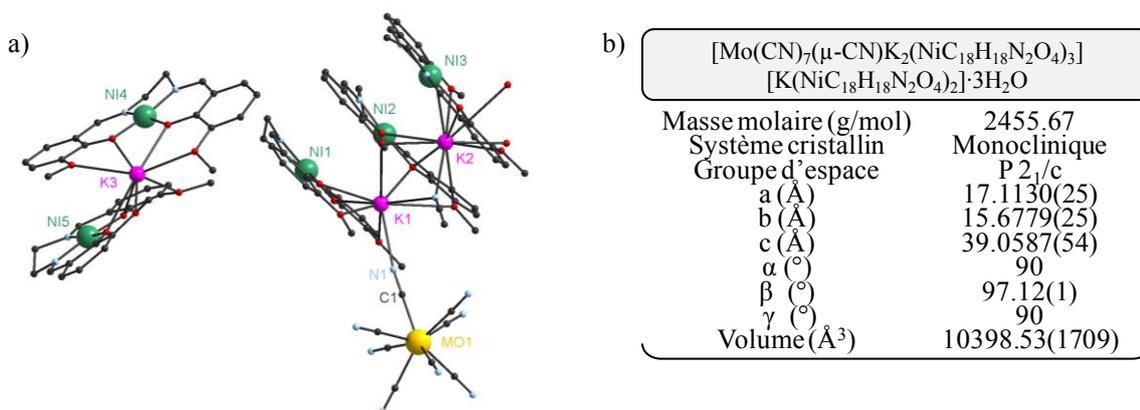


Figure 274 : a) Structure du complexe MoNi_5K_3 ; b) Principales données cristallographiques

Le composé cristallise sous la forme de deux complexes, dans le système cristallin monoclinique $P 2_1/c$. Le premier complexe est composé de deux unités $[\text{Ni-valen}]^{2+}$ reliées entre elles par un atome de potassium. Ce dernier est donc octacoordonné et est relié à quatre atomes d'oxygène provenant des groupements méthoxy et quatre autres des groupes phénoxo du ligand *valen*. Le deuxième complexe qui co-cristallise dans la structure est formé de trois sous-unités $[\text{Ni-valen}]^{2+}$ encore une fois reliées entre elles par deux ions potassium dont l'un est relié à l'atome de molybdène par un pont cyanure. Trois molécules d'eau complètent la structure. Ce type d'arrangement particulier de composés « sandwichs » a déjà été reporté dans la littérature¹⁶. Les cinq complexes $[\text{Ni-valen}]^{2+}$ sont très similaires. L'ion nickel est tétracoordonné par l'environnement N_2O_2 du ligand *valen*.

| [MoNi ₅ K ₃ -valen] | |
|---|---------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Mo-C | 2.1398(2)-2.1837(3) |
| C≡N | 1.1407(2)-1.1569(1) |
| K1-N(≡C) | 2.9773(3) |
| K-O | 2.7433(3)-2.9944(4) |
| Ni-O | 1.8249(2)-1.8565(3) |
| Ni-N | 1.8233(2)-1.8628(3) |
| Ni---K | 3.6087(4)-3.8194(5) |
| Ni---Ni | 3.7917(5) |
| Ni---Mo | 6.9764(11) |

| Angles (°) | |
|------------|-------------------------|
| Mo-C≡N | 177.447(16)-178.664(15) |
| K1-N-C | 169.454 |
| O-Ni-O | 83.625(10)-86.041(10) |
| N-Ni-N | 85.872(11)-87.368(11) |
| N-Ni-O | 93.203(10)-95.584(10) |

Tableau 69 : Principales distances interatomiques et angles du complexe $\text{MoNi}_5\text{K}_3\text{-valen}$

¹⁶ Hazra, S. ; Koner, R. ; Nayak, M. Mohanta, S., *Crystal Growth & Design*, **2009**, 9, 3603-3608.

2. $\text{MoNi}_7\text{K}_4 [\text{Mo}(\text{CN})_7\{(\mu\text{-CN})\text{K}_2(\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_3)] [\text{K}_2(\text{NiC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_3] [\text{NiC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4]$

Synthèse

161 mg de complexe $[\text{Ni}(\text{valen})](\text{H}_2\text{O})$ (0.40 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 60 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1 : 2) puis agités quelques minutes. 200 mg de $[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (0.4 mmol, 1 éq.) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes puis laissé en évaporation lente à l'abri de la lumière. Des cristaux sont récoltés quelques jours plus tard.

Rendement : 20 %. IR (KBr) : 2098, 1615, 1450, 1315, 1250, 1090, 735.

Structure cristallographique

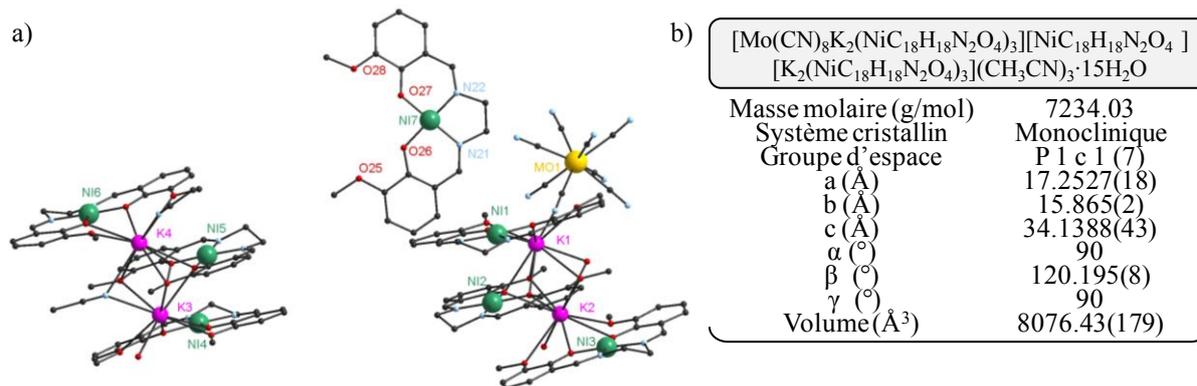


Figure 275 : a) Structure du complexe $\text{MoNi}_7\text{K}_4\text{-valen}$; b) Principales données cristallographiques

Le complexe cristallise selon le groupe d'espace monoclinique $P 1 c 1$. La structure est composée de trois complexes qui co-cristallisent : une entité « sandwich » $[\text{K}_2(\text{Ni-valen})_3]$, une deuxième comprenant en plus l'octacyanomolybdate $[\text{MoK}_2(\text{Ni-valen})_3]$ et enfin un complexe $[\text{Ni-valen}]$. Les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaisons ne sont pas grandement modifiés d'une sous structure à une autre, et sont similaires à ceux reportés précédemment.

| [MoNi ₇ K ₄ -valen] | | | |
|---|---------------------|----------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | Angles (°) | | |
| Mo-C | 2.1465(2)-2.1980(2) | Mo-C1≡N1 | 177.891(15) |
| C≡N | 1.1063(1)-1.1661(1) | K1-N1-C1 | 167.780(14) |
| K1-N(≡C) | 2.8141(3) | O-Ni-O | 83.10(1)-87.031(11) |
| K-O | 2.6990(3)-2.9734(3) | N-Ni-N | 85.460(11)-87.778(10) |
| Ni-O | 1.8317(3)-1.8549(1) | N-Ni-O | 93.585(11)-95.930(11) |
| Ni-N | 1.8132(3)-1.8621(1) | | |
| Ni---K | 3.6445(5) | | |
| Ni---Ni | 3.8949(4) | | |
| Ni---Mo | 7.0946(7) | | |

Tableau 70 : Principales distances interatomiques et angles du complexe $\text{MoNi}_7\text{K}_4\text{-valen}$

3. Chaîne $\text{MoNi}_4\text{K}_4\text{-valbn}$ $[\text{Mo}(\text{CN})_6\{(\mu\text{-CN})\text{K}_2(\text{Ni}_2\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4)_2\}]_2$

Synthèse

Ligand Valbn. 6,6'-(1E,1'E)-(1,2-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(2-methoxyphenol). La synthèse est décrite dans la littérature¹⁷. 7.61 g d'o-vanilline (50 mol, 2 éq.) sont

¹⁷ W.-K. Lo, R. A. Jones *et. Al.*, *Inorg Chem*, **2006**, *45*, 9315.

dissous dans 70 mL de méthanol. Parallèlement, 2.70 g de 1,2-diaminobenzène (25 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 50 mL de méthanol puis ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Une coloration orange apparaît puis un précipité se forme. La solution est laissée à agiter pendant 4 h puis filtrée sur fritté. Le précipité est lavé au méthanol puis séché à l'éther, produisant 8.5 g d'une poudre orange vif.

Rendement : 86 %. IR (KBr) : 2954, 2925, 1613, 1468, 1459, 1256, 1246, 1205, 972, 780, 736.

^1H NMR (CDCl_3): δ 13.23 (s, 2H, OH), 8.60 (s, 2H, HCdN), 7.32-7.30 (m, 2H, ArH), 7.19-7.17 (m, 2H, ArH), 7.00-6.94 (m, 4H, ArH), 6.86-6.82 (m, 2H, ArH), 3.88 (s, 6H, OCH₃). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 164.12, 151.44, 148.39, 142.34, 127.53, 123.79, 120.14, 119.02, 118.41, 114.83, 55.99.

[Ni-valbn](H₂O). 3g de ligand *valbn* (7.6 mmol, 1 éq.) sont mis en suspension dans 100 mL de méthanol, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Parallèlement, 1.89 g de Ni(OAc)₂·4H₂O (7.6 mmol, 1 éq.) sont dissous dans 15 mL d'eau puis ajoutés au ligand. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 1h. Après 30 min de reflux la solution devient rouge sombre. Un précipité apparaît au refroidissement, qui est lavé à l'acétone puis séché à l'éther.

Rendement : 94 %. IR (KBr) : 1641, 1610, 1586, 1538, 1490, 1465, 1442, 1431, 1384, 1349, 1243, 1195, 1176, 1108, 955, 866, 736.

[Ni-valbn-Gd](NO₃)₃·Me₂CO. 0.8 g de [Ni(valbn)](H₂O) (1.77 mmol, 1 éq.) sont mis en suspension dans 40 mL d'acétone. 0.8 g de Gd(NO₃)₃·6H₂O (1.77 mmol, 1 éq.) sont ajoutés sous forme solide à la suspension rouge précédente. Une dissolution du complexe intervient accompagnée d'un changement de couleur (brun-vert). Le mélange est agité pendant 30 min puis filtré sur fritté. Le précipité est lavé à l'acétone puis à l'éther, produisant 0.99 g d'une poudre marron clair.

Rendement : 68 %. IR (KBr) : 1609, 1581, 1554, 1533, 1493, 1467, 1442, 1384, 1369, 1317, 1300, 1246, 1200, 1173, 1077, 1029, 968, 860, 740, 537.

Chaîne MoNi₄K₄. 10 mg de [Ni-valbn-Gd][NO₃]₃·Me₂CO (0.012 mmol, 2 éq.) sont dissous dans 10 mL de DMF. 5 mg de [Mo(CN)₈] (0.001 mmol, 1.5 éq.) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Des cristaux (aiguilles rouges) sont obtenus quelques jours plus tard.

IR (KBr) : 2118, 2102, 1610, 1591, 1544, 1466, 1448, 1386, 1337, 1248, 1195, 1106, 1075, 982, 737.

Structure cristallographique

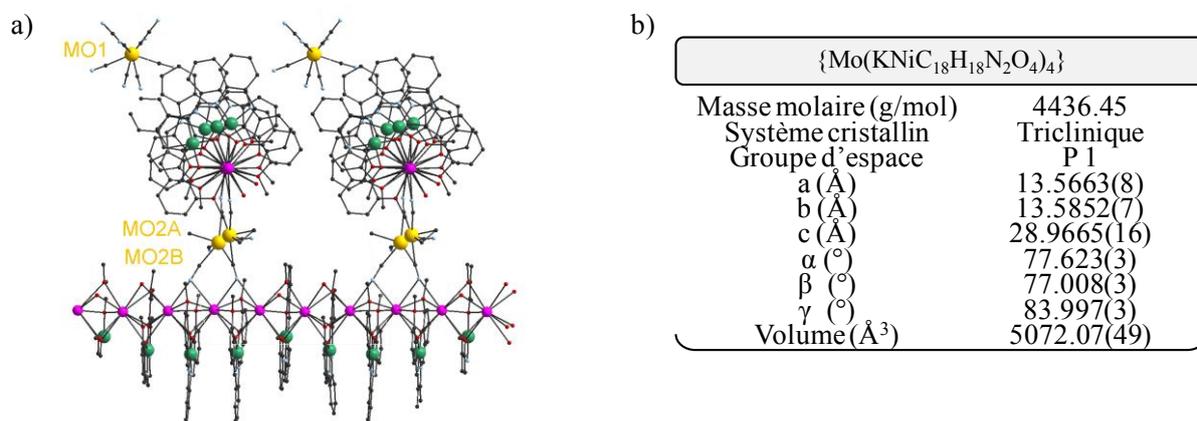


Figure 276 : a) Structure du complexe **MoNi₄K₄-valbn** ; b) Principales données cristallographiques

Le composé cristallise dans le système triclinique *P 1*. La structure obtenue est constituée de chaînes « sandwichées » de complexes [Ni-valbn]²⁺ reliés entre eux par des ions potassium, chaque chaîne étant connectée à la suivante par des centres de molybdène. Le composé comporte deux atomes de molybdènes différents dont l'un peut adopter deux positions (Mo2A et Mo2B), huit complexes de nickel et huit ions potassium.

| [MoNi ₄ K ₄ -valbn] | | | |
|---|---------------------|----------|------------------------|
| Distances interatomiques (Å) | Angles (°) | | |
| Mo-C | 1.7680(1)-2.293(1) | Mo-C1≡N1 | 174.803(1)-179.573(10) |
| K1-N(≡C) | 2.8210(1)-2.9551(2) | K-N-C | 150.994(10) |
| K-O | 2.7398(1)-2.9871(2) | O-Ni-O | 82.307(6)-84.573(6) |
| Ni-O | 1.8313(1)-1.8685(1) | N-Ni-N | 84.541(6)-87.792(7) |
| Ni-N | 1.8336(1)-1.8951(1) | N-Ni-O | 93.773(8)-96.245(7) |
| Ni---K | 3.6255(2) | | |
| Ni---Ni | 3.5375(2) | | |
| Ni---Mo | 8.3501(4) | | |

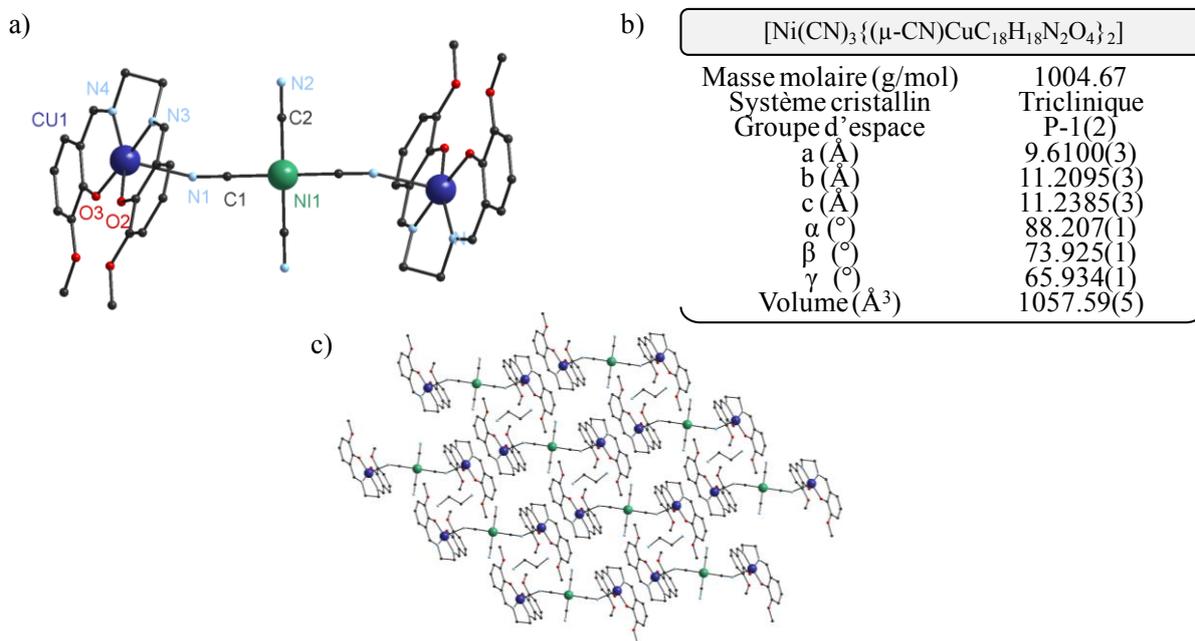
Tableau 71 : Principales distances interatomiques et angles de la chaîne **MoNi₄K₄-valbn**

4. NiCu₂-valen [Ni(CN)₃{(μ-CN)CuC₁₈H₁₈N₂O₄}₂]

Synthèse

68 mg de [Cu-valen](H₂O) (0.166 mmol, 2 éq.) sont solubilisés dans 15 mL d'un mélange de solvant eau/acétonitrile (1 : 2), avant addition de 20 mg de K₂[Ni(CN)₄] (0.083 mmol, 1 éq.) préalablement dissous dans le même solvant. La solution est agitée quelques minutes avant d'être laissée en évaporation lente. Des cristaux sont récoltés quelques jours plus tard sous forme de cubes. Rendement ~10 %.

Structure cristallographique

Figure 277 : a) Structure du complexe **NiCu₂-valen** ; b) Données cristallographiques ; c) vue selon l'axe *a*

Le complexe cristallise dans le groupe d'espace triclinique *P*-1. Le composé comporte deux complexes [Cu-valen]²⁺ reliés à un groupement Ni(CN)₄ par un pont cyanure. L'atome de cuivre est pentacoordonné par l'environnement N₂O₂ du ligand *valen* et le ligand cyanure en position apicale et a donc une géométrie pyramide à base carrée. L'ion nickel adopte une géométrie plan carrée. Les angles avec les ponts cyanure sont très linéaires du côté du nickel mais beaucoup plus couvés du côté du cuivre.

| [NiCu ₂ -valen] | |
|------------------------------|-----------------------|
| Distances interatomiques (Å) | |
| Ni-C | 1.8645(0)-1.8667(0) |
| C≡N | 1.1499(0)-1.1506(0) |
| Cu-N(≡C) | 2.4348(1) |
| Cu-N (ligand) | 1.9469(0)-1.958(0) |
| Cu-O | 1.9273(0)-1.9295(1) |
| Ni---Cu | 5.1219(1) |
| Cu---Cu | 4.1891(1) |
| Angles (°) | |
| Ni-C≡N | 178.174(2)-179.355(1) |
| Cu-N1-C1 | 140.819(1) |
| N4-Cu-N3 | 83.848(1) |
| N3-Cu-O2 | 92.654(1) |
| O2-Cu-O3 | 90.295(1) |
| O3-Cu-N4 | 92.756(1) |

Tableau 72 : Principales distances interatomiques et angles du complexe NiCu₂-valen

5. NaNi₂-valen [Na{NiC₁₈H₁₈N₂O₄}₂]

Structure cristallographique

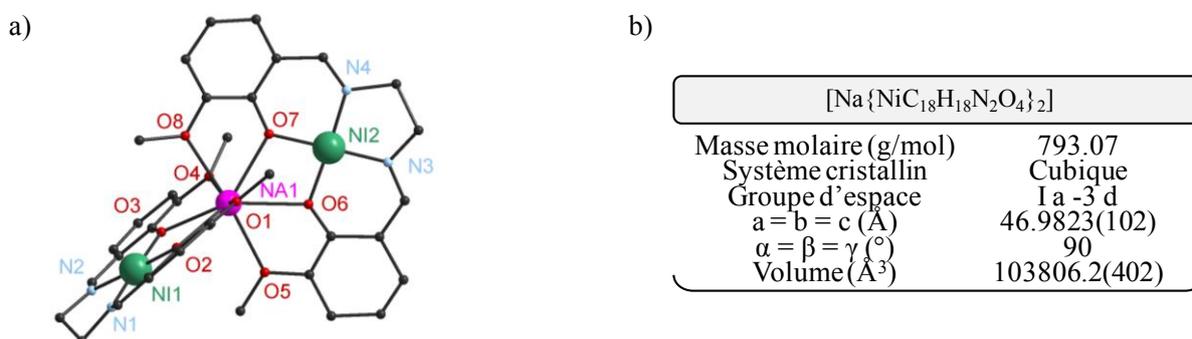


Figure 278 : a) Structure du complexe NaNi₂-valen ; b) Principales données cristallographiques

Le complexe est composé de deux unités [Ni-valen] reliées par un atome de sodium. Une molécule de perchlorate complète la structure. Contrairement aux composés sandwichs présentés plus haut, l'utilisation de l'atome de sodium amène ici un arrangement orthogonal des deux sous-unités [Ni-valen]. Les atomes de nickel sont tetracoordonnés et l'atome de sodium est octacoordonné.

6. Spectroscopie Infra-Rouge

Les bandes de vibration des ligands cyanures des composés sont présentées ci-dessous.

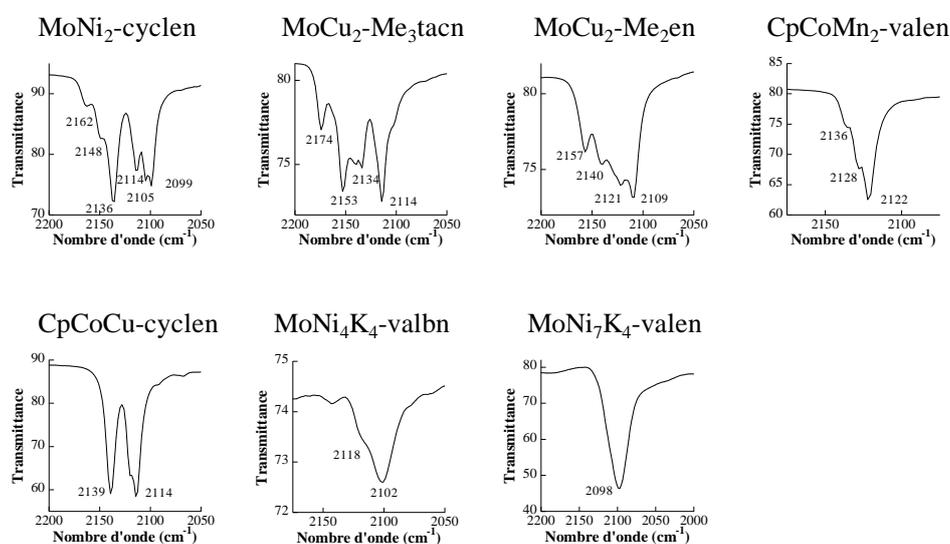


Figure 279 : Zoom sur les vibrations des bandes cyanures des différents composés

Annexe V : Partie expérimentale

I. Précurseurs cyanés

$\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Lors de cette synthèse du $\text{HCN}_{(\text{g})}$ est dégagé volontairement, ce qui est donc extrêmement dangereux. D'importantes précautions sont donc prises lors de la manipulation.

36.3 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.15 mol, 1 éq.), 195 g de KCN (3 mol, 20 éq.) et 17.8 g de KBH_4 (0.33 mol, 2 éq.) sont dissous dans 300 mL d'eau placés dans un tricol surmonté d'une ampoule à brome. Le mélange est agité et chauffé à 40°C avec un bain d'eau. 150 mL d'acide acétique sont ajoutés via l'ampoule à brome sur une période de 2 h minimum. L'acide cyanhydrique dégagé est détruit par barbotage d'argon qui permet l'évacuation des gaz dans trois pièges successifs contenant une solution d'un mélange de NaOH/eau de javel. Un dernier piège contient une solution d' AgNO_3 qui permet de mettre en évidence une éventuelle présence de HCN restant en le précipitant sous forme AgCN . La solution, incolore au départ, prend une teinte vert foncé puis jaune après 2 h, avant de devenir rouge sombre. Le mélange est laissé à chaud au bain marie pendant 20 min puis refroidi. Le complexe $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ est précipité par ajout de 500 mL d'éthanol, puis filtré.

Le précipité est redissous dans 100 mL d'eau auxquels sont ajoutés du charbon actif. Le mélange est porté à ébullition pendant 15 min puis filtré. Le filtrat est re-précipité par ajout de 250 mL d'éthanol. Ce protocole de purification est répété 2 à 3 fois jusqu'à ce que le précipité ait une couleur jaune.

Rendement : 60 %. IR (KBr) : 2135, 2127, 2125, 2101 (large), 2060, 1618, 487, 401, 375.

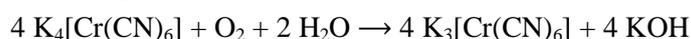
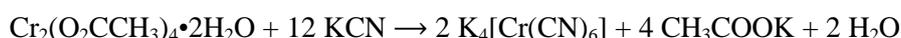
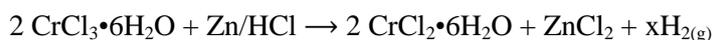
$\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La synthèse peut être réalisée de manière tout à fait similaire à celle du complexe $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mais le composé n'a pas été synthétisé au cours de ce travail.

IR (KBr) : 2137, 2125, 2096, 2055, 1619, 487, 406, 389.

$\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\cdot x\text{H}_2\text{O}$

La synthèse du complexe est décrite dans la littérature¹⁸ et se décompose en quatre étapes :



30 g de $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.11 mol, éq., solide vert) sont placés dans un Schlenk sur bain de glace et dissous dans 40 mL d'eau. 40 g de Zn sont ajoutés sous forme de limaille 20 mesh, puis la solution est dégazée et placée sous argon. D'autre part, 75 mL d'HCl à 35 % sont dégazés puis ajoutés par portion à l'aide d'une canule au mélange précédent (ATTENTION : réaction exothermique qui dégage beaucoup de $\text{H}_{2(\text{g})}$ qui est évacué régulièrement). La solution devient bleue, traduisant le passage du Cr^{III} au Cr^{II} . La solution est laissée environ 1 h sous agitation jusqu'à ce que le dihydrogène cesse de buller. Parallèlement, 100 g de CH_3COONa (1.22 mol) sont placés dans un deuxième Schlenk contenant 100 mL d'eau. La solution est dégazée puis chauffée sous argon pour permettre la dissolution de l'acétate de sodium. Lorsque cette solution est refroidie, le complexe $\text{CrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y est transféré grâce à une canule filtrante. La solution devient rouge puis un précipité se forme, traduisant la formation du complexe $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La réaction est agitée 15 min puis laissée à décanter

¹⁸ a) V. Marvaud, T. Mallah, M. Verdagner, *Inorg. Synth.*, **2004**, 34, 144-146. b) T. Mallah, C. Auberger, M. Verdagner, P. Veillet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**.

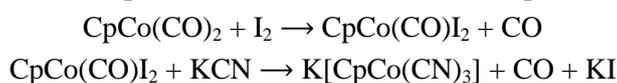
30 min supplémentaires. Toujours sous argon, le surnageant est alors éliminé par canule filtrante. Le précipité rouge vif est ensuite lavé sous argon par 2x100 mL d'eau puis 100 mL d'éthanol tous deux préalablement dégazés puis le solide est laissé à sécher sous vide la nuit.

50 mL d'eau sont placés dans un Schlenk et dégazés puis le complexe $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y est mis en suspension. D'autre part, 82 g de KCN (1.26 mol) sont solubilisés dans 200 mL d'eau dans un Schlenk et dégazés, puis ajoutés à la suspension de complexe de chrome. Un précipité vert se forme, le complexe $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, et la solution est agitée 15 min. Dans un erlenmeyer de 2 L sont placés à l'air libre 1.5 L de méthanol. Le complexe de chrome y est versé sous vive agitation, produisant un précipité vert. Celui-ci est filtré sur Büchner puis remis en suspension dans 300 mL de méthanol sous vive agitation tout en faisant buller du dioxygène pendant 3 h, permettant l'oxydation en $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$. Le solide jaune est filtré sur fritté, lavé au méthanol puis redissous dans ~100 mL d'eau chaude et filtré rapidement. Le filtrat orange est laissé à cristalliser au réfrigérateur, produisant 15 g de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ sous forme de cristaux jaunes.

Rendement : 42 %. IR (KBr) : 2130 (très forte), 2086, 1634, 1399, 458, 338.

K[CpCo(CN)₃]. K[C₅H₅Co(CN)₃]

La synthèse de ce complexe est adaptée de la littérature¹⁹ et se décompose en deux étapes :



2.5 g de $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (13.9 mmol, 1 éq.), sont pesés dans une seringue (à l'air) puis dissous dans 50 mL de méthanol pour donner une solution marron foncé qui est alors placée sous argon. 3.5 g de I_2 (13.9 mmol, 1 éq.) sont ensuite ajoutés à la solution sous forme solide, par portion (ATTENTION : dégagement de $\text{CO}_{(g)}$). La solution est laissée à agiter 4 à 5 h, prenant une couleur rouge foncé, puis noire. Après évaporation du méthanol, le résidu est extrait au dichlorométhane par portion de 100 mL jusqu'à ce que le solvant extrait devienne incolore. Le dichlorométhane est évaporé, produisant des microcristaux noirs lavés avec deux portions de 10 mL d'éther, produisant 3.46 g de $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ (rendement : 62 %, litt : 88 %).

3.46 g de $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ (8.5 mmol, 1 éq.) sont redissous dans 20 mL de méthanol. La solution est dégazée et placée sous argon. D'autre part, 1.67 g de KCN (25.6 mmol, 3 éq.) sont dissous dans 80 mL de méthanol et également dégazés. Cette solution est additionnée par portion au $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ (ATTENTION : dégagement de $\text{CO}_{(g)}$) puis le mélange est placé à reflux (80 °C) sous argon pendant 3 jours. La réaction est alors refroidie et le précipité est filtré sur fritté. Le filtrat est évaporé et le résidu lavé avec ~500 mL d'acétonitrile (par portions de 50 mL) jusqu'à ce que le solide ne contienne plus de KI, indiqué par la formation d'un précipité lors de l'ajout d'éther au filtrat. Le produit final $\text{K}[\text{CpCo}(\text{CN})_3]$ est lavé avec 2x10 mL d'éther et séché sous vide pendant 2 h, ce qui permet d'obtenir 930 mg d'une poudre jaune foncée (rendement : 45 % (litt : 41 %)).

Rendement global : 28 % (litt : 33 %). IR (KBr) : 2129, 2122, 2077, 1922, 1854, 1760, 1631, 1000.

¹⁹ Contakes, S. M.; Klausmeyer, K. K.; Rauchfuss, T. B. *Inorg. Synth.* **2004**, *34*, 166-171.

II. Ligands

Valen. (N, N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)éthylènediamine)

16.45 g d'o-vanilline (0.108 mol, 2 éq.) sont dissous dans 100 mL de méthanol. 3.245 g d'éthylènediamine (0.054 mol, 1 éq.) sont ajoutés goutte à goutte à la solution précédente, qui devient orange. La solution est portée à reflux pendant 30 min avant d'être refroidie sur bain de glace. Le précipité jaune obtenu est filtré sur fritté avant d'être lavé au méthanol et à l'éther.

Rendement : 90 %. IR (KBr) : 1632, 1469, 1439, 1411, 1250, 1170, 1081, 963, 782, 741, 731, 620.

RMN ^1H (CDCl_3) : 3.89 (s, 6H, OCH_3), 3.96 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 6.78 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H aromatique), 6.85 (dd, $J = 1.7$ Hz, 2H, aromatique), 6.90 (dd, $J = 1.7$ Hz, 2H, aromatique), 8.31 (s, 2H, C=N-H), 13.56 (s, 2H, OH) ppm.

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 56.44 (O-CH_3), 59.86 ($\text{CH}_2\text{-N}$), (114.43, 118.43, 118.80, 13.53, 148.65, 151.78, 167.05) aromatiques, 167.05 (C=N) ppm.

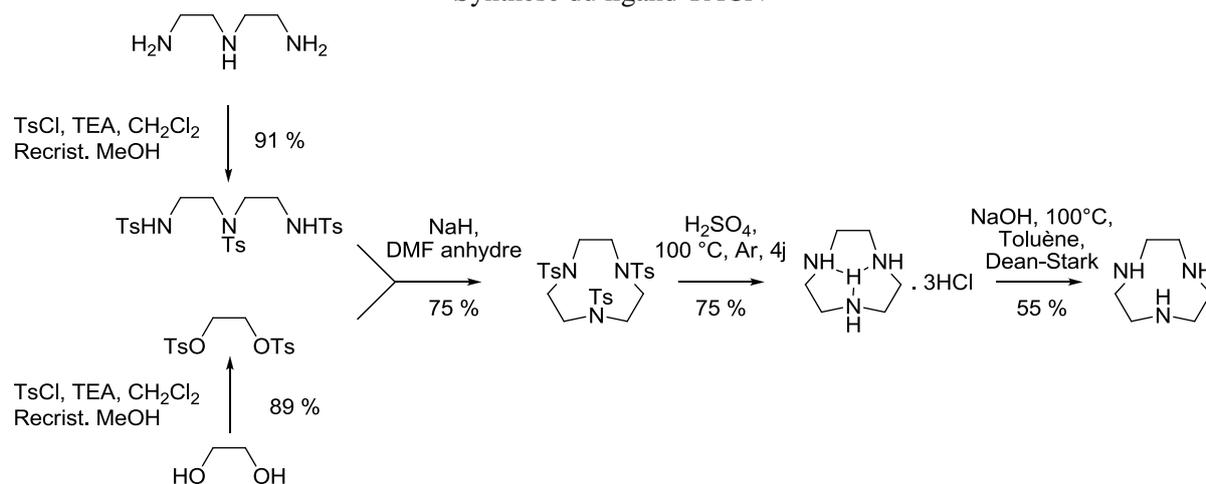
Valpn. (N, N'-bis(3-méthoxy-salicylidène)propylènediamine)

Le ligand *valpn* est synthétisé de manière analogue au ligand *valen*, par addition de 5.297 g de 1,3-diaminopropane (0.071 mmol, 1 éq.) à 21.73 g d'o-vanilline (0.143 mol, 2 éq.) préalablement dissous dans 100 mL de méthanol. La solution est portée à reflux pendant 30 min, refroidie sur bain de glace puis évaporée partiellement. La solution restante est refroidie sur bain de glace, provoquant l'apparition d'un précipité jaune qui est filtré sur fritté puis séché à l'éther (le *valpn* est partiellement soluble dans le méthanol).

Rendement ~90 %. IR (KBr) : 1631, 1468, 1441, 1422, 1271, 1255, 1170, 1090, 1081, 1006, 961, 836, 784, 742, 623.

RMN ^1H (CDCl_3) : 2.14 (q, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.74 (t, $J = 5.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.92 (s, 6H, OCH_3), 6.82 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H aromatique), 6.89 (dd, $J = 1.7$ Hz, 1H aromatique), 6.94 (dd, $J = 1.7$ Hz, 1H, aromatique), 8.38 (s, 2H, C=N-H), 13.91 (s, 2H, OH) ppm.

Synthèse du ligand TACN



Ethylène glycol ditosylé.

Le chlorure de tosylé (55 g, 0.29 mol, 2.24 éq) et la triéthylamine (29 g, 0.29 mol, 2.24 éq) sont dissous dans 200 mL de dichlorométhane sur un bain de glace et la solution est agitée 10 min. L'éthylène glycol (8 g, 0.129 mol, 1 éq) est alors ajouté goutte à goutte à la solution sur 30 min puis la réaction est laissée à agiter toute la nuit. La solution est divisée en quatre parties, chacune jetée dans

300 mL d'eau avant d'être extraite trois fois avec 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis filtrée. Après évaporation du solvant la poudre orange est rincée avec du méthanol, produisant 40.2 g d'une poudre blanche.

Rendement : 89 %. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.73 (d, 4H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 7.34 (d, 4H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 4.18 (s, 4H, CH_2), 2.45 (s, 6H, CH_3).

Diéthylènetriamine tritosylée.

Le chlorure de tosylo (46 g, 0.24 mol, 3.1 équ) et la triéthylamine (25.2 g, 0.25 mol, 3.2 équ) sont dissous dans 200 mL de dichlorométhane sur un bain de glace et la solution est agitée 10 min. La diéthylènetriamine (8 g, 0.078 mol, 1 équ) est alors ajoutée goutte à goutte à la solution et la réaction est laissée à agiter la nuit. Le solvant est ensuite évaporé et la poudre recristallisée dans le méthanol pour obtenir 41.3 g d'une poudre blanche.

Rendement : 91 %. RMN ^1H (300 MHz, acétone- d_6) : δ 7.72 (d, 4H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 7.61 (d, 2H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 7.36 (m, 6H, CH aromatique), 6.51 (s, 1H, NH), 3.16 (m, 4H, CH_2), 3.02 (m, 4H, CH_2), 2.40 (s, 9H, CH_3).

1,4,7-Triazacyclononane tritosylé (TACN-Ts).

A une solution de diéthylènetriamine tritosylée (24 g, 0.042 mol, 1 équ) dans 150 mL de DMF anhydre à 100°C sont ajoutés 6 g de NaH (60% dans l'huile, 0.25 mol) par portions de 500 mg (ATTENTION ! production de H_2 gazeux). Parallèlement, l'éthylène glycol ditosylé (15.7 g, 0.042 mol, 1 équ) est dissous dans 150 mL de DMF anhydre puis ajouté goutte à goutte à la solution précédente, qui devient marron. La réaction est chauffée trois heures avant d'être versée dans 1 L d'eau à 0°C dans laquelle de l'argon a été fait buller, sous vive agitation, produisant un précipité blanc crème. La solution est laissée à précipiter la nuit, puis filtrée et lavée à l'eau, avant d'être séchée à l'éthanol puis à l'éther, ce qui permet d'obtenir 19 g d'un solide brun clair.

Rendement : 75 %. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ 7.72 (d, 6H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 7.33 (d, 6H, CH aromatique, $J = 9$ Hz), 3.41 (s, 12H, CH_2), 2.43 (s, 9H, CH_3).

1,4,7-Triazacyclononane • Trihydrochlorate (TACN • 3 HCl).

Le TACN-Ts (19 g, 0.032 mol) est versé dans 40 mL de H_2SO_4 concentré et chauffé à 100°C pendant 4 jours sous argon. Un mélange d'éthanol (300 mL) et d'éther (300 mL) froid est alors ajouté au mélange à 0°C avant de filtrer la solution. Le résidu brun est versé dans un mélange de 50 mL de HCl concentré et 200 mL d'éthanol. Après une nuit d'agitation la solution est filtrée et le solide lavé à l'éthanol puis à l'éther, permettant d'obtenir 5.51 g d'une poudre grise.

Rendement : 75 %. RMN ^1H (300 MHz, D_2O) : δ 3.42 (s, 12H, CH_2).

1,4,7-Triazacyclononane (TACN).

Le TACN.3HCl (5.51 g, 0.023 mol) est dissous dans 100 mL de toluène avant d'ajouter 2.01 g de NaOH dans 20 mL d'eau. Le mélange est chauffé à 100°C et l'eau extraite grâce à un Dean-Stark. Le solvant est ensuite évaporé en partie et la solution laissée à cristalliser au frigidaire, produisant 1.31 g d'une huile (ou cristaux) jaune clair. ATTENTION à l'étape d'évaporation du solvant, l'amine cyclique étant très volatile.

Rendement : 51 %. RMN ^1H (300 MHz, D_2O) : δ 2.80 (s, 12H, CH_2).

III. Partie A, Chapitre II : Molécules à haut spin bimétalliques

[Mn-valen(H_2O)](BF_4)

3 g de *valen* (9.19 mmol, 1 équ.) sont dissous dans 40 mL de méthanol dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Parallèlement, 2.46 g de $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (9.2 mmol, 1 équ.) sont dissous dans 20 mL d' H_2O puis ajoutés à la solution précédente. La solution est chauffée à 60°C pendant une heure, puis refroidie dans un bain de glace. Une partie du solvant est évaporé puis 1.5 g de NaBF_4 (13.7 mmol,

2.3 éq.) sont ajoutés et la solution est laissée à agiter 20 min. Le précipité est ensuite filtré sur fritté puis lavé à l'éther, permettant d'obtenir une poudre marron.

Rendement : 70-80%. IR (KBr) : 1625, 1604, 1554, 1470, 1445, 1395, 1304, 1258, 1220, 1083, 1050, 983, 862, 733, 650.

CoMn₆-valen. [Co{(μ-CN)MnC₁₈H₁₈N₂O₄}₆][Co(CN)₆]

88 mg de [Mn-valen] (0.18 mmol, 3 éq.) sont dissous dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 30 mL). 20 mg de K₃[Co(CN)₆] (0.06 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la solution précédente, avant de filtrer un éventuel précipité. Des cristaux marron (aiguilles) sont récoltés quelques jours plus tard.

Rendement : 25 %. IR (KBr) : 3420, 2125, 1620, 1440, 1300, 1250, 1220, 1095, 740.

CrMn₆-valen. [Cr{(μ-CN)MnC₁₈H₁₈N₂O₄}₆][Cr(CN)₆]

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 88 mg de [Mn-valen](BF₄) (0.18 mmol, 3 éq.) et 19.5 mg de K₃[Cr(CN)₆] (0.06 mmol, 1 éq.). Des cristaux marron (aiguilles) sont récoltés quelques jours plus tard.

Rendement : 25 %. IR (KBr) : 3410, 2138, 2126, 1620, 1440, 1300, 1250, 1090, 730.

[CoMn₆-valen](ClO₄)₃. [Co{(μ-CN)MnC₁₈H₁₈N₂O₄}₆](ClO₄)₃

88 mg de [Mn-valen](BF₄) (0.18 mmol, 3 éq.) sont dissous dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 30 mL). 20 mg de K₃[Co(CN)₆] (0.06 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant sont ensuite ajoutés goutte à goutte. 50 mg de KClO₄ (0.36 mmol, 6 éq.) sont additionnés et la solution est agitée quelques minutes. Un éventuel précipité est filtré puis la solution est laissée en évaporation lente.

Rendement : 40%. IR (KBr) : 3430, 2138, 2128, 1620, 1440, 1300, 1250, 1090, 740.

(Co_{0.8}/Cr_{0.2})Mn₂-valen. [Co_{0.8}Cr_{0.2}{(μ-CN)MnC₁₈H₁₈N₂O₄}₂]

88 mg de [Mn-valen](BF₄) (0.18 mmol, 3 éq.) sont dissous dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 30 mL). Parallèlement, 16 mg de K₃[Co(CN)₆] (0.06 mmol, 0.8 éq.) et 3.9 mg de K₃[Cr(CN)₆] sont dissous dans le même solvant puis ajoutés à la solution précédente, avant de filtrer un éventuel précipité. Des cristaux marron sont récoltés quelques jours plus tard.

Rendement : 12 %. IR (KBr) : 3440, 2127, 1620, 1440, 1290, 1260, 1080, 750.

IV. Partie A, Chapitre III : Assemblages hétéro-tri-métalliques

La synthèse des précurseurs [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO et [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO est détaillée dans la Partie A : Chapitre IV : Assemblages hétéro-tétra-métalliques.

Complexes trimétalliques formés à partir de [Cu-valpn-Tb] et [M(CN)₆]

[Co(Cu-valpn-Tb)]. [Co(CN)₅{(μ-CN)TbCuC₁₉H₂₀N₂O₄}]•7H₂O

36.7 mg de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.045 mmol, 2 éq.) sont solubilisés dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 20 mL). 7.5 mg de K₃[Co(CN)₆] (0.0228 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes avant d'être laissé en évaporation lente. Des cristaux (plaquettes vertes) sont récoltés deux jours plus tard.

Rendement : 40 %. IR (KBr) : 3140, 2164, 2142, 2128, 1620, 1470, 1300, 1240, 1070, 730.

[Fe(Cu-valpn-Tb)]. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\}]\cdot\text{XH}_2\text{O}$

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 36.7 mg de $[\text{Cu-valpn-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.045 mmol, 2 éq.) et 7.5 mg de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux (plaquettes vertes) sont obtenus deux jours plus tard.

Rendement : 71 %. IR (KBr) : 3200, 2149, 2130, 2117, 1618, 1472, 1299, 1236, 1069, 736.

[Cr(Cu-valpn-Tb)]. $[\text{Cr}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\}]\cdot\text{XH}_2\text{O}$

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 36.7 mg de $[\text{Cu-valpn-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.045 mmol, 2 éq.) et 7.4 mg de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux sont obtenus deux jours plus tard sous forme de plaquettes vertes.

Rendement : 40 %. IR (KBr) : 2158, 2142, 2128, 1627, 1477, 1300, 1227, 1066, 744.

Complexes hexamétalliques formés à partir de [Cu-valen-Tb] et $[M(\text{CN})_6]$

[Co(Cu-valen-Tb)]₂. $[\text{Co}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\}]_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

35.6 mg de $[\text{Cu-valen-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.045 mmol, 2 éq.) sont solubilisés dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 20 mL). 7.5 mg de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes avant d'être laissé en évaporation lente. Des cristaux (aiguilles rouges) sont récoltés deux jours plus tard.

Rendement : 50 %. IR (KBr) : 3400, 2169, 2142, 1630, 1616, 1472, 1455, 1289, 1222, 1072, 733.

[Fe(Cu-valen-Tb)]₂. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\}]_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 35.6 mg de $[\text{Cu-valen-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.045 mmol, 2 éq.) et 7.5 mg de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux (aiguilles rouges) sont obtenus deux jours plus tard.

Rendement : 52 %. IR (KBr) : 3180, 2152, 2130, 2114, 1632, 1479, 1292, 1222, 1076, 736.

[Cr(Cu-valen-Tb)]₂. $[\text{Cr}(\text{CN})_5\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\}]_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 35.6 mg de $[\text{Cu-valen-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.045 mmol, 2 éq.) et 7.4 mg de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux (aiguilles rouges) sont obtenus deux jours plus tard.

Rendement : 44 %. IR (KBr) : 2160, 2142, 2126, 1639, 1561, 1477, 1455, 1383, 1283, 1083, 739.

Chaînes de pentagones formés à partir de [Cu-valpn-Tb] et $[M(\text{CN})_6]$

{Co(Cu-valpn-Tb)}_n. $[\text{Co}(\text{CN})_3\{(\mu\text{-CN})\text{TbCuC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

110 mg de $[\text{Cu-valpn-Tb}](\text{NO}_3)_3\cdot\text{Me}_2\text{CO}$ (0.136 mmol, 6 éq.) sont solubilisés dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 20 mL). 7.5 mg de $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (0.0228 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente. Le mélange est agité quelques minutes avant d'être laissé en évaporation lente. Des cristaux (aiguilles vertes) sont récoltés deux jours plus tard.

Rendement : 20-30 %. IR (KBr) : 3400, 2150, 2130, 1625, 1471, 1450, 1325, 1241, 1225, 1075, 741.

{Fe(Cu-valpn-Tb)}_n. [Fe(CN)₅{(μ-CN)TbCuC₁₉H₂₀N₂O₄}]•xH₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 110 mg de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.136 mmol, 6 éq.) et 7.5 mg de K₃[Fe(CN)₆] (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux (aiguilles vertes) sont obtenus deux jours plus tard.

Rendement : 51 %. IR (KBr) : 2150, 2131, 2117, 1622, 1473, 1296, 1233

{Cr(Cu-valpn-Tb)}_n. [Cr(CN)₅{(μ-CN)TbCuC₁₉H₂₀N₂O₄}]•xH₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 110 mg de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.136 mmol, 6 éq.) et 7.4 mg de K₃[Cr(CN)₆] (0.0228 mmol, 1 éq.). Des cristaux (aiguilles vertes) sont obtenus deux jours plus tard. La plupart des synthèses de ce complexe ont montré la cristallisation simultanée avec le complexe trinuécléaire [Cr(Cu-valpn-Tb)], ce qui explique le faible rendement.

Rendement : 10 %. IR (KBr) : 2157, 2152, 2129, 1621, 1473, 1298, 1228, 1069, 738.

V. Partie A, Chapitre IV : Assemblages hétéro-tétra-métalliques

[Cu-valen](H₂O)

3.28 g (0.01 mol, 1 éq.) de ligand valen sont mis en suspension dans 60 mL de méthanol. Parallèlement, 2.03 g de Cu(OAc)₂•2H₂O (0.01 mol, 1 éq.) sont dissous dans 20 mL d'eau puis ajoutés au ligand valen. La solution est chauffée à 60°C pendant une heure avant d'être refroidie sur bain de glace ce qui permet l'apparition d'un précipité. Celui-ci est filtré sur fritté et lavé avec une faible quantité de méthanol, puis avec de l'acétone chaud (qui permet une dissolution du *valen* restant, sans dissoudre le composé [Cu-valen]•H₂O), avant d'être séché à l'éther.

Rendement : 85 %. IR (KBr) : 1656, 1643, 1602, 1545, 1475, 1442, 1321, 1241, 1169, 1081, 978, 743.

[Ni-valen](H₂O)

La synthèse est réalisée de manière similaire, en utilisant 2.49 g de Ni(OAc)₂•4H₂O (0.01 mol, 1 éq.) Lors de l'ajout de l'acétate de nickel sur le ligand la solution prend en masse, mais se dissout à chaud.

Rendement : 90 %. IR (KBr) : 1623, 1602, 1547, 1472, 1448, 1314, 1080, 1001, 973, 860, 723.

[Cu-valpn](H₂O)

La synthèse est réalisée de manière similaire, en utilisant 2.029 g de Cu(OAc)₂•2H₂O (0.01 mol, 1 éq.) et 3,4 g de *valpn* (0.01 mol, 1 éq.).

Rendement : 80 %. IR (KBr) : 1640, 1625, 1548, 1478, 1450, 1356, 1330, 1243, 1223, 1078, 742.

[Ni-valpn](H₂O)

La synthèse est réalisée de manière similaire, en utilisant 2.49 g de Ni(OAc)₂•4H₂O (0.01 mol, 1 éq.).

Rendement : 80 %. IR (KBr) : 1621, 1606, 1548, 1473, 1450, 1403, 1336, 1243, 1228, 1104, 1077.

[M-L-Ln](NO₃)₃•Me₂CO

La synthèse des briques bimétalliques est identique, quel que soit le métal 3d (Cu, Ni) ou 4f (Tb, Gd), et ce pour les deux ligands L (*valen*, *valpn*). Typiquement, 2.45 mmol de complexe mononucléaire [M-L] sont mis en suspension dans 40 mL d'acétone. Une quantité stœchiométrique de sel de lanthanide Ln(NO₃)₃•xH₂O est alors ajoutée sous forme solide à la suspension. Le complexe initial se dissout instantanément, puis la solution change de couleur et un précipité apparaît. Le mélange est

laissé sous agitation pendant 1 h afin de compléter la réaction, puis le précipité est filtré sur fritté, lavé à l'acétone et séché à l'éther. Rendements : 80-90%

Les spectres IR des composés sont sensiblement identiques. En comparaison avec les spectres des briques [M-L] une large bande supplémentaire peut être observée dans la région des nitrates (1500-1470) indiquant la complexation du lanthanide. Les bandes des principales briques 3d-4f utilisées sont répertoriées ci-dessous :

[Cu-valen-Gd](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2926, 1707, 1633, 1609, 1558, 1500, 1474, 1385, 1313, 1290, 1241, 1223, 1078, 1031, 952, 742.

[Cu-valen-Tb](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2950, 1707, 1633, 1609, 1501, 1473, 1385, 1289, 1241, 1224, 1172, 1077, 1033, 953, 742, 651.

[Ni-valen-Gd](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2943, 1707, 1627, 1474, 1444, 1385, 1296, 1424, 1234, 1172, 1080, 1032, 955, 865, 785, 741.

[Ni-valen-Tb](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 1627, 1562, 1500, 1474, 1384, 1316, 1295, 1244, 1081, 955, 741.

[Cu-valpn-Gd](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2948, 1626, 1567, 1473, 1446, 1421, 1333, 1290, 1280, 1244, 1232, 1067, 945, 854, 743, 638.

[Cu-valpn-Tb](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2949, 1708, 1621, 1475, 1567, 1415, 1384, 1299, 1244, 1232, 1172, 1068, 1031, 946, 855, 742, 641.

[Ni-valpn-Gd](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 2926, 1634, 1617, 1473, 1444, 1316, 1283, 1244, 1232, 1224, 1085, 1075, 738, 729.

[Ni-valpn-Tb](NO₃)₃.Me₂CO : IR (KBr) : 1639, 1629, 1610, 1474, 1314, 1245, 1226, 1097, 1071, 1008, 1039, 971, 946, 855, 742, 638.

[Ru(terpy)₂](PF₆)₂.

36.8 mg de RuCl₃.3H₂O (0.38 mmol, 1 éq.) et 178.4 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.76 mmol, 2 éq.) sont placés dans un ballon de 25 mL. 7 mL d'éthylène glycol sont ajoutés, ainsi que quelques mg de vitamine C. Le mélange est chauffé à 110°C pendant 24 h. Après retour à température ambiante, 5 mL d'éthanol sont additionnés, suivi de 10 mL d'eau. Le complexe est ensuite précipité par ajout de 700 mg de NH₄PF₆ (10 éq.) et laissé à agiter 20 min. Le précipité brun-rouge est filtré sur fritté puis lavé successivement à l'eau, éthanol puis éther. Le complexe est ensuite remis dans un minimum d'acétonitrile puis recristallisé par diffusion d'éther.

Rendement : 99 %. IR (KBr) : 1636, 1603, 1450, 1392, 1288, 1251, 838, 826, 765, 558.

[Os(terpy)₂](PF₆)₂.

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 100 mg de OsCl₃.3H₂O (0.28 mmol, 1 éq.) et 133 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.57 mmol, 2 éq.).

Rendement : 73 %. IR (KBr) : 1615, 1590, 1541, 1472, 1450, 1299, 1078, 838, 780, 558, 398.

Carré [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Ni]. [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

47 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.06 mmol, 1 éq.) sont solubilisés dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 20 mL). 30 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant sont ajoutés à la solution précédente qui est laissée sous faible agitation. Parallèlement, 28 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.12 mmol, 2 éq.) sont dissous dans le même solvant puis ajoutés à une solution de 22 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.06 mmol, 1 éq.). Le mélange est agité quelques minutes puis ajouté goutte à goutte au mélange précédent {[Mo(CN)₈] + [Cu-valen-Tb]}. Un éventuel précipité est filtré puis la solution est laissée en évaporation lente à l'abri de la lumière. Des cristaux brun-rouges sont récoltés quelques jours plus tard.

Rendement : 46 %. IR (KBr) : 2153, 2147, 2118, 2108, 1630, 1470, 1380, 1290, 1220, 780, 740.

Carré [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Ru]. [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ru(terpy)₂]₂(2NO₃)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 10 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.02 mmol, 1 éq.), 15.8 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.02 mmol, 1 éq.) et 17.3 mg de [Ru(terpy)₂](PF₆)₂ (0.02 mmol, 1 éq.).

Rendement : 48 %. IR (KBr) : 3420, 2152, 2146, 2118, 2107, 1640, 1450, 1380, 1290, 1220, 840, 770.

Carré [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Os]. [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Os(terpy)₂]₂(2NO₃)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 10 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.02 mmol, 1 éq.), 15.8 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.02 mmol, 1 éq.) et 19.7 mg de [Os(terpy)₂](PF₆)₂ (0.02 mmol, 1 éq.).

Rendement : 13 %. IR (KBr) : 3410, 2152, 2145, 2118, 2107, 1630, 1380, 1285, 1220, 775.

Carré [W₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Ni]. [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 35 mg de K₄[W(CN)₈]•2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.), 47 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.06 mmol, 1 éq.), 22 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.06 mmol, 1 éq.) et 28 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.12 mmol, 2 éq.).

Rendement : 14 %. IR (KBr) : 3430, 2151, 2141, 2118, 1630, 1470, 1440, 1290, 1220, 1080, 780

Carré [W₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Ru]. [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Ru(terpy)₂]₂(NO₃)₂•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 12.4 mg de K₄[W(CN)₈]•2H₂O (0.02 mmol, 1 éq.), 16.6 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.02 mmol, 1 éq.) et 18.1 mg de [Ru(terpy)₂](PF₆)₂ (0.02 mmol, 1 éq.).

Rendement : 35 %. IR (KBr) : 3430, 2152, 2142, 2116, 2105, 1630, 1450, 1380, 1285, 1220, 780, 740.

Carré [W₂(Cu-valen-Tb)₂].2[Os]. [W₂(Cu-valen-Tb)₂][Os(terpy)₂]₂(NO₃)₂•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 12.4 mg de K₄[W(CN)₈]•2H₂O (0.02 mmol, 1 éq.), 16.6 mg de [Cu-valen-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.02 mmol, 1 éq.) et 20 mg de [Os(terpy)₂](PF₆)₂ (0.02 mmol, 1 éq.).

Rendement : 14 %. IR (KBr) : 2151, 2141, 2114, 2104, 1630, 1450, 1380, 1285, 1220, 1070, 780

Carré [Mo₂(Cu-valpn-Tb)₂].2[Ni]. [Mo₂(Cu-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 15 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.03 mmol, 1 équ.), 24.4 mg de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.03 mmol, 1 équ.), 11 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.03 mmol, 1 équ.) et 14.1 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.06 mmol, 2 équ.).

Rendement : 21 %. IR (KBr) : 3400, 2152, 2147, 2117, 2107, 1620, 1475, 1380, 1300, 1070, 780.

Carré [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂].2[Ni]. [Mo₂(Cu-valpn-Gd)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 15 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.03 mmol, 1 équ.), 24.3 mg de [Cu-valpn-Gd](NO₃)₃•Me₂CO (0.03 mmol, 1 équ.), 11 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.03 mmol, 1 équ.) et 14.1 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.06 mmol, 2 équ.).

Rendement : 54 %. IR (KBr) : 2147, 2117, 2107, 1630, 1475, 1380, 1300, 1230, 760.

Carré [W₂(Cu-valpn-Tb)₂].2[Ni]. [W₂(Cu-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

La synthèse est obtenue de manière similaire, en utilisant 17.8 mg de K₄[W(CN)₈]•2H₂O (0.03 mmol, 1 équ.), 24.4 mg de [Cu-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.03 mmol, 1 équ.), 11 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.03 mmol, 1 équ.) et 14.1 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.06 mmol, 2 équ.).

Rendement : 19 %.

Carré [Mo₂(Ni-valpn-Tb)₂].2[Ni]. [Mo₂(Ni-valpn-Tb)₂][Ni(terpy)₂]₂(2ClO₄)•15H₂O

La synthèse est obtenue, en utilisant 15 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.03 mmol, 1 équ.), 24.3 mg de [Ni-valpn-Tb](NO₃)₃•Me₂CO (0.03 mmol, 1 équ.), 11 mg de Ni(ClO₄)₂•6H₂O (0.03 mmol, 1 équ.) et 14.1 mg de 2,2':6',2''-terpyridine (0.06 mmol, 2 équ.). Pour cette synthèse, l'ordre d'addition des réactifs doit être modifié : la solution de [Ni(terpy)₂](ClO₄)₂ est d'abord ajoutée à la brique [Ni-valpn-Tb](NO₃)₃ sous agitation vigoureuse avant addition du K₄[Mo(CN)₈].

Rendement : 20 %. IR (KBr) : 2150, 2147, 216, 2108, 1630, 1470, 1380, 1300, 1220, 1070, 760.

Carré [Mo₂(CuTb)₂].[Ni].[Ru]. [Mo₂(Cu-valen-Tb)₂][Ni(terpy)₂][Ru(terpy)₂](2ClO₄)•15H₂O

Des cristaux du carré [Mo₂(CuTb)₂].[Ni]₂ sont placés dans 15 mL d'un mélange eau/acétonitrile (1 : 2). Des cristaux de [Ru(terpy)₂](PF₆)₂ sont alors ajoutés à la suspension, et le mélange est agité pendant 3 heures, jusqu'à solubilisation totale des cristaux. De gros cristaux rouges sont obtenus une semaine plus tard.

Rendement : 5 %. IR (KBr) : 3420, 2152, 1630, 1450, 1290, 1220, 840, 770, 560.

VI. Partie B, Chapitre II : Caractérisation des états photo-induits dans les complexes MoCu_x

MoZn₂-tren. [Mo(CN)₆ {(μ-CN)ZnC₆H₁₈N₄}₂]

83 mg de *tren* (tris(2-aminoéthyl)amine, 0.56 mmol, 4 équ.) sont ajoutés à 124 mg d'acétate de zinc Zn(OAc)₂ (0.56 mmol, 4 équ.) dans un mélange eau/acétonitrile (1: 1, 40 mL) et la solution est agitée quelques minutes. 70 mg de K₄[Mo(CN)₈]•2H₂O (0.14 mmol, 1 équ.) sont ensuite ajoutés goutte à goutte à la solution précédente, sans agitation. Un éventuel précipité est filtré puis la solution est laissée en évaporation lente. De gros cristaux jaunes sont obtenus après une semaine.

Rendement : 80 %. IR (KBr) : 3200, 2950, 2147, 2121, 2107, 2098, 1602, 1456.

Mo(Zn_{0.9}/Cu_{0.1})₂-tren. [Mo(CN)₆{(μ-CN)Zn_{0.9}Cu_{0.1}C₆H₁₈N₄}₂]

11.2 mg de Cu(OAc)₂·xH₂O (0.056 mmol, 0.4 éq.) et 110 mg de Zn(OAc)₂ (0.5 mmol, 3.6 éq.) sont dissous un mélange eau/acétonitrile (1: 1, 40 mL) avant d'y ajouter 83 mg de ligand *tren* (tris(2-aminoéthyl)amine, 0.56 mmol, 4 éq.). La solution est agitée quelques minutes puis 70 mg de K₄[Mo(CN)₈].2H₂O (0.14 mmol, 1 éq.) sont ajoutés au goutte à goutte sans agitation. Un éventuel précipité est filtré avant de laisser la solution en évaporation lente. De gros cristaux bleu foncé sont obtenus après une à deux semaines.

Rendement : 70 %. IR (KBr) : 3200, 2950, 2147, 2121, 2107, 2098, 1602, 1456.

Mo(Zn_{0.95}/Cu_{0.05})₂-tren. [Mo(CN)₆{(μ-CN)Zn_{0.95}Cu_{0.05}C₆H₁₈N₄}₂].

La synthèse est réalisée suivant le même protocole que précédemment, en utilisant 5.6 mg de Cu(OAc)₂·xH₂O (0.028 mmol, 0.2 éq.) et 117 mg de Zn(OAc)₂ (0.54 mmol, 3.8 éq.). De gros cristaux marrons sont obtenus après une à deux semaines.

Rendement : 75 %. IR (KBr) : 3200, 2950, 2147, 2121, 2107, 2098, 1602, 1456.

VII. Partie B, Chapitre III : Architectures « Molybdène-Cuivre » de haute nucléarité

Mo₃Cu₄-Me₃tacn. [(Mo(CN)₇)₃{(μ-CN)CuC₉H₂₁N₃}₄][CuC₉H₂₁N₃]₂(ClO₄)₂K₂·20H₂O

90 mg de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.24 mmol, 4 éq.) sont ajoutés à 41 mg de *Me₃tacn* (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane, 0.24 mmol, 4 éq.) dans un mélange eau/acétonitrile (1: 2, 30 mL). La solution devenue bleu foncé est agitée quelques minutes avant l'addition de 30 mg de K₄[Mo(CN)₈].2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.) dissous dans 5 mL du même solvant. La solution est laissée en évaporation lente à l'abri de la lumière et des cristaux (bagues violettes) sont obtenus quelques jours plus tard. Il est à noter que la même synthèse peut être réalisée à partir de divers sels de cuivre (nitrate, chlorure). Cependant, les cristaux se désagrègent rapidement lorsqu'ils sont placés hors de leur solution mère (ils semblent perdre du solvant et devenir amorphes), et les complexes réalisés à partir de sels de perchlorate semblent légèrement plus résistants.

Rendement : 40 %. IR (KBr) : 2153, 2123, 1639, 1461, 1080, 1009, 629.

W₃Cu₄-Me₃tacn. [(W(CN)₇)₃{(μ-CN)CuC₉H₂₁N₃}₄][CuC₉H₂₁N₃]₂(ClO₄)₂K₂·20H₂O

La synthèse est réalisée suivant le même protocole que précédemment, en utilisant 35 mg K₄[W(CN)₈].2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.). Des cristaux de forme similaire (bagues violettes) sont obtenus après une semaine.

Rendement : 30 %. IR (KBr) : 2148, 2138, 1640, 1460, 1100, 1010, 620.

Mo₆Cu₁₃-tacn. [Mo(CN)₅{(μ-CN)CuC₉H₂₁N₃}_{2.17}]₆·xCuClO₄.

La synthèse est réalisée suivant le même protocole que précédemment, en utilisant 90 mg Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.24 mmol, 4 éq.), 31 mg de *tacn* (1, 4, 7-triazacyclononane, 0.24 mmol, 4 éq.) et 30 mg de K₄[Mo(CN)₈].2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.). Des cristaux violets (losanges) sont obtenus après quelques jours.

Rendement : 15 %. IR (KBr) : 2152, 2124, 1626, 1451, 1100, 1090, 916, 618.

W₆Cu₁₃-tacn. [W(CN)₅ {(μ-CN)CuC₉H₂₁N₃}_{2.17}]₆•xClO₄.

La synthèse est réalisée suivant le même protocole que précédemment, en utilisant 90 mg Cu(ClO₄)₂•6H₂O (0.24 mmol, 4 éq.), 31 mg de *tacn* (1, 4, 7-triazacyclononane, 0.24 mmol, 4 éq.) et 35 mg de K₄[W(CN)₈]•2H₂O (0.06 mmol, 1 éq.) Des cristaux violets (losanges) sont obtenus après quelques jours.

Rendement : 10 %. IR (KBr): 2990, 2157, 2120, 1630, 1450, 1109, 1090, 916, 620.

VIII. Partie B, Chapitre IV : Dépôt de molécules photo-magnétiques sur surface

N,N-bis(2-aminoéthyl)-N'-dodécyléthylènediamine) (TREN-C12).

Les synthèses sont adaptées de la littérature²⁰. Le 1-bromododécane (4.29 g, 3 mL, 0.84 éq.) est ajouté au *tren* (tris(2-aminoéthyl)amine, 3 g, 3.1 mL, 1 éq.) dans 60 mL de THF anhydre sous argon. La solution est portée à reflux (80°C) pendant 4 heures, et devient blanche après quelques minutes. Après retour à température ambiante, une solution de NaOH (1 g/ 1 mL) est ajoutée au mélange réactionnel puis la solution est remise à reflux pour la nuit. La solution est refroidie est 70 mL d'eau sont ajoutés avant extraction à l'éther (3 fois 70 mL). La solution est lavée avec 2 fois 80 mL de NaCl saturé. Puisqu'un tensioactif est formé, la séparation entre les deux phases peut être difficile à voir ; une petite portion de cyclohexane peut être utilisée pour aider l'éther à passer dans la phase organique.

RMN : ¹H (300 MHz, CDCl₃) : 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.25-1.33 (large s, 20H), 2.57 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 2.65-2.85 (m, 12H).

N,N-bis(2-aminoéthyl)-N'-octadécyléthylènediamine) (TREN-C18).

Le 1-bromooctadécane (7.4 g, 1 éq.) est ajouté au tris(2-aminoéthyl)amine (4.6 g, 4.75 mL, 1.43 éq.) dans 60 mL de THF anhydre sous argon. La solution est portée à reflux (80°C) pendant 4 heures, et devient blanche après quelques minutes. Après retour à température ambiante, une solution de NaOH (1 g/ 1 mL) est ajoutée au mélange réactionnel puis la solution est remise à reflux pour la nuit. La solution est refroidie est 60 mL d'eau sont ajoutés engendrant l'apparition d'un précipité blanc. La solution est solubilisée à chaud (60°C) et séparée (à chaud) par ampoule à décanter. La phase organique est évaporée et la phase aqueuse est extraite à l'éther (3 fois 50 mL), ce qui permet de récupérer une deuxième fraction organique qui est également évaporée. Les deux résidu sont réunis puis séchés à la rampe.

RMN : ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 0.89 (t, *J* = 6.0 Hz, 3 H), 1.27 (large s, 32H), 2.53 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.57-2.79 (m, 12H).

1-octadécyl - 1,4,7-Triazacyclononane (TACN-C18).

Le composé est obtenu suivant le même protocole que précédemment en utilisant 1.75 g (0.85 éq.) de 1-bromooctadécane ajouté à 0.8 g (1 éq.) de 1,4,7-Triazacyclononane. RMN : ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ = 0.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H), 1.28 (large s, 34H), 2.53-2.80 (m, 12H).

²⁰ a) Langmuir **2007**, 23, 4, b) J. Biol. Inorg. Chem **2009**, 14, 653, c) Chinese J. of chemistry, **2009**, 27, 1215

Publication