

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

[Laboratoire POMAM – UMR 7177 CNRS-UdS]

THÈSE présentée par :

[**Christophe BURG**]

Soutenue le : **08 juillet 2013**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique et Chimie Physique

**Elaboration de bâtonnets et de grilles
supramoléculaires – Etude de leurs propriétés
magnétiques**

THÈSE dirigée par :

[Mr TUREK Philippe]
[Mme CHOUA Sylvie]

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

[Mr VEZIN Hervé]
[Mr ANDRUH Marius]

Docteur, Université de Lille
Docteur, Université de Bucarest

EXAMINATEURS :

[Mr GALLANI Jean-Louis]
[Mr BINET Laurant]

Docteur, Université de Strasbourg
Docteur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

A ma famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg, dans le laboratoire des Propriétés Optiques et Magnétiques des Architectures Moléculaires dirigé par le Professeur Philippe Turek que je tiens à remercier de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse. En tant que directeur de ma thèse, je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention que tu m'as accordé tout au long de ces années. C'est ton expérience et tes grandes compétences pédagogiques et scientifiques qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

Ensuite, je désire remercier le Dr. Sylvie Choua, co-directrice de cette thèse et le Dr. Mihail Stadler, qui a encadré toute la partie chimie et synthèse de ce travail. Merci à vous deux pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et merci pour votre présence, votre soutien et vos explications scientifiques.

Je suis reconnaissant à Messieurs les Docteurs Hervé Vezin, Marius Andruh, Laurent Binet et Jean-Louis Gallani d'avoir accepté de juger ce travail de thèse. Merci pour votre temps et vos conseils.

Mes prochains mots sont pour le Dr. Nathalie Parizel et son soutien infaillible, sans qui ce travail de thèse n'aurait pas été possible. Je lui en suis extrêmement reconnaissant et tiens à la remercier tout particulièrement. Je remercie également tous mes collègues : Maxime Bernard, le Mac Gyver du laboratoire, qui aura toujours une astuce pour améliorer tel ou tel montage, Bertrand Vileno, la machine increvable, toujours prêt à donner un coup de main (littéralement) et Jérôme Tribollet, magicien des hamiltoniens. Merci pour votre aide tout au long de ma thèse.

Un grand merci également aux Dr. Jean-Marie Mouesca et Nicolas Onofrio pour avoir passé un temps inestimable à réaliser l'analyse DFT sur ces composés de grilles supramoléculaires.

Pour en finir avec les remerciements 'scientifiques', je voudrais adresser un petit mot à toutes les personnes du service de spectrométrie de masse, et plus particulièrement à Hélène Nierengarten, qui m'a initié aux joies de la SM et m'a permis de décrypter les spectres, ainsi qu'au service de radiocristallographie.

Je remercie également mes colocataires de bureau, Riadh Bourzami et Khalif Benzid, pour leur soutien et leur bonne humeur. Bonne chance à vous pour la suite ! Je n'ai pas non plus oublié Bobby, mon héros, Crevette, Ankh, Martine et Alex Goude... merci pour les soirées beaujolais, les sorties et tout le reste. Ne changez surtout pas !

Pour finir, je tiens à remercier ma petite Maëlig, mes parents et toute ma famille, pour leur soutien sans faille et leur gentillesse.

Liste des abréviations utilisées

Composés chimiques

Pym-H : pyrimidine bishydrazone ou ligand 1a
Trz-Ph : phenyl-triazine bishydrazone ou ligand 1b
Pym-Ph : phenyl-pyrimidine bishydrazone ou ligand 2a
Trz-H : triazine bishydrazone ou ligand 2b
AHA-Pz : pyrazine bishydrazone ou ligand 3a
HAH-Pz : pyrazine bishydrazone ou ligand 3b
OTf⁻ : ion triflate (CF₃SO₃⁻)
PF₆⁻ : hexafluorophosphate
SbF₆⁻ : hexafluoroantimonate

Autres abréviations

Å : angström
Cu : cuivre
Mn : manganèse
SM : spectrométrie de masse
RPE : résonance paramagnétique électronique
UV-Vis : spectroscopie ultraviolet-visible
RX : Rayons X

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Systèmes étudiés et introduction des concepts	3
I. La chimie supramoléculaire	5
I.1. Architectures auto-assemblées	6
I.1.1. Interactions de Van des Waals	7
I.1.2. Interactions π - π (ou π -stacking)	8
I.1.3. Liaison hydrogène	8
I.1.4. Liaison de coordination	9
I.2. Liaisons de coordination dans les entités finies	9
I.2.1. Métallamacrocycles	9
I.2.2. Les cylindres moléculaires	9
I.2.3. Hélicates	10
I.2.4. Rotaxanes et caténanes	11
I.2.5. Grilles moléculaires	12
I.3. Grilles tétranucléaires de cuivre(II)	16
I.3.1. Ligand bis(bipyridyl)pyrimidine	16
I.3.2. Ligands pyrazole	17
I.3.3. Ligand pyrimidine hydrazone	20
II. Magnétisme	21
II.1. Approche classique du magnétisme	21
II.1.1. Diamagnétisme	22
II.1.2. Paramagnétisme	22
II.2. Approche quantique du magnétisme	23
II.2.1. Quelques équations de base du magnétisme	24
II.2.2. La ‘formule de Van Vleck’	24
II.2.3. Effet Zeeman électronique	25
II.2.4. Interaction d’échange	25
II.3. L’interaction d’échange magnétique: modèles théoriques	27
II.3.1. Modèle de Kahn-Briat : approche ‘ liaison de valence’	28

II.3.2. Modèle de Hay, Thibeault et Hoffmann : approche ‘orbitale moléculaire’	30
II.3.3. Approche de la symétrie brisée	32
III. Résonance paramagnétique électronique (RPE)	33
III.1. Principe de la RPE	33
III.1.1. Interaction Zeeman électronique	35
III.1.2. Interaction hyperfine électron-noyau	35
III.1.3. Interaction en champ nul	36
III.1.4. Interaction d’échange	38
III.2. Détermination de la géométrie de complexes de Cu(II)	38
III.2.1. ‘Facteur g’	38
III.2.2. Paramètres RPE du cuivre(II) selon son environnement	40
III.3. Théorie du champ cristallin et effet Jahn-Teller	41
IV. Conclusion	44
V. Références bibliographiques	45
Chapitre II : Etude des baguettes et grilles de triazine et pyrimidine	51
I. Mise au point du protocole d’étude	53
I.1. Présentation des ligands	53
I.2. Mise au point d’un protocole assurant la reproductibilité des résultats des études	56
I.2.1. Grille de Pym-Ph	56
I.2.2. Grille de Trz-Ph	64
I.3. Protocole expérimental final	68
I.3.1. Préparation des solutions	68
I.3.2. Protocole d’étude des solutions	68
I.3.3. Obtention des poudres polycristallines	70
I.3.4. Analyse structurale	70
I.3.5. Détermination du couplage d’échange magnétique	71

II. Baguettes de triazine et pyrimidine	72
II.1. Baguette de Trz-H	72
II.1.1. Analyse structurale	72
II.1.2. Etude des complexes en solution	72
II.2. Baguette de Trz-Ph	75
II.2.1. Analyse structurale	75
II.2.2. Etude des complexes en solution	76
II.3. Baguette de Pym-Ph	78
II.3.1. Analyse structurale	78
II.3.2. Etude des complexes en solution	78
II.4. Baguette de Pym-H	80
II.4.1. Analyse structurale	80
II.4.2. Etude des complexes en solution	81
II.5. Etudes des propriétés magnétiques des baguettes (magnétomètre à SQUID)	83
II.5.1. Baguette de Trz-H	83
II.5.2. Baguette de Trz-Ph	84
II.5.3. Baguette de Pym-Ph	85
II.5.4. Baguette de Pym-H	85
II.6. Propriétés magnétiques étudiées par spectroscopie RPE en bande X	86
II.6.1. Baguette de Trz-H : solutions gelées	86
II.6.2. Baguette de Trz-Ph	86
II.6.3. Baguette de Pym-Ph : solutions gelées	88
II.6.4. Baguette de Pym-H	89
II.7. Comparaison des données obtenues par RPE et par SQUID	90
II.8. Utilisation d'EasySpin dans l'ajustement des spectres RPE	90
II.8.1. Les caractéristiques des spectres de RPE des complexes étudiés	90
II.8.2. Evolution en fonction de la température et modélisation des spectres de RPE des baguettes en bande X et en bande Q	91
II.9. Discussion	99

III. Grilles de triazine et pyrimidine	101
III.1. Caractérisation structurale et étude de stabilité en solution	101
III.1.1. Grille de Trz-H	102
III.1.2. Grille de Trz-Ph	106
III.1.3. Grille de Pym-Ph	109
III.1.4. Grille de Pym-H	112
III.2. Propriétés magnétiques des grilles (magnétomètre à SQUID)	115
III.2.1. Grille de Trz-H	116
III.2.2. Grille de Trz-Ph	116
III.2.3. Grille de Pym-Ph	117
III.2.4. Grille de Pym-H	118
III.3. Propriétés magnétiques étudiées par spectroscopie RPE	118
III.3.1. Grille de Trz-H	119
III.3.2. Grille de Trz-Ph	120
III.3.3. Grille de Pym-Ph	122
III.3.4. Grille de Pym-H	123
III.4. Comparaison des comportements magnétiques observés par RPE et par SQUID	125
III.5. Analyse des spectres de RPE des grilles	126
III.5.1. Simulations des spectres des grilles ferromagnétiques	127
III.5.2. Grille de Pym-H	129
III.6. Calculs des constantes de couplage magnétique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la méthode de la symétrie brisée (BS)	131
III.6.1. Méthodologie et résultats des calculs	132
III.7. Discussion générale : synthèse des résultats	133
IV. Conclusion	139
V. Références bibliographiques	140

Chapitre III : Etude de grilles analogues	143
I. Ligand pyrazine	145
I.1. Baguette de AHA-Pz	146
I.1.1 Analyse structurale	146
I.1.2. Etude des complexes en solution	146
I.1.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X	148
I.2. Baguette de HAH-Pz	150
I.2.1. Analyse structurale	150
I.2.2. Etude des complexes en solution	151
I.2.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X	152
I.3. Grille de AHA-Pz	155
I.3.1 Analyse structurale des grilles entrecroisées	155
I.3.2. Etude des complexes en solution	157
I.3.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X	159
I.4. Grilles de HAH-Pz	162
I.4.1. Analyse structurale	162
I.4.2. Etude des complexes en solution	165
I.4.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X	166
II. Grille de manganèse	171
II.1. Les molécules aimant et les grilles à base de manganèse dans la littérature	171
II.2. Grille de Pym-Ph	173
II.2.1. Analyse structurale	173
II.2.2. Etude des complexes en solution	175
II.2.3. Mesure des propriétés magnétiques (RPE et SQUID)	177
III. Conclusion	181

IV. Références bibliographiques	182
Conclusion et perspectives	183
Annexes	189
I. Appareillages	191
I.1. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	191
I.2. Spectroscopie visible	191
I.3. Spectrométrie de masse	191
I.4. Radiocristallographie	191
II. Logiciel de simulation des spectres de RPE : Easyspin. Mode d'emploi pour les données traitées dans ce manuscrit	192
II.1. Fonction de modélisation	192
II.2. Ajustements des spectres expérimentaux	193
III. Données cristallographiques	195
IV. Susceptibilité magnétique d'une grille tétranucléaire de Mn(II)	197
V. Spectres visibles des échantillons de baguette et de grille de HAH-Pz	199
VI. Résultats des différents essais d'ajustements effectués avec les données de susceptibilité RPE	200
VII. Etude d'une poudre de cristaux désolvatés	201

Introduction générale

Quel enfant ne s'est jamais amusé avec des Lego® ? Ces petits jouets de construction, façonnés tels des briques afin de permettre la construction d'un nombre sans fin de 'choses', que ce soient des maisons, des vaisseaux ou tout simplement des empilements sans réel structure. Petit jeu amusant, que de s'atteler à la construction d'un édifice en emboîtant des briques qui se fixent spécifiquement et disposent de motifs de reconnaissance. C'est en cela que la chimie supramoléculaire est novatrice et puissante : le nombre de structures et d'édifices différents réalisés n'a de limite que l'imagination de son concepteur. La finesse réside dans le contrôle qui s'exerce sur la structure finale au travers de la conception des briques constitutives. L'auto-assemblage est un jeu où il faut faire correspondre les briques afin que celles-ci s'emboîtent comme on le souhaite.

Ce n'est que récemment que la chimie supramoléculaire fut développée et déjà le nombre de structures différentes obtenues est impressionnant. C'est la chimie de l'adaptabilité. Adaptabilité par rapport à la chimie classique dite covalente, car la chimie supramoléculaire permet le réarrangement dynamique, les processus d'auto-réparation, les conversions entre différents édifices, mais aussi adaptabilité par rapport aux besoins ou aux aspirations de l'homme. Nous sommes à l'ère du numérique, l'ère de la miniaturisation, l'ère où le magnétisme tient une place prépondérante au sein de notre société et à cause de cela, la recherche s'oriente vers le magnétisme moléculaire, un champ de recherche multidisciplinaire qui a vu l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux magnétiques : les aimants moléculaires.

Or, de par leur arrangement structural, les grilles supramoléculaires forment des matrices carrées capables d'accueillir plusieurs ions métalliques aux nœuds de la matrice. Cette disposition particulière permettant d'agencer de manière ordonnée les ions dans une matrice fait de ces composés polynucléaires des candidats de choix.

C'est dans ce cadre de recherche que s'inscrit ce travail. Nous avons étudié les propriétés magnétiques de grilles supramoléculaires de cuivre, afin de déterminer la potentialité de leurs applications dans le domaine du stockage de l'information.

Ce manuscrit s'organise de la façon suivante :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les concepts de la chimie supramoléculaire puis nous verrons plus en détail les grilles tétranucléaires de cuivre. Nous introduirons ensuite les outils du magnétisme nécessaires à la compréhension de ces systèmes. Enfin, la RPE étant l'outil principal de cette thèse, son principe sera énoncé dans la dernière partie et l'accent sera mis sur les particularités de l'ion cuivre.

Le second chapitre sera consacré à l'étude d'une famille de ligands bishydrazone. Au début de ce travail de thèse, nous ne disposions pas d'un protocole opératoire permettant de garantir l'obtention systématique de ces composés en solution et la reproductibilité des résultats. La première partie présente donc les résultats préliminaires obtenus sur ces systèmes qui ont conduit à ce protocole opératoire. Nous présenterons en détail les difficultés rencontrées lors de la mise au point de ce protocole. La seconde partie portera sur l'étude complète des

précurseurs dinucléaires des grilles et dans la troisième partie nous présenterons tous les résultats obtenus sur les grilles correspondantes.

L'étude des propriétés magnétiques d'une famille de composés analogues avec une pyrazine pour unité centrale sera regroupée dans la dernière partie. Nous verrons en particulier l'influence de paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques. La seconde partie de ce chapitre présentera le cas d'une nouvelle grille [2x2] de manganèse(II).

En conclusion, nous ferons le bilan des résultats obtenus et tenterons de dégager des perspectives pour la suite de ce travail.

Chapitre I :

Systemes étudiés et introduction des concepts

Chapitre I : Systèmes étudiés et introduction des concepts

Ce premier chapitre introduit les notions générales auxquelles ce travail fera appel pour l'élaboration et la caractérisation des architectures moléculaires étudiées, grilles tétranucléaires et baguettes dinucléaires, ainsi que pour l'interprétation de leurs propriétés magnétiques. Ces assemblages moléculaires sont des produits de la chimie de synthèse supramoléculaire, dont les concepts sont d'abord introduits. L'accent sera mis sur les systèmes tétranucléaires de cuivre(II). Cet ion paramagnétique de spin 1/2 est susceptible de former des complexes possédant des propriétés magnétiques particulières, c'est pourquoi les notions de base du magnétisme des matériaux seront alors rappelées. Enfin, l'outil principal d'études est la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). L'analyse du signal de RPE des systèmes étudiés, en particulier relativement à l'ion Cu(II), met en jeu différentes contributions à l'énergie totale. Celles-ci sont également introduites.

I. La chimie supramoléculaire

Le XIX^e siècle marque la naissance de la chimie organique et la fin de la théorie de la force vitale avec, en 1828, la première synthèse d'un composé organique en-dehors d'un organisme vivant : l'urée¹. De grands succès ont depuis été remportés, avec notamment la synthèse de la vitamine B₁₂ par R. B. Woodward² et A. Eschenmoser³.

Un siècle et demi plus tard, une nouvelle branche de la chimie fut développée : la chimie supramoléculaire⁴. Ce terme a été introduit pour la première fois en 1978 par J.-M. Lehn⁵. Comparativement à la chimie dite « moléculaire », reposant sur la liaison covalente, la chimie supramoléculaire repose sur les interactions non-covalentes, faibles et réversibles, entre plusieurs molécules et permet d'atteindre un degré de complexité supérieur, par-delà la molécule. L'objectif est de contrôler les interactions intermoléculaires. On forme ainsi des systèmes polynucléaires organisés ou super molécules. Ce domaine a démarré par la fixation sélective de cations alcalins et alcalino-terreux par des ligands macrocycliques et macropolycycliques, comme les éthers-couronnes (travaux de Pedersen⁶) et les cryptants (travaux de Dietrich⁷) où les récepteurs moléculaires sont synthétisés afin de mieux contrôler l'assemblage final.

Mais les trois grands principes de la chimie supramoléculaire sont antérieurs. En 1894, Emil Fischer⁸ propose le modèle de « clé serrure » pour décrire les interactions entre enzymes et substrat. Il introduit alors la notion de *complémentarité moléculaire*. Paul Ehrlich⁹ énonce qu'il doit y avoir *fixation* entre les molécules car sans cela, elles n'agiront pas. Enfin, pour qu'il y ait une fixation qui soit elle-même spécifique (ou complémentaire), cela implique une interaction particulière que l'on peut qualifier de *coordination*, idée développée en 1893 par Alfred Werner¹⁰.

Les fonctions fondamentales des espèces supramoléculaires sont la reconnaissance moléculaire, la transformation et le transport. Ainsi la fixation sélective d'un substrat à son récepteur donne la super molécule et met en jeu le processus de reconnaissance moléculaire. Cette reconnaissance implique tout d'abord le stockage de l'information au niveau moléculaire

(comme la structure, la composition, la taille du récepteur et du substrat), mais aussi la lecture de cette information. De plus, la reconnaissance demande une complémentarité (« clé serrure ») au niveau stérique (taille et forme) et au niveau du type d'interaction entre le récepteur et le substrat. Le récepteur ρ (molécule hôte) est composé de deux parties : le squelette, formé à partir de liaisons covalentes, qui organise le nombre de sites d'interaction et leur espace-ment ; et les sites d'interactions (ou de fixation), capables d'interagir. Le substrat σ (molécule invitée) va former avec le récepteur le système organisé.

L'entité résultante doit être maintenue avec une fixation globale forte. Il apparaît que l'information moléculaire a un rôle clé, c'est une notion fondamentale dans le domaine de la chimie supramoléculaire. Et c'est l'information moléculaire qui a conduit à l'utilisation explicite de la reconnaissance moléculaire comme moyen de contrôle de l'édifice supramoléculaire final lors de sa construction, à partir des unités le constituant. Elle constitue donc un moyen de contrôler l'entité finale par simple construction des éléments de départ.

Ainsi, la chimie supramoléculaire a été définie au départ comme l'étude fondamentale de la chimie des interactions non-covalentes. Par la suite, elle a évolué et a introduit des concepts tels que la reconnaissance moléculaire, l'information moléculaire, et permet à présent une très grande finesse de sélectivité dans le choix de l'objet final et le contrôle de ses propriétés physiques.

I.I. Architectures auto-assemblées

Certains systèmes sont capables de générer spontanément des entités moléculaires fonctionnelles bien définies, de manière contrôlée et reproductible, par auto-assemblage.

L'auto-assemblage se fait sous contrôle thermodynamique selon deux principes :

- le principe d' « occupation maximale des sites », relié à l'énergie. Il décrit l'évolution du système vers les espèces qui présentent l'occupation la plus complète des sites de fixation (des ligands et des ions métalliques). On forme ainsi le plus grand nombre de liaisons de coordination, et de fait on atteint l'état le plus stable du système.
- le facteur entropique : il va favoriser l'état du système qui générera le nombre maximum d'espèces.

Pour aboutir à un matériau auto-assemblé de stabilité acceptable, les interactions entre les différents éléments le constituant doivent être plus favorables d'un point de vue thermodynamique que les interactions avec les molécules de solvant.

L'auto-assemblage supramoléculaire représente donc l'association spontanée de plusieurs espèces, guidée par la reconnaissance moléculaire sous le contrôle des interactions non covalentes qui assurent la cohésion de l'édifice nouvellement formé. Ces éléments sont appelés « tectons » (du grec τεκτων : constructeur)¹¹.

Nous allons nous intéresser aux différentes interactions non-covalentes permettant la conception d'architectures auto-assemblées de topologie variée.

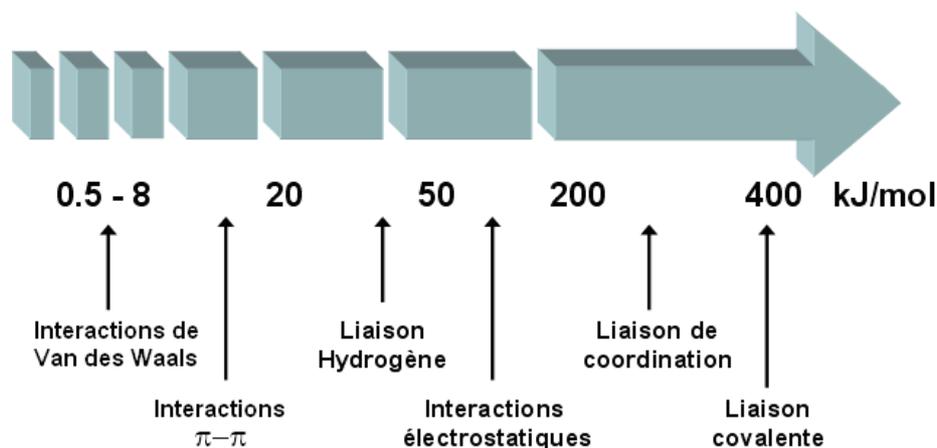


Figure 1 : Echelle d'énergie des différents types d'interactions.

On s'intéresse aux liaisons non-covalentes, moins énergétiques que la liaison covalente (400 kJ/mol). La liaison covalente est en général irréversible et ne permet donc pas d'auto-assemblage ou d'auto-réparation. Son énergie est supérieure à l'énergie de solvatation et à l'agitation thermique.

Les interactions non-covalentes sont classées en cinq catégories : les forces de Van der Waals, l'interaction π - π , la liaison hydrogène, l'interaction électrostatique et la liaison de coordination (par ordre croissant d'énergie). *Seule cette dernière a été utilisée au cours des travaux présentés ici.* Les différents modes d'interaction ayant été exploités en chimie de synthèse supramoléculaire sont néanmoins brièvement introduits ci-après afin de donner un aperçu des possibilités de ce domaine de la chimie et des exemples de réalisations.

I.1.1. Interactions de Van der Waals

Ce sont des interactions de faible énergie (<8 kJ/mol) et non directionnelles. Elles regroupent trois types de forces :

- forces de Keesom : issues des interactions intermoléculaires entre deux dipôles permanents (elles représentent en général la composante la plus importante des interactions de Van der Waals)
- forces de Debye : dues aux interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit
- forces de London (ou de dispersion) : générées par deux dipôles induits

Ces interactions ont permis la formation de plusieurs types d'édifices, dont des réseaux moléculaires¹², grâce au choix de tectons présentant une complémentarité géométrique. Hosseini et col.¹² ont ainsi réalisé la première synthèse d'un koilate (ou fil moléculaire linéaire), défini comme un réseau moléculaire unidimensionnel à l'état solide, formé par emboîtement de briques creuses, les koilands (du grec *κοιλος* : brique creuse) et de connecteurs linéaires.

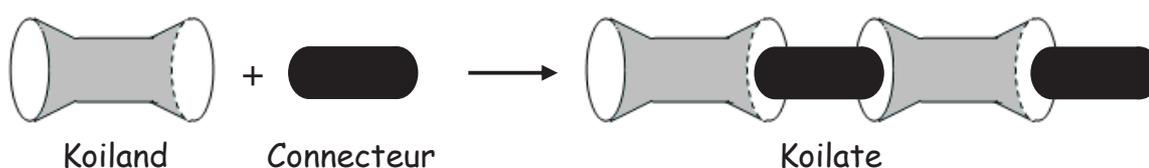


Figure 2 : Représentation schématique de la formation d'un réseau unidimensionnel par inclusion (d'après la réf. 12).

I.1.4. Liaison de coordination

On distingue deux catégories d'auto-assemblage : l'auto-assemblage d'espèces supramoléculaires organiques, basé sur les quatre premiers types d'interaction non-covalente, comme par exemple les protéines ou les cristaux liquides. Et l'auto-assemblage d'architectures inorganiques (ou métallo-supramoléculaires) formées à partir de ligands organiques et d'ions métalliques, par liaison de coordination. Le concept de liaison de coordination a été introduit par A. Werner en 1893. C'est l'interaction entre un ion métallique et un atome possédant 1 ou plusieurs doublets libres, généralement des hétéroatomes tels que O, N, S, P. L'énergie de liaison est inférieure à 350 kJ/mol.

La formation de ce type d'architectures est un processus d'assemblage naturel. Dès lors, la subtilité provient du choix de l'ion métallique adéquat et de la construction du ligand organique (géométrie du ligand, nombre et position des sites d'interaction ainsi que leur nature, ...).

L'ion métallique va imposer la géométrie et la coordination de l'édifice, la force de liaison, la cinétique (formation et dissociation), mais va aussi pouvoir introduire des propriétés physiques nouvelles (optique, redox, magnétique, ...). Le ligand organique (récepteur moléculaire capable de fixer l'ion métallique) imposera la disposition des sites de fixation, leur stabilité et leur sélectivité.

I.2. Liaisons de coordination dans les entités finies

L'auto-assemblage permet donc la formation spontanée mais néanmoins contrôlée d'édifices supramoléculaires spécifiques. Cette approche a permis de générer de nombreuses structures supramoléculaires inorganiques au cours des dernières années¹⁷. Nous pouvons ainsi distinguer les métallamacrocycles^{18,19}, les cages^{19,21}, les métallo-dendrimères²⁰, les caténanes²¹, les rotaxanes²², les hélicates²³, les grilles²⁴ et les cylindres²⁵. Il faut noter que la chimie de synthèse strasbourgeoise a été motrice dans ces domaines.

I.2.1. Métallamacrocycles

Ce sont des architectures cycliques contenant des fragments organiques et des centres métalliques. Le métal est contenu dans la structure cyclique de l'architecture. La conception de ce type d'auto-assemblage a été largement étudiée et systématisée par Stang²⁶ dans un article de revue. Ainsi les tectons multidentates, rigides et hautement directionnels, relient un ou plusieurs métaux via des liaisons datives. Stang arrive à la conclusion que la géométrie finale de ces systèmes macrocycliques ne dépend que des contraintes angulaires fixées par la géométrie des fragments.

Notons aussi l'utilisation de métallamacrocycles comme possible brique moléculaire pour la construction d'entités en trois dimensions qui sont les métallacages. A nouveau, la formation de ces édifices est principalement sous contrôle géométrique. L'intérêt premier réside dans la possibilité d'inclusion de substrats au sein de la cavité.

I.2.2. Les cylindres moléculaires

L'utilisation de deux types de ligands rigides différents a permis l'obtention de « cages » ou de cylindres moléculaires. Un des ligands constitue les montants de la cage et l'autre sera le plateau. Il est important de noter qu'un des ligands est cyclique et va former la base de la structure cylindrique.

Des travaux de Lehn²⁷ et *al.* ont montré qu'il était possible de construire de telles entités et de contrôler leur taille en choisissant judicieusement les ligands ditopiques jouant le rôle de montant. Ici, deux bipyridines sont reliées par un espaceur rigide insaturé, dont la taille permet de moduler la hauteur du cylindre ainsi que le volume de la cavité.

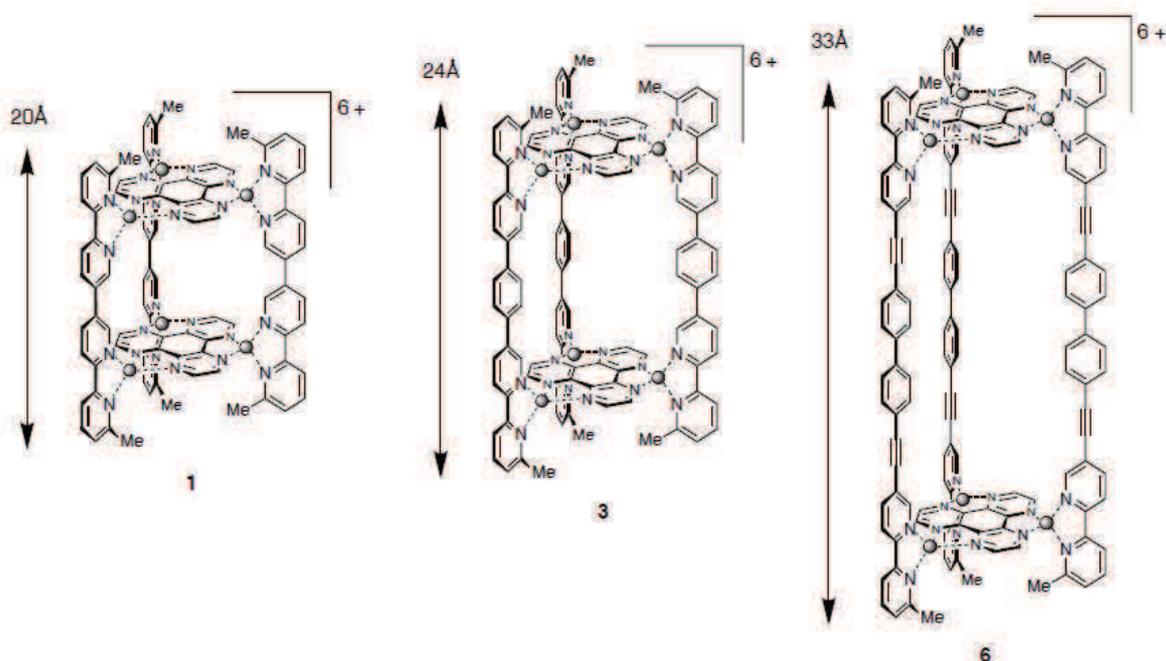


Figure 5 : Représentation des différents cylindres obtenus en fonction de la variation du ligand « montant » de l'édifice (d'après la réf. 27).

I.2.3. Hélicates

L'utilisation de ligands flexibles et non plus rigides a permis de réaliser des hélicates, des complexes hélicoïdaux discrets. Ce sont des complexes métalliques, le plus souvent en double ou triple hélice. L'auto-assemblage peut se produire avec des ligands répétitifs, comme des bipyridines, possédant plusieurs sites de fixation identiques, disposés linéairement, et une relative flexibilité de la chaîne. De manière générale, les ligands polypyridine²⁸ ont permis d'obtenir un grand nombre de complexes en hélice et double hélice.

On peut citer l'exemple de complexes en doubles hélices de di- à pentanucléaire, avec du Cu^{II}, qui ont été rapportés par J.-M. Lehn²⁹.

A noter que c'est la synthèse d'hélicates qui a pour la première fois été qualifiée de processus d'auto-assemblage, et a par la suite conduit à l'introduction des concepts d'auto-assemblage et d'auto-organisation supramoléculaire³⁰⁻³¹.

D'autres travaux de J.-M. Lehn³² montrent la reconnaissance spécifique des métaux Cu^I et Ni^{II} qui, mis en présence de deux brins oligopyridines, forment sélectivement des hélices doubles et triples.

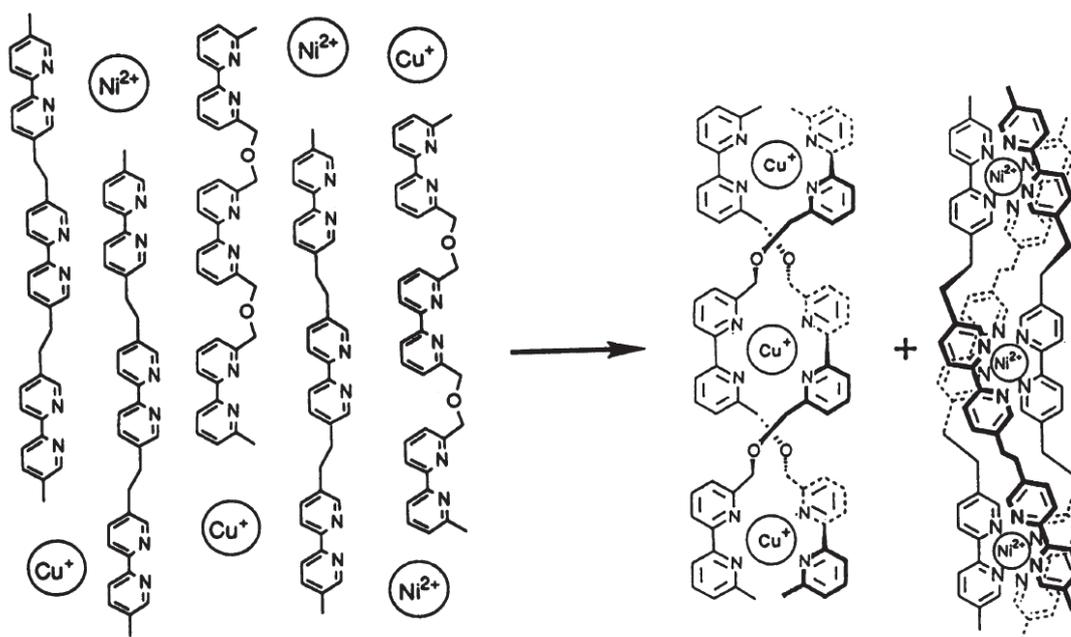


Figure 6 : Reconnaissance spécifique de doubles et triples hélices à partir d'un mélange de deux ligands et de deux métaux : Cu^+ et Ni^{2+} (d'après la réf. 32).

I.2.4. Rotaxanes et caténanes

Ce sont des architectures moléculaires mécaniquement imbriquées. Un rotaxane (du latin *rota* = roue, et axe) est un ensemble de deux parties, sans lien chimique, maintenues ensemble par un lien mécanique, un macrocycle ou un fragment moléculaire linéaire, qui le traverse de part en part. Le fragment linéaire est piégé par des groupements chimiques encombrants à ses extrémités, dont la taille est supérieure à celle du diamètre interne du cycle. Ainsi, il n'y a pas de dissociation possible sans rupture d'une liaison covalente.

Deux méthodes de synthèse existent : la synthèse statistique³³ qui repose sur la probabilité pour qu'une molécule linéaire se trouve à travers un macrocycle pour lequel il n'a aucune affinité.

La seconde repose sur la reconnaissance supramoléculaire et la préorganisation des composants (par des interactions non-covalentes comme par exemple la liaison hydrogène). Cette synthèse est dirigée par effet « template ».³⁴

Les caténanes (du latin *catena* = chaîne) sont des architectures composées d'au moins deux macrocycles entrelacés, maintenus là aussi par un lien mécanique. On rencontre à nouveau la synthèse statistique, par réaction de cyclisation (rendement faible) et la préorganisation supramoléculaire des précurseurs macrocycles à l'aide de liaisons hydrogène, interactions coulombiennes, ou coordination de métaux.

Les rotaxanes et caténanes sont particulièrement intéressants car ce sont des précurseurs potentiels de moteurs moléculaires, du fait de leur possible modification structurale sous l'influence de paramètres extérieurs (lumière, pH, oxydo-réduction). Le groupe de J.-P. Sauvage à l'Université de Strasbourg a été particulièrement actif dans ce domaine, et a permis de construire différents moteurs moléculaires³⁵ à l'aide de ces édifices.

Leurs travaux sur les rotaxanes ont conduit à l'élaboration d'un rotaxane où le macrocycle contient deux motifs de reconnaissance distincts, une bipyridine et une terpyridine.³⁶ La modification du degré d'oxydation du métal va conduire à un mouvement du macrocycle, car le Cu^I généralement tétraédrique, se coordonnera préférentiellement à la bipyridine, alors qu'après

oxydation, le Cu^{II} aura davantage d'affinités avec une coordinence pentavalente, et se fixera alors sur le site terpyridine.

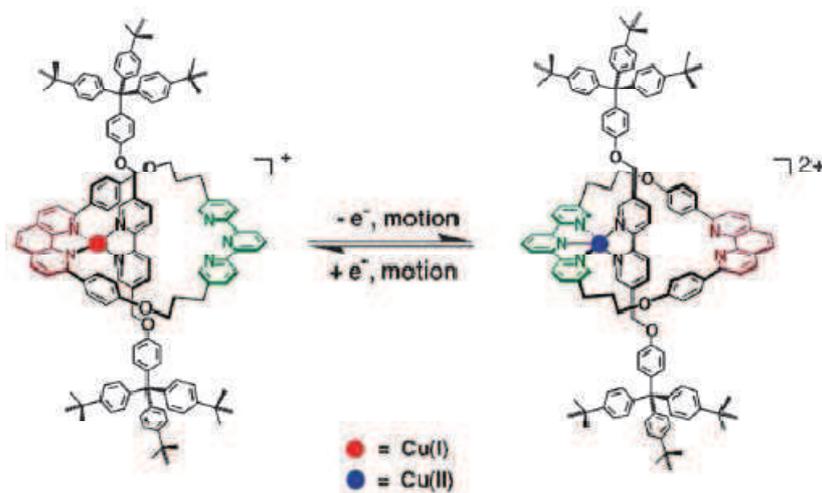


Figure 7 : Rotaxane formé par liaison de coordination entre un cuivre et des unités bi- et terpyridine respectivement. Le mouvement est obtenu par stimulation électrochimique (d'après la réf. 36).

D'autres travaux ont conduit à la réalisation de caténanes³⁷ pouvant se lier à un centre métallique de type ruthénium. En jouant sur les constantes d'association du Ru^{II} avec l'unité bipyridine et des ions chlorures, il est possible de décoordiner l'anneau contenant la bipyridine par ajout d'ions chlorure et irradiation. La réaction inverse est quant à elle obtenue par traitement thermique.

I.2.5. Grilles moléculaires

Des avancées récentes dans le domaine de la chimie supramoléculaire de coordination ont permis d'obtenir des complexes de métaux de transition de type grilles, composés d'un réseau 2D d'ions métalliques connectés entre eux par des ligands organiques rigides linéaires dans un arrangement perpendiculaire. La synthèse de l'objet discret se fait sous contrôle thermodynamique et la formation des grilles résulte de l'équilibre de plusieurs facteurs tels que l'effet stérique, les effets enthalpiques et entropiques.

Les grilles combinent les propriétés de leurs constituants, c'est-à-dire le ligand organique et l'ion métallique, amenant ainsi des propriétés physiques uniques.

De plus, l'idée d'arranger les ligands de manière perpendiculaire est séduisante car elle présente plusieurs points intéressants :

- propriétés électrochimiques³⁸, magnétiques³⁹, optiques⁴⁰ et photochimiques⁴¹
- stockage de l'information⁴²
- nanostructures organisées avec la possibilité d'arrangement 2D étendu par déposition sur une surface⁴³

Le point clé provient de la stratégie d'auto-assemblage mettant en jeu les ligands et les ions métalliques appropriés et amenant ainsi un contrôle précis sur les propriétés structurales et physiques de l'édifice formé.

Les premiers exemples de grille datent de 1984⁴⁴ et 1986⁴⁵, essentiellement basés sur des métaux de transition à géométrie tétraédrique et octaédrique, avec des ligands azaaromatiques bi- et tridentate.

Plusieurs types de grilles ont depuis été réalisés, les plus classiques étant les grilles « carrées » [nxn] (avec $2 \leq n \leq 5$), mais aussi des grilles rectangulaires [nxm], ou encore des grilles incomplètes [px[nxm]]. Citons parmi les exemples des travaux de J.-M. Lehn et col.⁴⁶⁻⁴⁸, en précisant que de nombreux articles de revues^{17,42,49,50} traitent des différents assemblages supramoléculaires obtenus dans ce cadre.

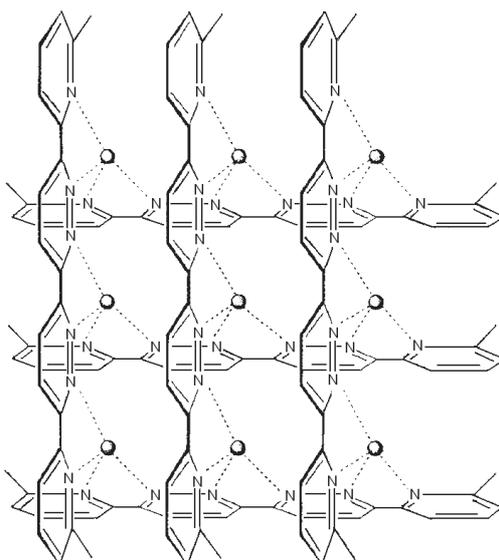


Figure 8 : Exemple de grille [3x3] avec Ag^I comme ion métallique (d'après la réf. 46).

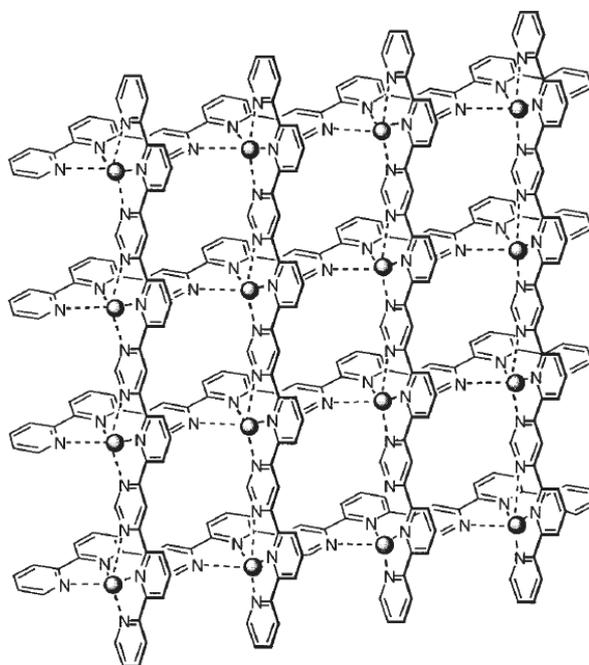


Figure 9 : Exemple de grille [4x4] avec Pb^{II} comme ion métallique (d'après la réf. 47).

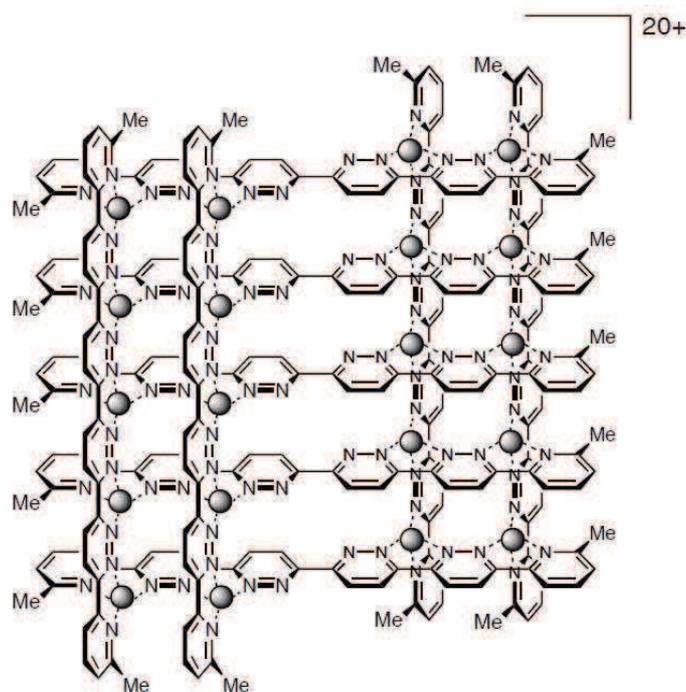


Figure 10 : Exemple de grille incomplète [4x5] avec 20 ions Ag^{I} (d'après la réf. 48).

Les espèces supramoléculaires sont caractérisées à la fois par la disposition spatiale de leurs composants, leur architecture et la nature des liaisons intermoléculaires qui les assemblent. De plus, leurs propriétés géométriques (structurales et conformationnelles), thermodynamiques (stabilité, entropie et enthalpie de formation), cinétiques (vitesse de formation et de dissociation) et dynamiques (flexibilité) sont bien définies.

1.2.5.a. Effet du solvant et de la concentration en réactifs

La nature du solvant joue aussi un rôle majeur lors de l'auto-assemblage. Par exemple, la réaction équimolaire de l'ion Cu^{II} et du ligand **2a**⁵¹ (fig. 11) dans l'acétonitrile donne un mélange de grille tétranucléaire [2x2] et d'un hexamère circulaire formé de six cuivre et de six ligands. Lorsque l'on augmente la concentration en réactifs dans l'acétonitrile, la quantité relative en hexamère va augmenter. Dans le nitrométhane par contre, on obtient uniquement la grille [2x2]. Ainsi le remplacement du nitrométhane par l'acétonitrile permet de passer de la grille seule à un mélange de grille et d'hexamère, de manière parfaitement réversible. Cela traduit la sensibilité à l'environnement du processus d'auto-assemblage ainsi que sa capacité à s'adapter à ces facteurs environnementaux.

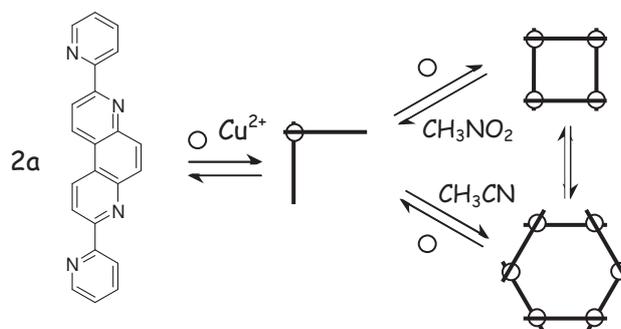


Figure 11 : Modulation de l'auto-assemblage entre l'espèce de type grille et l'espèce hexamère en fonction du solvant (d'après la réf. 51).

Un effet similaire a été observé avec un ligand de la famille des bis-hydrazone portant une triazine comme unité centrale.⁵² Avec l'ion Co^{II} , on obtient dans le nitrométhane une grille $[2 \times 2]$ et dans l'acétonitrile une espèce monomérique de type « pince » (contenant deux unités d'acétonitrile dans la sphère de coordination du cobalt). Cela implique que l'architecture de ces édifices supramoléculaires est fonction de la nature du solvant et est modulable suivant la nature du ligand.

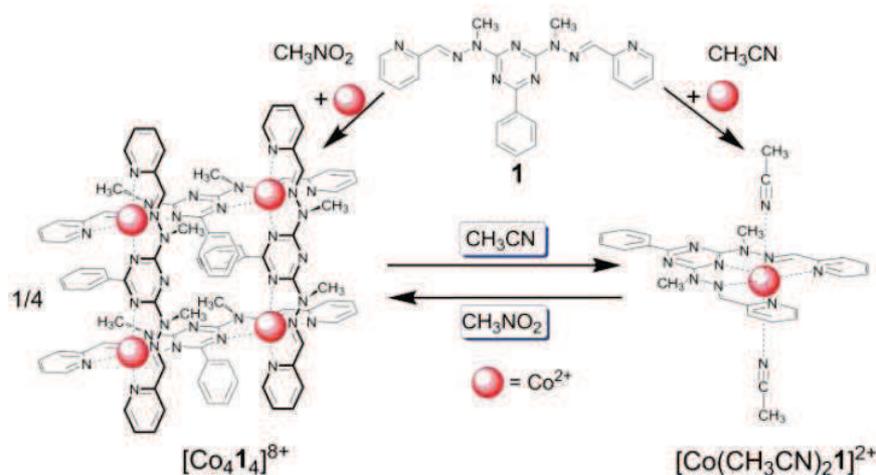


Figure 12 : Modulation de l'auto-assemblage entre l'espèce de type grille et l'espèce de type « pince » en fonction du solvant (d'après la réf. 52).

1.2.5.b. Effet des contre-ions

L'effet template de certains anions a été identifié comme intervenant dans la construction de certains édifices métallo-supramoléculaires, notamment de certains hélicates circulaires.⁵³ Par exemple, des travaux de Dunbar *et al.*^{54,56} portent sur l'auto-assemblage du ligand **1e** avec Zn^{II} et Ni^{II} en présence de tétrafluoroborate et de perchlorate qui mènent à des grilles $[2 \times 2]$. Les ions métalliques ont une géométrie octaédrique, où quatre des sites de coordination sont occupés par deux ligands, et les deux restants sont occupés par des molécules d'acétonitrile et/ou d'eau. On note la présence d'un anion encapsulé dans la cavité des grilles. Lorsqu'on remplace ces deux anions par un anion plus gros tel que l'hexafluorure d'antimoine en présence de Ni^{II} , la grille ne se forme pas et on obtient à la place une unité de type pentagonale comprenant cinq ligands et cinq ions métalliques.⁵⁵

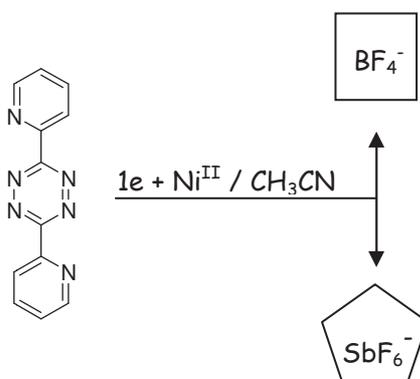


Figure 13 : Modulation de l'auto-assemblage entre l'espèce de type grille et l'espèce pentamère en fonction de l'anion encapsulé (d'après les réf. 54-56).

I.2.5.c. Nature des ions métalliques

L'utilisation de métaux de transitions possédant leurs propriétés physiques propres (électroniques, magnétiques, ...) peut dans certains cas translater vers l'édifice final issu de l'auto-assemblage, et même être amplifié, via des effets coopératifs.

De plus, le choix de l'ion métallique offre une grande liberté sur la géométrie de coordination. De nombreux ions de transition ont été utilisés dans la littérature pour la formation de grilles tétranucléaires, tels que Fe(II)⁵⁷, Pb(II)⁵⁸, Ni(II)⁵⁹, Co(II)⁵², Zn(II)⁶⁰, et plus récemment avec des lanthanides tels que Tb(III) et Dy(III).⁶¹

I.3. Grilles tétranucléaires de cuivre(II)

La conception de réseaux de type grille repose essentiellement sur l'algorithme de coordination employé, comprenant donc la géométrie de coordination préférentielle des ions métalliques utilisés et les sites de coordination implantés sur le ligand (leur type, nombre et disposition).⁶² Ainsi, le mécanisme d'auto-assemblage est directement dirigé par les choix conceptuels faits lors de la réalisation des ligands et le choix de l'ion métallique utilisé. Par ailleurs, des propriétés nouvelles peuvent être obtenues par l'ajout de sites fonctionnels additionnels en périphérie du ligand, jouant ainsi sur la possibilité de protonation, ou alors de décorations sur l'unité de type grille.⁶³ C'est pourquoi les exemples de modulations autour d'un motif de grille sont nombreux.^{64,65}

Nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux grilles tétranucléaires formées à partir d'ions Cu(II). Les motivations initiales reposaient sur les potentialités déjà entrevues⁴² de tels objets en nanomagnétisme, par exemple pour le stockage de l'information, renforcée par la possibilité de moduler les propriétés magnétiques avec divers facteurs externes (nature du solvant, topologie du ligand, etc.). Nous allons présenter des ligands clés utilisés au cours de ces dernières années pour la conception de telles grilles supramoléculaires, en indiquant les spécificités structurales de ces grilles selon les différents ligands employés et les conséquences sur les propriétés physiques de ces choix de construction.

I.3.1. Ligand bis(bipyridyl)pyrimidine

Bietsch et col.⁶⁶ ont étudié une grille basée sur un ligand formée d'une pyrimidine centrale, substituée par un groupement phényle ou un hydrogène, et deux bras bis pyridine (fig. 14). Ces ligands permettent la formation de grilles tétranucléaires carrées où les ions cuivre sont dans un environnement octaédrique. La distance moyenne des ions Cu-Cu au sein de la grille est de 6.5 Å.

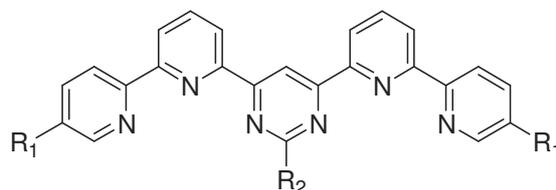


Figure 14 : Représentation schématique du ligand utilisé par Bietsch et col.⁶⁶

Ces travaux mettent en avant la forte dépendance du couplage d'échange avec la distorsion du ligand, suggérant la possible intervention d'un effet Jahn-Teller coopératif à quatre centres.⁶⁹ Pour les grilles tétranucléaires, le fait que les six azotes de la sphère de coordination des ions cuivre appartiennent aux ligands et non pas à des molécules externes à l'édifice, type contre-

ions ou molécules de solvant, tend à renforcer l'effet Jahn-Teller coopératif et assure la rigidité globale de l'édifice.

Il est constaté que la substitution des groupements R_1 et R_2 a un contrôle direct sur le couplage d'échange. En effet, la substitution de R_1 par des groupements H, Me, $C_9H_{14}O_2$ et de R_2 par des groupements H, Me, Ph donne contrôle du champ de ligand, i.e. de la symétrie du complexe et la force du couplage. Les valeurs de couplage résultantes sont radicalement différentes avec $J = -47$ K (H) et $J = -5$ K (Me, Ph). Cette modulation de la valeur du couplage est l'aspect le plus surprenant pour ces différentes grilles [2x2].

Il est intéressant de noter que le chemin d'échange au travers du ligand pyrimidine et de l'unité pyrazine a été étudié du point de vue électronique, c.à.d. de celui des orbitales moléculaires, afin de déterminer si le chemin de couplage provenait d'un terme σ et/ou π .⁷⁰⁻⁷² Ainsi Hoffman et al.⁷¹ avancent les orbitales π de $Cu-3d_\pi$ et $C-2p_\pi$ à l'origine du superéchange, tandis que Hatfield et al.⁷² prédisent que l'axe de superéchange est la liaison σ le long de l'axe $Cu-N(Pz)$, où l'interaction à travers l'espace entre les deux doublets non liants σ de la pyrazine joue un rôle important. D'autres travaux⁷³ montrent que l'interaction d'échange varie de manière drastique en fonction de l'angle formé par le cuivre et les deux azotes de l'unité centrale de type pyrimidine, conséquence directe de la substitution par des groupements de type méthyle ou phényle. *Il sera intéressant de voir si cet effet est observé dans le cas des complexes étudiés dans ce travail.*

L'analyse des spectres de RPE ne donne aucune preuve de l'état quintet, qui devrait être peuplé thermiquement pour des températures plus élevées. L'ajustement des données expérimentales est fait avec un spin $S = 1$ (et non pas $S = 2$ comme on pourrait s'y attendre pour une grille tétranucléaire) car seul le signal issu des transitions de l'état triplet est observé, quelle que soit la température, comme déjà noté antérieurement.⁶⁷

L'observation d'un état triplet uniquement est attribuée à un processus de relaxation rapide induit par des transitions dans l'état triplet dégénéré. Une telle particularité a aussi été mise en évidence pour des ligands pyrazole analogues⁶⁸. L'attribution du signal des grilles à un spin $S = 1$ est en accord avec l'observation d'un signal à champ moitié.

L'unité pyrimidine est apparentée d'un point de vue qualitatif avec une unité de type imidazole⁷³, largement étudiée, du fait de leurs géométries similaires, ce qui est davantage confirmé par leurs valeurs g et D comparables.

I.3.2. Ligands pyrazole

Les ligands pyrazole^{68,74} ont été fréquemment employés pour la formation de grilles, par exemple comme celui qui est représenté sur la figure 15 et qui a permis d'obtenir des grilles tétranucléaires à base de $Cu(II)$ et $Ni(II)$.

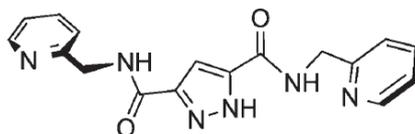


Figure 15 : Représentation topologique du ligand pyrazole H_3L utilisé par Klingele et al.⁷⁴

La grille formée (fig. 16) présente une structure particulière dite de 'roue à aubes'. Un seul des bras amide participe à la coordination des ions cuivre et le second bras reste pendant, ce qui procure plusieurs fonctions, notamment la possibilité d'organisation des grilles au sein du réseau cristallin par l'intermédiaire de liaisons hydrogène intermoléculaires. Chaque ion cuivre forme une pyramide à base carrée, la base étant formée de liaisons $Cu-N$ et la liaison

apicale étant une liaison Cu-O. Trois des liaisons Cu-N proviennent du même ligand et les deux dernières liaisons (Cu-N et Cu-O) proviennent toutes deux du même ligand. Les quatre ions Cu(II) forment ainsi un tétraèdre avec des distances Cu-Cu de 4.0768(4) pour les ions cuivre pontés par l'unité pyrazolate, et de 4.7091(5) Å pour les ions non-pontés. Le couplage qui en résulte est antiferromagnétique, avec une constante de couplage de -11.8 K. La nature de cette interaction et la valeur du couplage relativement faible est expliquée par les auteurs par l'orthogonalité spatiale des orbitales moléculaires des Cu(II) adjacents. Ce résultat est en bon accord avec d'autres complexes^{68,75,76} formés à base de Cu(II) et qui présentent les mêmes propriétés structurales, c.à.d. des ponts diazole reliant des orbitales magnétiques spatialement orthogonales au sein d'un coeur tétranucléaire de symétrie S_4 , comme par exemple, Zhang et *al.*⁷⁵ qui obtiennent une grille tétranucléaire avec une distance Cu-Cu du même ordre de grandeur (4.11 Å en moyenne) et une constante de couplage comparable de -17.7 K.

Toutefois, un nombre important de facteurs (angles dièdres entre le plan contenant les ions cuivre et les plans des ligands pyrazolates pontant, angles Cu-N-N, distances Cu-Cu) auront des effets opposés sur la nature et la valeur du couplage. Dans ces systèmes, ce n'est donc pas uniquement l'orthogonalité des orbitales magnétiques qui va permettre de déterminer la nature du couplage, mais les propriétés structurales particulières de la grille formée à base de ponts diazole. C'est la structure particulière de cette grille, où les ions Cu(II) sont pontés par des ponts pyrazolates, qui donne lieu à un couplage antiferromagnétique entre les ions cuivre.

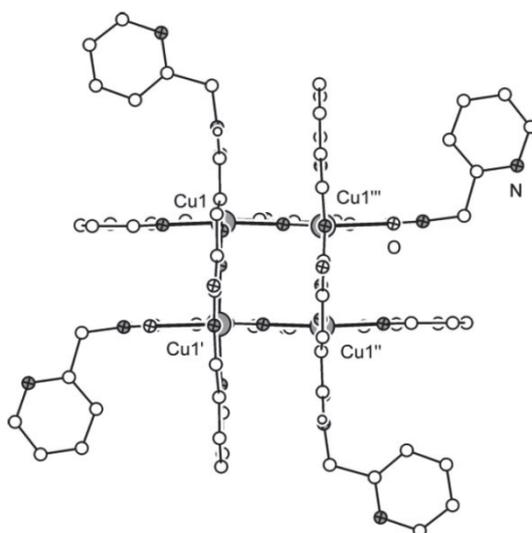


Figure 16 : Représentation de la grille obtenue par Klingele et *al.*⁷⁴

Les travaux de Mann et *al.*⁶⁸ portent sur les ligands pyrazole représentés sur la figure 17. Ces ligands contiennent des groupements donneurs pyridyl et pyrazolyl qui servent de ponts entre les ions métalliques via la forme déprotonée des groupements pyrazoles. Le processus d'auto-assemblage de ces structures est dirigé par l'affinité des ions Cu(II) pour un environnement tétragonal type pyramide à base carrée, en opposition à une géométrie octaédrique plus commune. En effet, la préférence des ions Cu(I) et Ag(I) pour une géométrie tétracoordinée ou la géométrie octaédrique adoptée par la plupart des ions de transition de la première série a largement été exploitée pour l'obtention de complexes polynucléaires formés par auto-assemblage.^{4,77} Cependant peu de travaux, hormis ceux de Smith⁷⁸ et *al.*, faisaient état de l'utilisation de la coordination pentamérique des ions Cu(II) pour ce type d'assemblages. De plus, les ponts pyrazolates sont remarquables pour leur rôle de médiateur de l'interaction d'échange magnétique.⁷⁹ Ils représentent donc des candidats d'un intérêt tout particulier pour l'obtention de grilles supramoléculaires.

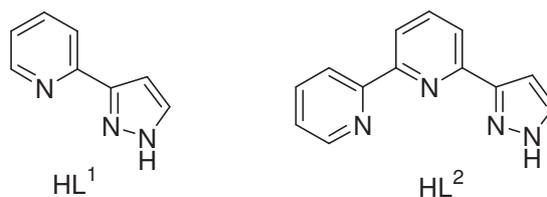


Figure 17 : Ligands pyrazole HL^1 et HL^2 utilisés par Mann *et al.*⁶⁸ pour la réalisation de grilles tétranucléaires avec des ions Cu(II).

Le ligand HL^1 est un simple ligand bidentate qui, par déprotonation, peut agir comme ligand pontant. La réaction du ligand HL^1 avec un sel de cuivre dans un rapport molaire 3:2 va conduire à la formation d'une grille de type $[Cu_4(L^1)_6]$. La particularité de cette grille repose dans la stœchiométrie atypique car elle comprend quatre ions cuivre pour six unités de ligand. L'environnement local autour des centres métalliques est de type pyramidal à base carrée. La sphère de deux des ions cuivre est complétée par un atome d'oxygène du solvant (DMF ou MeOH) tandis que la sphère de coordination des deux autres ions cuivre est complétée par un azote donneur du pyrazole. Ces liaisons sont en position axiale et sont sensiblement plus longues que les quatre liaisons de la base pyramidale, en accord avec les contraintes imposées par l'effet Jahn-Teller. Les distances Cu-Cu sont égales deux à deux et de 3.939 et 3.984 Å. Il y a ainsi alternance d'ions cuivre liés à un et deux ponts pyrazolates. Comme les cuivres sont non équivalents de par leur environnement, il y a deux chemins de couplage distincts entre les ions cuivre. L'ajustement magnétique rend compte de deux constantes de couplage $J > -223.2$ K et $J' < -247.7$ K, correspondant respectivement au double et au simple pont pyrazolate. Les couplages étant tous deux de nature antiferromagnétique, l'état de spin fondamental est un singlet $S = 0$.

De manière analogue, la réaction avec le ligand HL^2 va conduire, par déprotonation du pyrazole, à l'obtention d'une grille tétranucléaire. Chaque centre métallique est coordonné par la 'poche' tridentate d'un ligand, l'atome donneur du pyrazole d'un ligand attaché à un autre centre métallique, et une molécule de solvant. La géométrie locale est donc la même que pour la grille précédemment décrite.

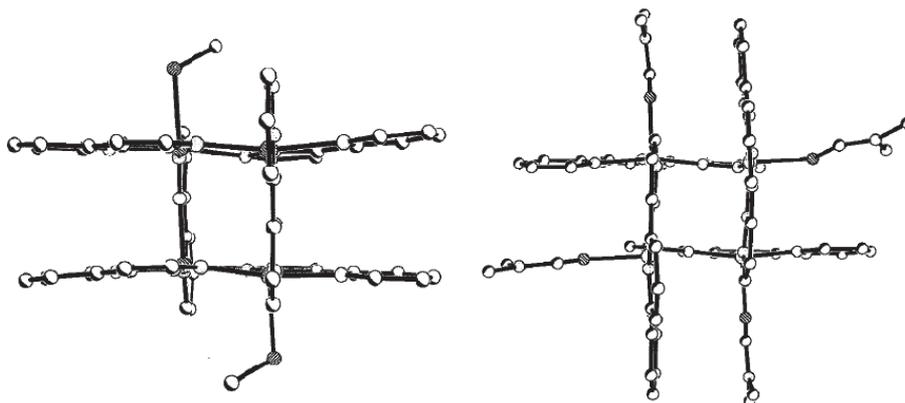


Figure 18 : Vue du dessus des grilles tétranucléaires obtenues à partir du ligand HL^1 (gauche) et HL^2 (droite) (d'après la réf. 68).

Le comportement magnétique de cette grille correspond également à un singlet fondamental avec une seule interaction d'échange, $J_{AF} = -91.4$ K. Ce résultat est interprété dans le même cadre que celui adopté pour les grilles formées à partir du ligand H_3L précédent (fig. 15 & 16). L'interaction d'échange est ici plus élevée en raison d'une distance inter Cu(II) plus faible.

Il est intéressant de noter que ces mêmes ligands réagissent avec Ni(II) et Zn(II) pour donner des complexes tris-chélate mononucléaires de type $M[HL^1]_3$ et $M[HL^2]_3$, où les pyrazoles restent protonés, contrairement aux grilles obtenues à partir des ions Cu(II). C'est donc bien la préférence stéréoélectronique des ions Cu(II) pour la géométrie de coordination tétragonale déformée qui pilote la réaction d'auto-assemblage : cela conduit à la déprotonation des anneaux pyrazole et au caractère pontant du ligand qui de fait va générer ces grilles tétranucléaires.

Les mesures RPE à différentes fréquences (bande X, Q et W) mettent en évidence le fait que les spectres sont dominés par un état triplet et qu'aucune preuve concrète d'un état quintuplet n'est observée.

I.3.3. Ligand pyrimidine hydrazone

Les travaux de Hutchinson et col.⁸⁰ portent sur un ligand pyrimidine bishydrazone représenté sur la figure 19 et le réarrangement conformationnel de ce ligand en fonction de la coordination avec un ion métallique. L'originalité de ce ligand est l'ajout d'une fonction hydroxyméthyle sur les pyridines terminales (en position 6). Peu d'exemples du motif pym-hyz décoré par un groupement OH existent dans la littérature⁸¹ et plus particulièrement sur la pyridine terminale, où ce groupement OH a une influence directe sur le processus d'auto-assemblage. Sans ion métallique, les unités pym-hyz sont en conformation *trans*. L'ajout d'ions métalliques va induire la rotation vers une conformation *cis*. Ainsi l'ajout d'ions métalliques induit le passage d'un codon hélicoïdal à une unité linéaire et génère un site de coordination tridentate pour l'ion métallique.

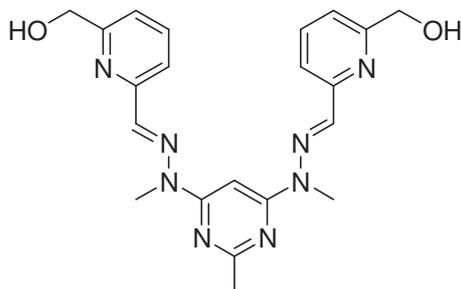


Figure 19 : Représentation du ligand pym-hyz étudié par Hutchinson et col.⁸⁰ Le ligand est en conformation *trans*.

Les modifications structurales dynamiques induites par stimuli externe sont d'un grand intérêt et présentent de potentielles applications dans des dispositifs mécaniques à l'échelle nanométrique.⁸² Des exemples de tels changements ont été reportés dans la littérature pour divers ions métalliques tels que Pb(II),⁸³ Ag(I)⁸⁴ et Zn(II).⁸⁵ Ce phénomène est ici observé pour des ions Cu(II).⁸⁰

La réaction du ligand pym-hyz avec deux équivalents de sel de cuivre conduit à la formation d'une baguette dinucléaire linéaire, où un des groupements hydroxyméthyle terminaux est coordiné au Cu(II). Cette même réaction en présence d'un équivalent de sel de cuivre conduit à plusieurs espèces (selon le sel de cuivre utilisé et le solvant réactionnel) mononucléaires de Cu(II) présentant des propriétés structurales intéressantes. Tout d'abord, la liaison pym-hyz où l'ion cuivre est coordonné est en conformation *cis*, tandis que la seconde liaison est en conformation *trans*, générant une géométrie globale coudée. De plus, le groupement hydroxyméthyle, est lié à l'atome de cuivre par l'oxygène. Il apparaît donc que la liaison du bras hydroxyméthyle dans ces complexes mononucléaires de Cu(II) empêche la formation de grilles

tétranucléaires [2x2] en bloquant l'accès à la sphère de coordination du Cu(II). Ceci n'était pas le cas pour les grilles obtenues à partir de ce motif avec des ions métalliques plus volumineux, tels que Pb(II), Ag(I) et Zn(II).

L'introduction du groupement hydroxyméthyle sur les pyridines terminales donne donc accès à une versatilité accrue, générant des possibilités structurales supplémentaires mais apportant aussi un moyen de contrôle supplémentaire des réactions d'auto-assemblage.

Le magnétisme moléculaire⁸⁶ étant une propriété collective résultant de l'interaction des spins portés par les différents composants, est fortement dépendant de leur agencement en réseaux ou entités organisées. Comme nous venons de le voir, les grilles supramoléculaires sont de bons candidats pour des propriétés de couplage magnétique. Le défi sera alors de rechercher les composants optimaux et de les placer dans une architecture supramoléculaire adéquate qui va permettre le couplage.

II. Magnétisme

Les matériaux magnétiques moléculaires sont obtenus par construction à partir d'éléments possédant au sein de leur structure un ou plusieurs électrons non appariés. Les propriétés magnétiques découlent directement de la nature des interactions qui s'établissent au sein de la structure. L'analyse des comportements observés consiste donc en l'étude de ces interactions : identifications des sites en interaction, origine des interactions mises en jeu (échange direct ou indirect - à travers l'espace ou à travers les liaisons chimiques), qui permette de déterminer la nature du couplage : ferro- ou antiferromagnétique au sein de ces composés. Après un bref rappel des différents types d'interactions pouvant exister au sein des composés, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'interaction d'échange pour des complexes di- et tétranucléaires. L'approche théorique telle que décrite par les modèles de Kahn et Briat et de Hoffmann sera résumée. Des calculs ont été menés selon l'approche de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) en collaboration avec Jean-Marie Mouesca de l'INAC du CEA de Grenoble. Les éléments de langage théorique utiles pour la discussion étayée par ces résultats seront également donnés.

II.1. Approche classique du magnétisme

La grandeur qui résume les propriétés magnétiques d'un corps est la susceptibilité magnétique χ qui est définie comme suit. Lorsqu'un corps est placé dans un champ magnétique homogène H , il acquiert une aimantation M qui dépend du champ magnétique H appliqué et de la température⁸⁶. Dans l'approximation d'un champ magnétique faible et pour un échantillon isotrope du point de vue magnétique, la susceptibilité χ est le facteur de proportionnalité entre M et H et χ se réduit à une grandeur scalaire.

$$\chi_M = \frac{M}{H} [1]$$

Le système légal d'unités est le système international⁸⁷, mais dans le domaine du magnétisme, le système cgs-emu est couramment utilisé. Les différentes grandeurs s'exprimeront donc comme suit :

χ_M en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 M en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$
 H en Gauss (G)

Lorsque l'on effectue une mesure de la susceptibilité magnétique macroscopique totale de l'échantillon, celle-ci comprend deux contributions : une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique : $\chi_M = \chi_M(\text{dia}) + \chi_M(\text{para})$ [2].

C'est la contribution paramagnétique de la susceptibilité qu'il faut extraire, car elle seule peut traduire l'existence d'interactions magnétiques.

II.1.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière⁸⁸. Pour toutes les substances, il existe une contribution faible et négative ($\chi_M(\text{dia}) \sim -10^{-4} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) liée au mouvement des noyaux et indépendante de la température. Sous son effet, la substance est repoussée sous l'effet du champ magnétique H . La valeur de cette contribution est une constante pour un système donné et peut être déterminée à l'aide des tables de Pascal⁸⁹. Généralement, elle est estimée par simple addition des contributions diamagnétiques atomiques ou ioniques constituant le composé et pouvant être corrigée par des incréments structuraux ε (aromaticité, liaisons multiples par exemple).

Ainsi :

$$\chi_M(\text{dia}) = \sum \chi(\text{at}) + \sum \varepsilon ; \chi < 0 \text{ [3]}$$

Cette méthode est valable pour des composés de faible masse molaire (telles que les grilles supramoléculaires, par exemple), c'est-à-dire pour lesquels la contribution diamagnétique est faible par rapport à celle d'un centre paramagnétique.

II.1.2. Paramagnétisme

Les entités chimiques ayant un moment magnétique de spin (S) et/ou un moment magnétique orbital, présentent un comportement paramagnétique. Cette propriété est caractérisée par une susceptibilité $\chi_M(\text{para})$ positive et supérieure en valeur absolue à la susceptibilité diamagnétique, dont la valeur varie souvent de manière inversement proportionnelle à la température.

$$\chi_M = \underset{\substack{< 0 \\ \neq f(T)}}{\chi_M(\text{dia})} + \underset{\substack{> 0 \\ = f(1/T)}}{\chi_M(\text{para})} \text{ [4]}$$

On en trouve un grand nombre dans les métaux d et f ainsi que leurs complexes, mais aussi dans des molécules organiques comme les radicaux libres.

En l'absence d'interaction entre les moments magnétiques, un composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \text{ [5]}$$

où C est la constante de Curie définie par : $C = \frac{N\beta^2}{3k} g^2 S(S+1)$ [6].

avec g le rapport gyromagnétique de l'électron ($g_e = 2.0023$ pour l'électron libre), β le magnéton de Bohr ($\beta = 9.27411 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$), k la constante de Boltzmann et N le nombre d'Avogadro.

Le paramagnétisme décrit le comportement d'un milieu qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation. En l'absence de champ extérieur, les moments magnétiques sont désordonnés alors que sous l'effet d'un champ, ils tendent à s'aligner dans le sens du champ. Cet alignement est en compétition avec l'agitation thermique. A très basse température, l'agitation thermique étant minimale, les moments magnétiques s'orientent dans le sens du champ magnétique appliqué et l'aimantation est non nulle.

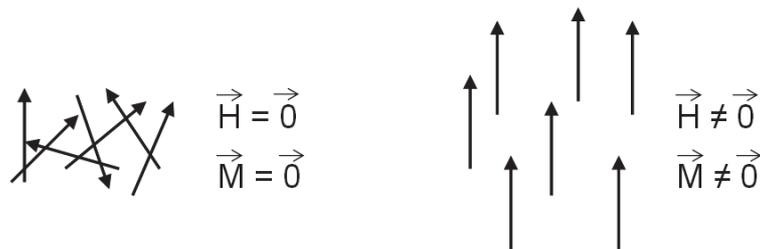


Figure 20 : Orientation des moments magnétiques dans un composé paramagnétique en l'absence d'un champ magnétique (gauche) et sous l'effet d'un champ magnétique (droite).

Bon nombre de composés, et en particulier les complexes de métaux de transition, suivent de manière satisfaisante la loi de Curie. Mais dans certains cas, la variation thermique n'est plus décrite par la loi de Curie mais par la loi de Curie-Weiss. En effet, les moments magnétiques ne sont pas libres dans la matière mais interagissent entre eux. L'expression de cette loi est :

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} [7]$$

où θ est la température de Weiss, température de champ moyen exprimée en Kelvin. La température de Weiss est intrinsèque au matériau.

Le signe de θ est une indication de la nature du couplage entre les moments magnétiques :

- $\theta < 0$ signe un alignement antiparallèle des moments en interaction, c'est un couplage antiferromagnétique
- $\theta > 0$ signe un alignement parallèle des moments en interaction, c'est un couplage ferromagnétique

Les travaux exposés portent sur des entités discrètes formées de 2 ou 4 spins. Comme on le détaillera par la suite, une de nos préoccupations majeures a été de limiter les interactions entre ces entités, c.-à-d. d'étudier leurs propriétés magnétiques à l'état isolé. Par conséquent, les états ordonnés magnétiquement, caractéristiques de systèmes étendus, ne sont pas des objectifs de ce travail.

II.2. Approche quantique du magnétisme

Pour rendre compte des propriétés magnétiques, en particulier à basse température, il est nécessaire de considérer le problème dans sa formulation microscopique (quantique). Pour ce faire, les propriétés magnétiques sont décrites par un hamiltonien de spin qui doit prendre en compte les différentes interactions possibles, dont l'origine et les expressions sont introduites ci-après.

II.2.1. Quelques équations de base du magnétisme

La définition thermodynamique de l'aimantation M est :

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad [8]$$

Soient E_n ($n = 1, 2, \dots$) les niveaux d'énergie discrets d'un système soumis à un champ magnétique \vec{H} , l'aimantation microscopique μ_n relative à un état d'énergie E_n est définie par :

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad [9]$$

L'aimantation totale est alors la valeur moyenne thermodynamique des états microscopiques représentés par les μ_n :

$$M = \frac{N \cdot \sum_n \frac{-\partial E_n}{\partial H} e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z} \quad [10]$$

avec la fonction de partition: $Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$ [11]

II.2.2. La 'formule de Van Vleck'

Van Vleck proposa en 1932⁹⁰ une méthode générale permettant d'interpréter les mesures magnétiques à partir des équations fondamentales du magnétisme et ce de manière simplifiée. Partant d'un développement en série de puissances de l'énergie E_n en fonction du champ magnétique H : $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots E_n^{(n)}H^n$ [12], la formule de Van Vleck exprime la susceptibilité molaire χ_M comme^{91,92} :

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left[\frac{E_n^{(1)2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} \quad [13].$$

Le terme $E_n^{(0)}$ est la valeur propre de l'hamiltonien en champ nul et les termes $E_n^{(1)}$ et $E_n^{(2)}$ les coefficients des perturbations Zeeman au premier et second ordre, respectivement. Ces coefficients s'obtiennent par la méthode des perturbations. Il est bien entendu que plus le nombre de centres magnétiques est grand, plus les calculs seront lourds à effectuer.

A titre d'application élémentaire, retrouvons la loi de Curie (éq. [5]) à partir de la formule de Van Vleck (éq. [13]). Prenons l'exemple du cuivre (Cu(II), d^9 de géométrie octaédrique, $S=1/2$) qui n'a pas de moment orbital contribuant au paramagnétisme et un seul état avec $n = 1$ peuplé.

Nous avons dans ce cas $E_1^{(0)} = 0$ (niveau pris pour origine), $E_1^{(1)} = g\beta M_S$ avec $-S < M_S < S$ et $E_1^{(2)} = 0$. En utilisant ces valeurs dans l'équation [13], on trouve :

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2 \sum_S (M_S)^2 e^{-0/kT}}{kT \sum_S e^{-0/kT}}$$

Avec $\sum_S e^{-0/kT} = (2S + 1)$ et $\sum_S (M_S)^2 = 2[S(S + 1)(2S + 1)/6]$, on obtient finalement :

$$\chi_M = \frac{N \beta^2 g^2}{3kT} S(S + 1) \equiv \frac{C}{T}$$

II.2.3. Effet Zeeman électronique

L'effet Zeeman électronique traduit l'interaction entre le moment magnétique électronique et le champ magnétique externe H . L'électron de spin S a un moment magnétique μ_e de la forme :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S} [14]$$

L'énergie de ce dipôle dans le champ magnétique externe H est décrite par un couplage scalaire et l'hamiltonien Zeeman s'écrit :

$$H_{Ze} = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} [15],$$

où S est l'opérateur de spin total $\vec{S} = \sum \hat{s}_i$ avec s_i les moments de spins individuels du système.

II.2.4. Interaction d'échange

Dans le cas général de systèmes polynucléaires possédant n centres paramagnétiques, les interactions magnétiques entre les spins ont été décrites par Heisenberg⁹³ selon l'hamiltonien d'échange qui s'écrit sous la forme :

$$H_{ech} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j [16]$$

Prenons le cas d'un système dinucléaire où $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. L'hamiltonien d'échange s'écrit alors $H_{ech} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$. Cet hamiltonien rend compte des interactions qui s'établissent entre deux centres de spins respectifs S_1 et S_2 . J est appelée constante de couplage ou constante d'échange et a la dimension d'une énergie. Son signe renseigne sur la nature de l'interaction entre les deux spins. Cet hamiltonien permet de déterminer les niveaux d'énergie en fonction de J et de calculer la variation de la susceptibilité χ en fonction de la température.

A noter que cette écriture n'est pas normalisée d'un auteur à l'autre, il faut donc être très prudent dans la comparaison des constantes de couplage. Aussi est-il important de préciser l'hamiltonien utilisé.

Pour illustrer l'interaction d'échange, nous allons voir le cas historique (1953) de l'acétate de cuivre⁹⁴. C'est un cas historique car c'est sur ce composé que le phénomène d'interaction magnétique au sein d'un même composé fut découvert.

La structure de l'acétate de cuivre(II) monohydraté révèle une formule dimérique $[\text{Cu}(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$. L'ion Cu^{II} a une structure électronique d^9 et possède un électron non apparié. L'interaction magnétique se passe donc entre deux singulets de spin $S_1 = S_2 = 1/2$. Les deux états générés par cette interaction sont l'état singulet $S=0$ et l'état triplet $S=1$. La différence d'énergie entre ces deux états correspond à :

$$J = E(S=0) - E(S=1)$$

Si l'état fondamental est $E(S=0)$, l'interaction est antiferromagnétique et J est négatif. Dans le cas contraire, l'interaction est ferromagnétique et J est positif.

Cette description correspond à l'hamiltonien phénoménologique Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) $H_{ech} = -J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ dont les valeurs propres sont données par $E(S) = \frac{1}{2} J (S^2 + S)$. La dépendance en température de la susceptibilité est alors donnée par l'équation [13] :

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{1}{(3 + e^{-J/kT})} [17]$$

Cette expression est souvent nommée du nom de ses premiers auteurs comme la ‘loi de Bleaney-Bowers’.⁹⁵

Dans le cas général d’un complexe tétranucléaire carré (D_{4h}) ou carré déformé (D_{2d}), le couplage d’échange du système peut être décrit à l’aide de trois constantes de couplage J_1, J_2 et J_3 , comme le montre la figure 21.

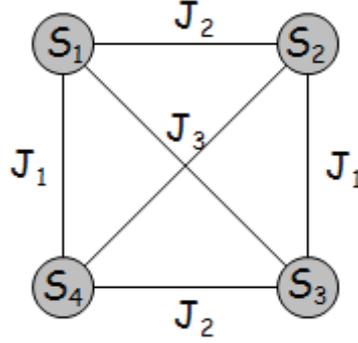


Figure 21 : Les différents chemins d’échange magnétique pour un système tétranucléaire rectangulaire.

L’hamiltonien d’échange décrivant ce système s’écrit :

$$H_{Ech} = -J_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) - J_2(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4) - J_3(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_4) [18]$$

On peut très souvent supposer pour les grilles tétranucléaires qu’elles sont carrées avec : $J_1 = J_2$ et $J_3 = 0$. Ceci sera discuté plus avant dans le chapitre II à l’examen des structures cristallines. Le hamiltonien d’échange est alors :

$$H_{Ech} = -J(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_4) [19]$$

On peut calculer les valeurs propres de cet opérateur par la méthode de couplage de spin de Kambe⁹⁶. La dépendance en température de la susceptibilité est alors obtenue selon l’équation de Van Vleck ([13]) :⁹⁷

$$\chi_M T = Cf(J, T) [20] \text{ où } C \text{ est la constante de Curie } C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} \text{ et}$$

$$f(J, T) = \frac{6 \exp(J/kT) + 12 \exp(2J/kT) + 30 \exp(3J/kT)}{1 + 3 \exp(J/kT) + 7 \exp(2J/kT) + 5 \exp(3J/kT)} [21]$$

L’ajustement des données expérimentales concernant la susceptibilité de la plupart des composés tétranucléaires étudiés a été effectué à l’aide de cette expression. Nous exprimerons les constantes de couplage comme J/k_B , donc en unités de température, degrés Kelvin (K).

Un mode de présentation des données expérimentales, souvent utilisé, est le produit de la susceptibilité par la température χT en fonction de la température (fig. 22) car l’allure de la courbe renseigne directement sur la nature des interactions entre les centres porteurs de spin. Ainsi pour une loi de Curie ($J = 0$), le produit χT est constant ; dans le cas d’interactions ferromagnétiques ($J > 0$), le produit χT est croissant lorsque la température décroît et à l’inverse, ce produit est décroissant pour des interactions antiferromagnétiques ($J < 0$).

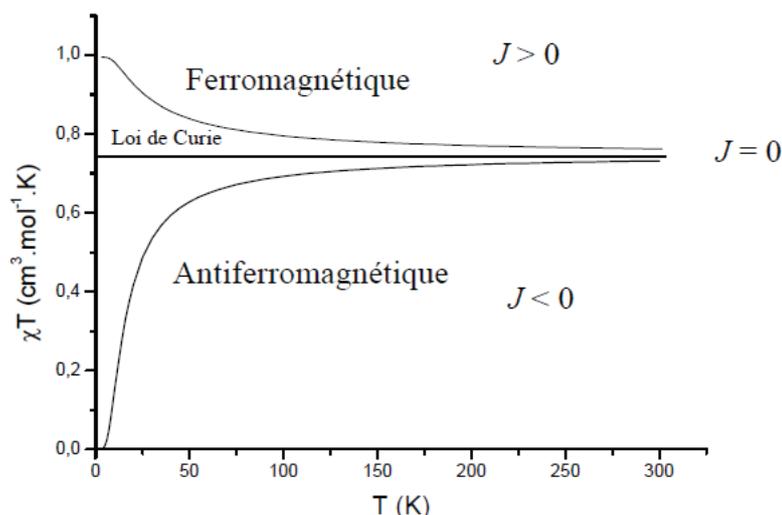


Figure 22 : Représentation de l'évolution du produit de la susceptibilité par la température χT en fonction de la température pour deux porteurs de spins $\frac{1}{2}$ couplés.

II.3. L'interaction d'échange magnétique: modèles théoriques

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu général des concepts et des outils théoriques utilisés pour les calculs du couplage d'échange magnétique dans les systèmes moléculaires polynucléaires. Trois modèles sont résumés : liaison de valence, orbitales moléculaires, symétrie brisée. Ce dernier modèle est bien adapté au calcul de l'interaction d'échange en utilisant des énergies calculées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

De tels calculs ont été menés au cours de ce travail en collaboration avec Jean-Marie Mouesca du CEA de Grenoble. L'intérêt principal de ces calculs, relativement aux études expérimentales, est l'affinement des interprétations, par exemple avec la représentation des orbitales moléculaires et des densités de spin correspondant aux orbitales frontières.

Différentes approches théoriques ont été postulées pour modéliser l'interaction d'échange entre deux électrons de spin S_1 et 2 de spin S_2 décrits par deux fonctions d'onde. Ces développements ont donné lieu à trois modèles pour lesquels nous allons exposer les grandes lignes. Ils s'appliquent aux complexes bimétalliques de la première série de métaux de transition pontés par un ou plusieurs ligands diamagnétiques.

Pour comprendre l'origine des modèles de l'interaction d'échange, il faut revenir aux théories décrites dans les années 1930 pour décrire la liaison chimique. C'est à partir du calcul des propriétés de la molécule de H_2 que Heitler et London proposent en se basant sur des calculs de mécanique quantique la notion de liaison de valence. Plus précisément, ils utilisent l'équation de Schrödinger pour montrer comment les fonctions d'onde des deux atomes d'hydrogène se combinent pour former une liaison covalente. Dans ce modèle, la répulsion électronique est une contribution majeure de sorte que les électrons sont localisés de part et d'autre sur les atomes d'hydrogène.

La théorie des orbitales moléculaires fût introduite quelques années après avec les travaux de Mulliken, Hund et Lennard-Jones. Elle utilise pour décrire la liaison chimique une combinaison linéaire d'orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires. Dans cette approche, les électrons ne sont pas assignés à des liaisons spécifiques et la fonction d'onde est la somme de n orbitales atomiques constituant la molécule.

Deux approches ont été proposées dans les années 1970 pour exprimer l'interaction d'échange entre deux sites magnétiques A et B :

- L'approche dite 'orbitale moléculaire' introduite par Hay, Thibault et Hoffmann (HTH).⁷¹
- L'approche dite 'liaison de valence' introduite par Kahn et Briat.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Ces deux formalismes différents correspondent à deux situations extrêmes pour l'interaction d'échange. Le premier représente le cas de la limite d'une interaction d'échange forte où les électrons ne font pas de différence entre les noyaux. Le deuxième modèle correspond au début de la formation de la liaison chimique, c'est donc le cas d'une interaction faible.

Le hamiltonien permettant de décrire un système de deux noyaux A et B à deux électrons, par exemple la molécule H₂, est de la forme suivante où le terme de perturbation est différent selon le modèle utilisé.¹⁰¹

Modèle de Kahn-Briat :

$$H_e = \left(\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} \right) + \left(\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1B}} \right) + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \right) = h_A + h_B + h_{AB}$$

Modèle de HTH :

$$H_e = h_1 + h_2 + h_{12} \text{ avec } h_{12} = \frac{1}{r_{12}}$$

∇_1 et ∇_2 contiennent les opérateurs d'énergie cinétique, r_{1A} et r_{1B} sont les distances respectives des noyaux A et B à l'électron 1 et r_{2A} et r_{2B} à l'électron 2, r_{12} est la distance entre les deux électrons.

II.3.1. Modèle de Kahn-Briat : approche 'liaison de valence'

La dérivation du modèle de Kahn-Briat est basée sur l'interaction de deux atomes de cuivre(II) symbolisés par A et B ponté par un ligand diamagnétique X. Dans chacun des deux fragments A et B, l'électron non apparié (noté 1 ou 2) est essentiellement localisé dans les orbitales de plus hautes énergies ϕ_A et ϕ_B tel que décrit sur la figure 23.

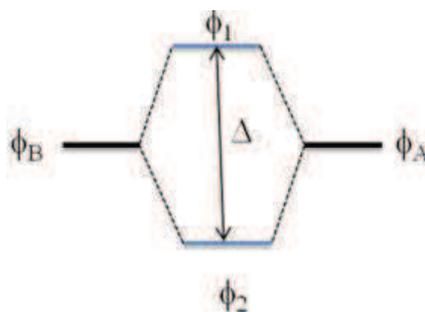


Figure 23 : Schéma des orbitales considérées dans le modèle de Kahn-Briat.⁹⁸⁻¹⁰⁰

Dans ce modèle, seuls les électrons non appariés sont en pris en considération dans le couplage d'échange. En effet, les électrons célibataires sont localisés dans des orbitales moléculaires non orthogonales proches du métal, appelées orbitales magnétiques naturelles, qui sont plus hautes en énergie que les orbitales doublement occupées du pont. Ainsi, on peut utiliser un système de deux électrons dans deux orbitales pour définir l'interaction entre les deux ions cuivre(II) tout comme la molécule de H₂ décrite par Heitler et London. En se basant sur le modèle de la liaison de valence, on construit deux états, l'un singulet et l'autre triplet:

$$\Psi_{S,T} = \frac{\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)}{\sqrt{2(1 \pm S_{AB}^2)}}$$

où le signe positif correspond à l'état singulet et le signe négatif à l'état triplet. S_{AB} représente l'intégrale de recouvrement : $S_{AB} = \langle \phi_A(1) | \phi_B(1) \rangle$

En se basant sur le découpage du hamiltonien présenté précédemment, on obtient les énergies correspondantes de l'état singulet et triplet à partir de l'équation :

$$E_{S,T} = \frac{\langle \psi_{S,T} | H_e | \psi_{S,T} \rangle = \langle \psi_{S,T} | E | \psi_{S,T} \rangle}{1 \pm S_{AB}^2}$$

$$= \frac{H_{AA} + H_{BB} \pm 2H_{AB}S_{AB} \pm 2J_{AB} + 2K_{AB}}{1 \pm S_{AB}^2}$$

où de nouveau le signe positif correspond à l'énergie de l'état singulet et le signe négatif à l'énergie de l'état triplet.

Les intégrales dans l'équation précédente s'écrivent :

$$H_{AA} = \langle \phi_A(1) | h_A | \phi_A(1) \rangle$$

$$H_{BB} = \langle \phi_B(1) | h_B | \phi_B(1) \rangle$$

$$H_{AB} = \langle \phi_A(1) | h_A | \phi_B(1) \rangle$$

$$K_{AB} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | h_{AB} | \phi_A(1)\phi_B(2) \rangle$$

$$J_{AB} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | h_{AB} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle$$

K_{AB} et J_{AB} sont respectivement les intégrales coulombiennes et d'échange.

L'interaction d'échange s'exprime comme la différence d'énergie entre les deux fonctions d'onde si on suppose un recouvrement faible S_{AB} faible entre les deux orbitales magnétiques avec $(1 - S_{AB}^4) \sim 1$.

$$J^{KB} = 2J_{AB} - 2K_{AB}S_{AB}^2 + 4H_{AB}S_{AB} - 4H_{AA}S_{AB}^2$$

Cette expression s'écrit sous la forme d'une contribution de deux termes, l'un positif qui correspond à la contribution ferromagnétique et l'autre négatif qui correspond à la contribution antiferromagnétique :

$$J_{Ferro}^{KB} = 2J_{AB} - 4H_{AA}S_{AB}^2$$

$$J_{AF}^{KB} = 4H_{AB}S_{AB} - 2K_{AB}S_{AB}^2$$

De manière générale, S_{AB} est négligeable devant J_{AB} et J_{AF}^{KB} peut s'écrire à partir de l'écart énergétique Δ défini dans la figure 23.

$$J_{AF}^{KB} = -2\Delta S_{AB}$$

D'où

$$J^{KB} = J_{Ferro}^{KB} + J_{AF}^{KB} = 2J_{AB} - 2\Delta S_{AB} \quad [22]$$

On constate que ce modèle théorique simple prévoit une contribution antiferromagnétique proportionnelle au recouvrement entre les orbitales magnétiques. Il implique une contribution ferromagnétique si les orbitales magnétiques centrées sur les cations métalliques sont orthogonales.

La simplicité de l'expression finale [éq. 22] en fait un modèle très intuitif pour guider la synthèse chimique de complexes métalliques hétéronucléaires pouvant posséder des propriétés magnétiques particulières.

II.3.2. Modèle de Hay, Thibeault et Hoffmann : approche ‘orbitale moléculaire’

Le modèle de Hay, Thibeault et Hoffmann (HTH)⁷¹ utilise l’approche des orbitales moléculaires, développée par Sir Lennard Jones en 1929, associée à la théorie des interactions de configuration qui consiste à mieux décrire la fonction d’onde en considérant la contribution des configurations faisant intervenir les états excités. L’article fondateur traite le cas d’un électron non apparié situé sur chaque métal de configuration d^9 et séparé par un pont diamagnétique, donc par exemple deux atomes de cuivre pontés, comme ci-dessus dans le modèle de Kahn-Briat. Bien que le schéma ci-dessous soit apparemment très semblable à la figure 23, ‘les apparences sont trompeuses’. En effet, la définition des fonctions d’onde orbitales n’est pas la même dans les deux modèles. Les fonctions d’ondes définies dans le modèle de Kahn-Briat ne décrivent pas des orbitales moléculaires. Ce sont des produits de fonctions d’onde atomiques, pas des combinaisons linéaires de fonctions d’onde atomiques, car l’électron est localisé sur l’un ou l’autre des fragments A, B.

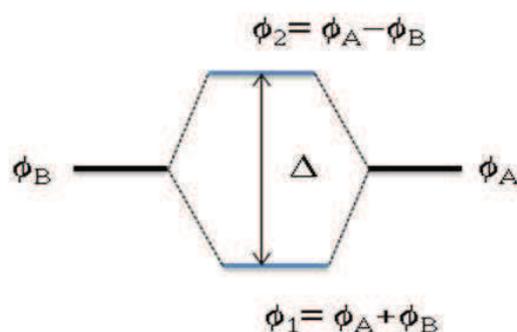
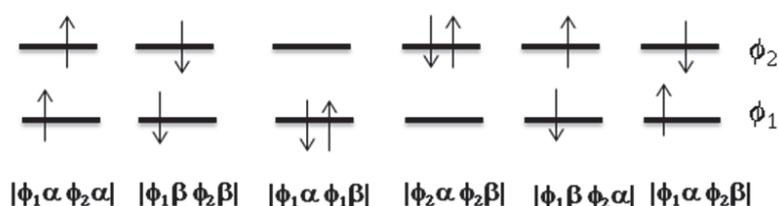


Figure 24 : Schéma des orbitales considérées dans le modèle de Hay-Thibeault-Hoffmann.⁷¹

Nous résumons l’approche utilisée dans le modèle HTH pour calculer l’interaction d’échange au sein d’un tel système. Il y a 6 configurations pour les deux électrons, tenant compte de la polarisation de spin (α, β) et ces états sont décrits par des déterminants de Slater :



On obtient six fonctions d’onde dont deux sont des combinaisons linéaires pour être fonctions propres de l’opérateur S^2 . Trois d’entre elles correspondent à une multiplicité de spin singulet ($S = 0$), elles sont notées S, et les trois autres, notées T, correspondent à des multiplicités triplet ($S = 1$).

$$S_1 : |\phi_1\alpha \phi_1\beta|$$

$$T_1 : |\phi_1\alpha \phi_2\alpha|$$

$$S_2 : |\phi_2\alpha \phi_2\beta|$$

$$T_2 : |\phi_2\alpha \phi_2\alpha|$$

$$S_3 : \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\alpha \phi_2\beta| - |\phi_1\beta \phi_2\alpha|)$$

$$T_3 : \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\alpha \phi_2\beta| + |\phi_1\beta \phi_2\alpha|)$$

II.3.2.a. Construction de l’état singulet

La fonction d’onde d’interaction de configurations est formellement une combinaison linéaire des 6 déterminants de Slater indiqués ci-dessus. Cependant, seules sont pertinentes les fonctions de même état de spin et de même symétrie spatiale, et la fonction d’onde de l’état singu-

let sera donc une combinaison linéaire des fonctions d'onde à couches fermées $|\phi_1\alpha \phi_1\beta|$ et $|\phi_2\alpha \phi_2\beta|$.

$${}^1\Psi_0 = \lambda_1 |\phi_1\alpha \phi_1\beta| + \lambda_2 |\phi_2\alpha \phi_2\beta| \quad [23]$$

où λ_1 et λ_2 correspondent aux poids respectifs de chacune des configurations avec $\lambda_1 = \pm\lambda_2$.

En résolvant l'équation séculaire, on obtient :

$$E_S = H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22}) - \frac{1}{2}[2(H_{11} - 2H_{22} + K_{11} - K_{22})^2 + 4J_{12}^2]^{1/2} \quad [24]$$

Avec :

$$H_{11} = \langle \Phi_1(1) | h_1 | \Phi_1(1) \rangle$$

$$H_{22} = \langle \Phi_2(2) | h_2 | \Phi_2(2) \rangle$$

$$K_{12} = \langle \Phi_1(1)\Phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_1(1)\Phi_2(2) \rangle$$

$$J_{12} = \langle \Phi_1(1)\Phi_2(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_1(2)\Phi_2(1) \rangle$$

II.3.2.b. Construction de l'état triplet

La fonction d'onde de l'état triplet est simplement la fonction d'onde T_3 , et l'énergie correspondante est :

$$E_T = H_{11} + H_{22} + K_{12} - J_{12} \quad [25]$$

L'interaction d'échange J s'exprime comme la différence entre l'énergie de l'état singulet [éq. 24] et l'énergie de l'état triplet [éq. 25]:

$$J^H = E_S - E_T = \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22}) - K_{12} + J_{12} - \frac{1}{2}[(2H_{11} - 2H_{22} + K_{11} - K_{22})^2 + 4J_{12}^2]^{1/2} \quad [26]$$

Comme le pouvoir prédictif de l'équation [26] est assez faible, le modèle HTH fait plusieurs approximations:

- i) $K_{11} - K_{22} \approx 0$
- ii) $H_{11} - H_{22} \ll J_{12}$

$$\text{On obtient alors : } J^{HTH} \approx \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22}) - K_{12} - \frac{(H_{11} - H_{22})^2}{2J_{12}} \quad [27]$$

Cette expression peut s'écrire à partir des énergies respectives e_1 de l'orbitale moléculaire ϕ_1 et e_2 de l'orbitale moléculaire ϕ_2 . Le modèle HTH fait correspondre ces énergies à celles de l'état triplet qui est la seule configuration monodéterminantale et donc correctement définie.

$$e_1 = H_{11} + K_{12} - J_{12}$$

$$e_2 = H_{22} + K_{12} - J_{12}$$

$$e_1 - e_2 = H_{11} - H_{22}$$

Alors :

$$J^{HTH} \approx \frac{1}{2}(K_{11} + K_{22}) - K_{12} - \frac{(e_1 - e_2)^2}{2J_{12}}$$

Une dernière simplification consiste à utiliser une base d'orbitales orthogonales formées à partir d'une combinaison linéaire des orbitales simplement occupées, appelées SOMO (pour *Singly Occupied Molecular Orbital*) (Fig. 24).

$$\Phi'_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) \text{ et } \Phi'_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2)$$

L'expression du couplage d'échange devient alors:

$$J^{HTH} = J_{Ferro}^{HTH} + J_{AF}^{HTH}$$

$$J_{Ferro}^{HTH} = 2J_{AB} \text{ et } J_{AF}^{HTH} = -\frac{(e_1 - e_2)^2}{K_{AA} - K_{AB}}$$

$$J^{HTH} = 2J_{AB} - \frac{(e_1 - e_2)^2}{K_{AA} - K_{AB}}$$

On pose $K_{AA} - K_{AB} = U$ et $\Delta = e_1 - e_2$ (Fig. 24)

$$J^{HTH} = 2J_{AB} - \frac{\Delta^2}{U} [28]$$

On note dans ce modèle que le couplage antiferromagnétique est proportionnel au carré de la différence entre les énergies des deux SOMO, ce qui a souvent servi à établir des corrélations entre ces deux grandeurs. D'autre part, le couplage est ferromagnétique dans le cas d'une dégénérescence accidentelle des SOMO.

II.3.3. Approche de la symétrie brisée

On a vu précédemment que le calcul du couplage d'échange requiert le calcul des énergies de l'état de haut spin et de bas spin. Les codes standards de calcul sont monodéterminaux et la construction d'un état singulet ouvert ne peut donc se faire qu'avec un seul déterminant de Slater. Son calcul n'est par conséquent possible qu'avec des méthodes multiconfigurationnelles chronophages pour des systèmes de taille importante. L'approche de Noodleman¹⁰² contourne ce problème et consiste à construire un état fictif appelé symétrie brisée. L'article fondateur traite de systèmes de plusieurs spins en interaction, ici nous reprendrons l'exemple de deux spins $\frac{1}{2}$ en interaction. Il s'agit d'obtenir les fonctions à couches ouvertes de l'état triplet et de l'état singulet à partir d'une combinaison linéaire des deux fonctions de symétrie brisée et de former à nouveau par combinaison linéaire un état de symétrie brisée.

Dans le formalisme de Heitler et London à partir des orbitales magnétiques naturelles, on obtient les expressions suivantes pour les fonctions d'ondes de l'état singulet Ψ_S et de l'état triplet Ψ_T :

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB}^2)}} [|\phi_A \alpha \phi_B \beta\rangle - |\phi_A \beta \phi_B \alpha\rangle]$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB}^2)}} [|\phi_A \alpha \phi_B \beta\rangle + |\phi_A \beta \phi_B \alpha\rangle]$$

La fonction d'onde de l'état de symétrie brisée est construite comme :

$$\Psi_{BS} = \sqrt{\frac{(1 + S_{AB}^2)}{2}} \Psi_S + \sqrt{\frac{(1 - S_{AB}^2)}{2}} \Psi_T$$

L'énergie de l'état de symétrie brisée s'écrit alors :

$$E_{BS} = \frac{1 + S_{AB}^2}{2} E_S + \frac{1 - S_{AB}^2}{2} E_T$$

D'où l'expression du couplage d'échange :

$$J^{BS} = E_T - E_S = 2 \frac{E_T - E_{BS}}{1 + S_{AB}^2}$$

On peut envisager deux cas limites de recouvrements :

- i) L'intégrale de recouvrement est proche de zéro et l'état de symétrie brisé est un état intermédiaire entre l'état triplet et l'état singulet. Le couplage d'échange devient :

$$J^{BS} = E_T - E_S = 2(E_T - E_{BS})$$

- ii) L'intégrale de recouvrement est proche de 1 et l'état de symétrie brisée se rapproche de celui de l'état singulet. Le couplage d'échange devient :

$$J^{BS} = E_T - E_{BS}$$

La méthode de la symétrie brisée permet ainsi de retrouver les limites à la fois de la théorie des orbitales moléculaires (cas i) et du modèle de la liaison de valence (cas ii).

Il faut remarquer qu'en pratique l'état de symétrie brisée est un état monodéterminantal qui peut facilement être calculé à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

On peut reformuler plus simplement le couplage d'échange calculé à partir de l'état de symétrie brisée:

$$J_{Ferro}^{BS} = 2J_{Ferro}^{HTH} \text{ et } J_{AF}^{BS} = -U \cdot S_{AB}^2$$

Finalement, on s'aperçoit que la méthode de la symétrie brisée revient à combiner les limites des modèles de Kahn et Briat et de Hay, Thibeault et Hoffmann, avec ce résultat sous forme synthétique :

$$J^{BS} = J_{Ferro}^{BS} + J_{AF}^{BS} = 2J_{Ferro}^{HTH} - U \cdot S_{AB}^2 \text{ [29]}$$

III. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Le chapitre suivant ne saurait être exhaustif, concernant la spectroscopie de RPE. Il décrit les principales interactions responsables de la signature observée pour les systèmes étudiés.

III.1. Principe de la RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique de spectroscopie. La spectroscopie est la mesure et l'interprétation des différences d'énergie entre des états atomiques ou moléculaires. L'échange d'énergie entre rayonnement et matière n'a lieu que dans certaines conditions : il doit tout d'abord exister une interaction entre le rayonnement et des particules de la matière, et l'énergie du rayonnement $h\nu$ doit être égale à la différence d'énergie entre deux niveaux, c'est la loi de Planck : la radiation électromagnétique est absorbée si $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck ($h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence de l'onde électromagnétique. L'interaction induit des transitions entre certains de ces niveaux et entraîne l'absorption d'énergie qui peut être détectée et mesurée. En faisant varier la fréquence ν , on obtient un spectre d'absorption résonante.

Le principe de la RPE est analogue à celui de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), à la différence près qu'en RPE ce sont les transitions portant sur les spins électroniques qui sont étudiées, alors qu'en RMN ce sont les spins nucléaires. Tout système possédant un spin électronique non nul peut être étudié en RPE. La RPE est une méthode de choix pour l'étude des auto-assemblages supramoléculaires de métaux de transition, car elle permet d'étudier des ions paramagnétiques et d'étudier les interactions magnétiques en solution fluide diluée en l'absence d'interactions intermoléculaires.

Sous l'action du champ magnétique appliqué H , l'effet Zeeman électronique (§ II.2.3) lève la dégénérescence des niveaux de spins électroniques (nombre quantique de spin m_s). L'interaction de l'onde électromagnétique de fréquence ν (dans le domaine des micro-ondes) va induire des transitions entre ces niveaux de spins avec la règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$.

Pour des raisons purement techniques (domaine de fréquences micro-ondes \sim GHz), la fréquence ν du rayonnement électromagnétique est fixe dans une expérience de RPE et on fait varier le champ magnétique H . Des transitions ont lieu lorsque la condition de résonance est satisfaite :

$$h\nu = g\beta H_0 \quad [30]$$

Ces transitions entraînent une absorption d'énergie qui génère dans le spectromètre un signal d'absorption $s(B)$ qui constitue la raie de résonance. Connaissant la valeur de la fréquence ν et du champ de résonance H_0 , on déduit de l'éq. [30] le facteur g qui caractérise le centre paramagnétique.

Le cas d'un spin électronique $S = 1/2$ est présenté ci-dessous (fig. 25) pour illustrer la levée de dégénérescence par effet Zeeman. Si la fréquence de l'onde électromagnétique vérifie la relation :

$$h\nu = E_{+1/2} - E_{-1/2} = g\beta H_0$$

il y a transition et absorption d'énergie.

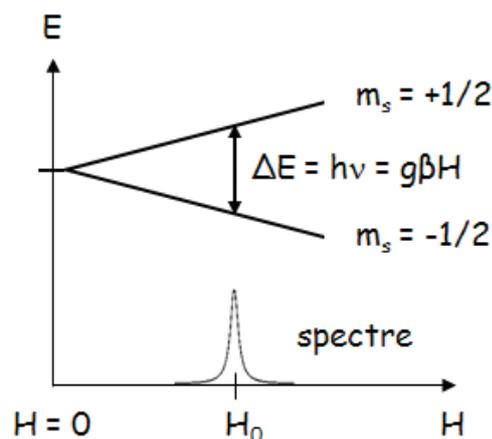


Figure 25 : Levée de dégénérescence pour un spin électronique $S = 1/2$.

Le spectre RPE qui résulte de l'effet Zeeman électronique pour un centre paramagnétique de spin $1/2$ se réduit à une raie unique centrée en $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$. Cette forme spectrale est très pauvre en information. En réalité d'autres interactions viennent perturber les niveaux d'énergie électronique et provoquent l'apparition de nouvelles transitions, comme l'interaction hyperfine (§ III.1.2) ou l'interaction dipolaire électronique (§III.1.3) que nous allons présenter.

III.1.1. Interaction Zeeman électronique

Bien que cette interaction ait déjà été décrite précédemment (§ II.2.3), nous allons ici l'écrire sous sa forme matricielle. En effet, les modélisations des spectres RPE ont été réalisées à l'aide du programme EasySpin¹⁰³ qui est développé à partir de la structure essentiellement matricielle du logiciel MATLAB. Le système de spin dans EasySpin est défini par une structure de MATLAB contenant un certain nombre de champs renseignant le nombre quantique de spin, les paramètres d'interactions matriciels et tensoriels, les orientations relatives de ces matrices et tenseurs ainsi que les élargissements. Nous allons donc décrire l'écriture du système de spins en interaction. L'utilisation d'EasySpin est décrite en annexe II.

\widehat{H}_{Ze} : interaction Zeeman électronique. Le terme général décrivant les interactions entre le spin électronique et le champ magnétique externe est :

$$\frac{\widehat{H}_{Ze}}{h} = \mu_e \mathbf{H}^T \mathbf{g} \widehat{\mathbf{S}} = \mu_e (H_x H_y H_z) \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{S}_x \\ \widehat{S}_y \\ \widehat{S}_z \end{pmatrix} = \mu_e \sum_{k,q=xyz} g_{kq} H_k \widehat{S}_q$$

La matrice \mathbf{g} est le plus souvent symétrique, et dans ce cas on utilise la forme diagonalisée :

$$\mathbf{g}_{diag} = \begin{pmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{pmatrix}$$

III.1.2. Interaction hyperfine électron-noyau

Un noyau de spin nucléaire non nul ($I \neq 0$) possède un moment magnétique nucléaire qui peut interagir avec le moment magnétique électronique : c'est une interaction entre dipôle magnétique nucléaire et dipôle magnétique électronique. L'interaction entre l'électron célibataire et le noyau de spin I constitue l'interaction hyperfine dont l'hamiltonien s'écrit :

$$H_{Hyp} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad [31]$$

où \vec{I} est l'opérateur de spin nucléaire et A est le tenseur hyperfin.

Dans sa forme matricielle, le terme d'interaction hyperfine est donné par :

$$\frac{\widehat{H}_{Hyp}}{h} = \widehat{\mathbf{S}}^T \mathbf{A} \widehat{\mathbf{I}} = (S_x S_y S_z) \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} A_{ij} S_i I_j$$

Bien qu'elle puisse être asymétrique, la matrice A est souvent symétrique et peut être transformée en sa forme diagonalisée :

$$\mathbf{A}_{diag} = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{pmatrix}$$

Soit un noyau de spin nucléaire I , l'interaction hyperfine va induire la levée de dégénérescence des niveaux en $2I + 1$ états. La règle de sélection pour le spin nucléaire est $\Delta m_I = 0$. Donc pour n noyaux équivalents de spin I , on observe $2nI + 1$ raies.

Le spectre de RPE d'un ion de cuivre(II) isolé et dans un environnement de symétrie axiale ($S = 1/2$, $I = 3/2$), par exemple en poudre ou en solution gelée, est simulé sur la figure 26. On observe à bas champ (composante parallèle de la fig. 26) la structure hyperfine liée à l'interaction électron-noyau : quatre raies d'absorption équidistantes, séparées de la composante parallèle du tenseur de couplage hyperfin.

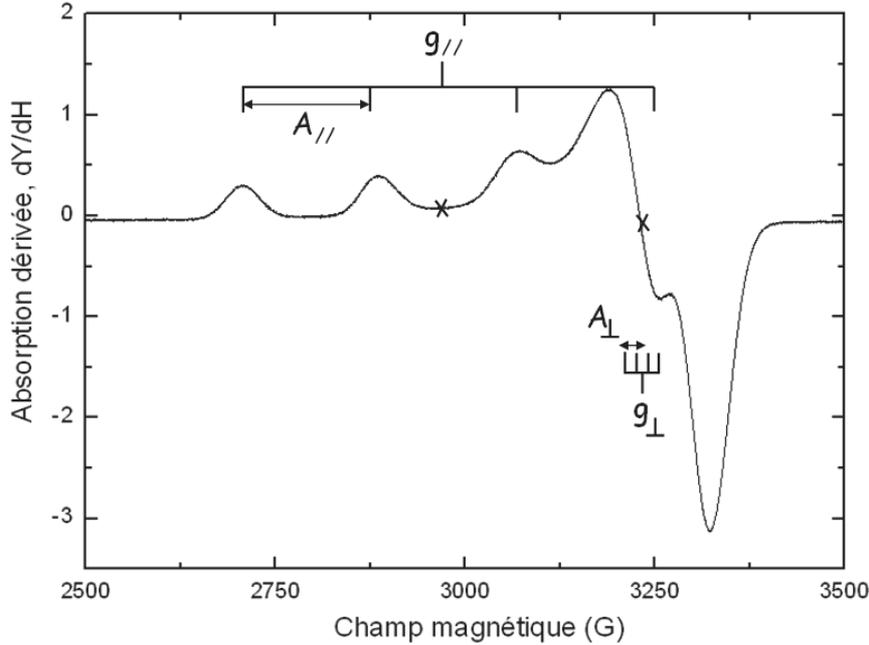


Figure 26 : Spectre RPE d'un ion Cu(II) isolé et de symétrie axiale.

On déduit de ce spectre RPE deux valeurs de g : g_{\parallel} et g_{\perp} . Le facteur g est généralement anisotrope et dépend de l'orientation du champ par rapport aux axes de symétrie du centre paramagnétique (x, y, z) : il est généralement décrit par un tenseur d'ordre 2 avec les composantes principales (g_x, g_y, g_z) dans le cas d'une symétrie rhombique, ou (g_{\parallel}, g_{\perp}) pour une symétrie axiale. Nous allons revenir plus en détail sur le 'facteur g ' au paragraphe III.2.

Dans le cas de systèmes polynucléaires d'ions de transition, les spectres en solution fluide nous renseignent à la fois sur l'interaction hyperfine, mais aussi sur l'interaction d'échange entre les différents centres paramagnétiques. En effet, l'interaction d'échange modifie les temps de relaxation et peut singulièrement modifier l'allure du spectre RPE.

III.1.3. Interaction en champ nul

Pour un spin $S > 1/2$, le terme décrivant l'éclatement en champ nul \widehat{H}_{ZFS} est :

$$\frac{\widehat{H}_{ZFS}}{h} = \widehat{S}^T \mathbf{D} \widehat{S} = (S_x \ S_y \ S_z) \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = \sum_{i,y=xyz} D_{ij} S_i S_j$$

Dans la forme habituellement utilisée dans l'hamiltonien de spin, le tenseur \mathbf{D} est symétrique et de trace nulle. Dans le référentiel propre, le tenseur \mathbf{D} est diagonal et l'hamiltonien de champ nul s'écrit :

$$\begin{aligned}\frac{\widehat{H}_{ZFS}}{h} &= D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 = D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_x^2 - S_y^2) \\ &= D(S_z^2 - S(S+1)/3) + E(S_+^2 + S_-^2)/2\end{aligned}$$

Les relations entre la matrice \mathbf{D} dans son référentiel propre et les paramètres D et E usuels sont :

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}D - E & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix}$$

$$D = \frac{3}{2} D_z ; \quad E = \frac{D_x - D_y}{2}$$

Par convention, les trois axes principaux x, y, z sont données tels que $|D_z| > |D_y| > |D_x|$. Dans ce cas, E/D est toujours positif et est compris entre 0 et 1/3.

Nous attendons cet éclatement à champ nul pour nos complexes avec des états triplets ($S = 1$) pour les baguettes et les grilles et des états quintuplets ($S = 2$) pour les grilles. Cette contribution 'spin-spin' se manifeste au travers de l'influence du champ magnétique créé par un des ions sur le moment magnétique d'un autre ion mais n'est pas la seule qui puisse donner un éclatement à champ nul. Il existe des termes anisotropes qui, sous l'effet de l'interaction spin-orbite locale, mélangent les états électroniques fondamentaux et les états excités des systèmes magnétiquement couplés. Nous pouvons donner les expressions des deux termes anisotropes dont l'origine physique est la même, il s'agit du terme d'échange anisotrope D_{ab}^{ex} et du terme de terme d'échange antisymétrique G_{ab}^{ex} .

La décomposition du tenseur \mathbf{J} permet d'accéder au terme anistrophe suivant :

$$\widehat{H}_{ZFS}^{ex}/h = \widehat{\mathbf{S}}_a^T \mathbf{D}_{ab}^{ex} \widehat{\mathbf{S}}_b$$

Le tenseur \mathbf{D}_{ab}^{ex} est une matrice symétrique à trace nulle permettant de caractériser l'interaction d'éclatement à champ nul provenant du deuxième ordre de l'interaction spin-orbite couplée à l'interaction d'échange entre un état excité et un état fondamental.

Pour certains systèmes¹⁰⁴⁻¹⁰⁵, on peut exprimer le paramètre axial D_{ab}^{ex} issu des éléments de la matrice \mathbf{D}_{ab}^{ex} , comme suit :

$$D_{ab}^{ex} \propto \left(\frac{\Delta g}{g_{av}} \right)^2 \cdot J_{ab}$$

où Δg représente l'écart à g_e , facteur de Landé de l'électron libre et g correspond à la valeur moyenne du tenseur \mathbf{g} telle que $g_{av} = (g_x + g_y + g_z)/3$.

Il a été montré que cette relation n'était pas toujours valable¹⁰⁶, mais peut, en première instance, permettre de comparer des complexes d'une même série entre eux.

Les expressions de D_{ab}^{ex} et de G_{ab}^{ex} sont données en fonction des intégrales d'échange ci-après :

$$D_{ab}^{ex} = \lambda^2 \left[\frac{\langle e_a | L_a | g_a \rangle^2}{\Delta_a^2} (-2J_{e_a g_b}^{e_a g_b}) + \frac{\langle e_b | L_b | g_b \rangle^2}{\Delta_b^2} (-2J_{g_a e_b}^{g_a e_b}) \right]$$

$$G_{ab}^{ex} = 2i\lambda \left[\frac{\langle e_a | L_a | g_a \rangle}{\Delta_a} (-2J_{g_a g_b}^{e_a g_b}) - \frac{\langle e_b | L_b | g_b \rangle}{\Delta_b} (-2J_{g_a g_b}^{g_a e_b}) \right]$$

où λ est le paramètre de couplage spin-orbite, $|g_{a,b}\rangle$ et $|e_{a,b}\rangle$ les états fondamentaux des centres métalliques a ou b ; $\Delta_{a,b}$ est la différence d'énergie entre les états $|g_{a,b}\rangle$ et $|e_{a,b}\rangle$; $L_{a,b}$ est l'opérateur moment angulaire orbital qui couple $|g_{a,b}\rangle$ et $|e_{a,b}\rangle$; et $J_{g_a g_b}^{e_a g_b}$, $J_{g_a g_b}^{g_a e_b}$, $J_{e_a g_b}^{e_a g_b}$, et $J_{g_a e_b}^{g_a e_b}$ sont les intégrales d'échange pour lesquelles $J_{g_a g_b}^{e_a g_b}$ implique le transfert d'un électron dans l'état fondamental du métal a vers l'état fondamental du métal b et du deuxième électron de l'état excité du métal b vers l'état excité du métal a , alors que $J_{e_a g_b}^{e_a g_b}$ implique le transfert des deux électrons entre l'état excité du métal a et l'état fondamental du métal b . Ainsi, les échanges anisotrope et antisymétrique résultent du couplage spin-orbite local et du couplage d'échange entre l'état fondamental d'un centre et l'état excité de l'autre et vice versa.¹⁰⁵

III.1.4. Interaction d'échange

Le terme général qui décrit les interactions entre deux électrons $\widehat{H}_{éch}$ est :

$$\frac{\widehat{H}_{éch}}{h} = \widehat{\mathbf{S}}_a^T \mathbf{J} \widehat{\mathbf{S}}_b = (S_{ax} \ S_{ay} \ S_{az}) \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{bx} \\ S_{by} \\ S_{bz} \end{pmatrix} = \sum_{i,j=xyz} J_{ij} S_{ai} S_{bj}$$

Le tenseur \mathbf{J} décrit l'interaction d'échange entre les deux spins électroniques aussi bien que leur interaction magnétique dipolaire.

III.2. Détermination de la géométrie de complexes de Cu(II)

III.2.1. 'Facteur g'

L'ion Cu(II) (de configuration électronique $3d^9$) est un ion métallique dont l'étude par RPE est particulièrement adaptée car il présente une large gamme de stéréochimies (tétra-, penta- et hexacoordiné) avec une variété de situations intermédiaires. La géométrie de coordination des complexes¹⁰⁷ affecte directement les propriétés de l'ion Cu(II) et établit l'ordre des niveaux d'énergie des orbitales d, définissant ainsi le niveau fondamental pour un arrangement donné.

Ainsi pour une géométrie octaédrique allongée, pyramidale à base carrée ou plan carré, l'état fondamental est $d_{x^2-y^2}$, alors que pour une géométrie octaédrique compressée ou une bipyramide à base trigonale, l'état fondamental est d_{z^2} . Les valeurs principales du tenseur g de RPE permettent de déterminer la nature et la symétrie de l'état fondamental. La valeur de g est une mesure quantitative du moment magnétique de la molécule, sensible aux changements de la structure électronique de la molécule considérée en raison de son environnement. La valeur moyenne de g pour un complexe métallique peut être sensiblement différente du facteur g de l'électron libre, $g_e = 2.0023$.

Rappelons que pour un ion métallique de moment orbital L non nul, le facteur g (ou facteur de Landé), correspond à :

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}$$

où J est le moment angulaire total ($J = L + S$). Le champ de ligands inhibe le moment angulaire orbital des ions de transitions ($\langle L \rangle = 0$) de sorte qu'il ne reste que le moment angulaire de spin ($J = S$) et le facteur g peut être proche de la valeur de l'électron libre ($g \approx 2$).¹⁰⁸

Dans le cas classique où l'état fondamental correspond à l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} , le spectre RPE est axial, avec les axes x et y équivalents : $g_{\perp} = g_x = g_y$, et $g_{\parallel} = g_z$. Lorsque l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ est l'état fondamental, c'est-à-dire pour une géométrie octaédrique allongée, pyramidale à base carrée ou plan carré, les valeurs de g sont définies comme suit :

$$g_{\parallel} = g_z = 2.0023 \pm \frac{8\lambda}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{xy})} \quad [32]$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = 2.0023 \pm \frac{2\lambda}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{xz})} = 2.0023 \pm \frac{2\lambda}{E(d_{x^2-y^2}) - E(d_{yz})} \quad [33]$$

Dans les expressions [34] et [35], λ est la constante de couplage spin-orbite pour l'ion Cu(II) et E désigne le niveau d'énergie de l'orbitale considérée. On s'attend donc à avoir $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.0023$ (spectre 'normal').

Lorsque l'état fondamental est d_{z^2} , ce qui correspond à une géométrie octaédrique compressée ou bipyramidale à base trigonale, les valeurs de g sont définies comme suit :

$$g_{\parallel} = g_e = 2.0023 \quad [34]$$

$$g_{\perp} = g_x = g_y = 2.0023 \pm \frac{6\lambda}{E(d_{z^2}) - E(d_{xz})} = 2.0023 \pm \frac{6\lambda}{E(d_{z^2}) - E(d_{yz})} \quad [35]$$

Dans ce cas de figure, le spectre RPE 'inverse' est caractérisé par $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2.0023$.

Il existe une situation intermédiaire (spectre 'rhombique') où trois valeurs de g sont observées. Dans le cas d'une géométrie intermédiaire entre une pyramide à base carrée et une bipyramide à base trigonale, l'état fondamental est une combinaison linéaire des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} .

$$\Psi_{gS} = c_1 |d_{z^2}\rangle + c_2 |d_{x^2-y^2}\rangle \quad [36]$$

On peut alors définir un paramètre R indiquant la prédominance d'une orbitale dans l'état fondamental¹⁰⁹:

$$R = \frac{g_y - g_z}{g_x - g_y} \quad [37] \text{ avec } g_x > g_y > g_z.$$

Si $R > 1$, la contribution majoritaire provient de l'orbitale d_{z^2} et de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ si $R < 1$.

Les spectres RPE résultants de ces trois cas de figure sont singulièrement différents. Nous présentons dans la figure 27 les spectres RPE obtenus pour des complexes de Cu(II) ayant différentes stéréochimies.

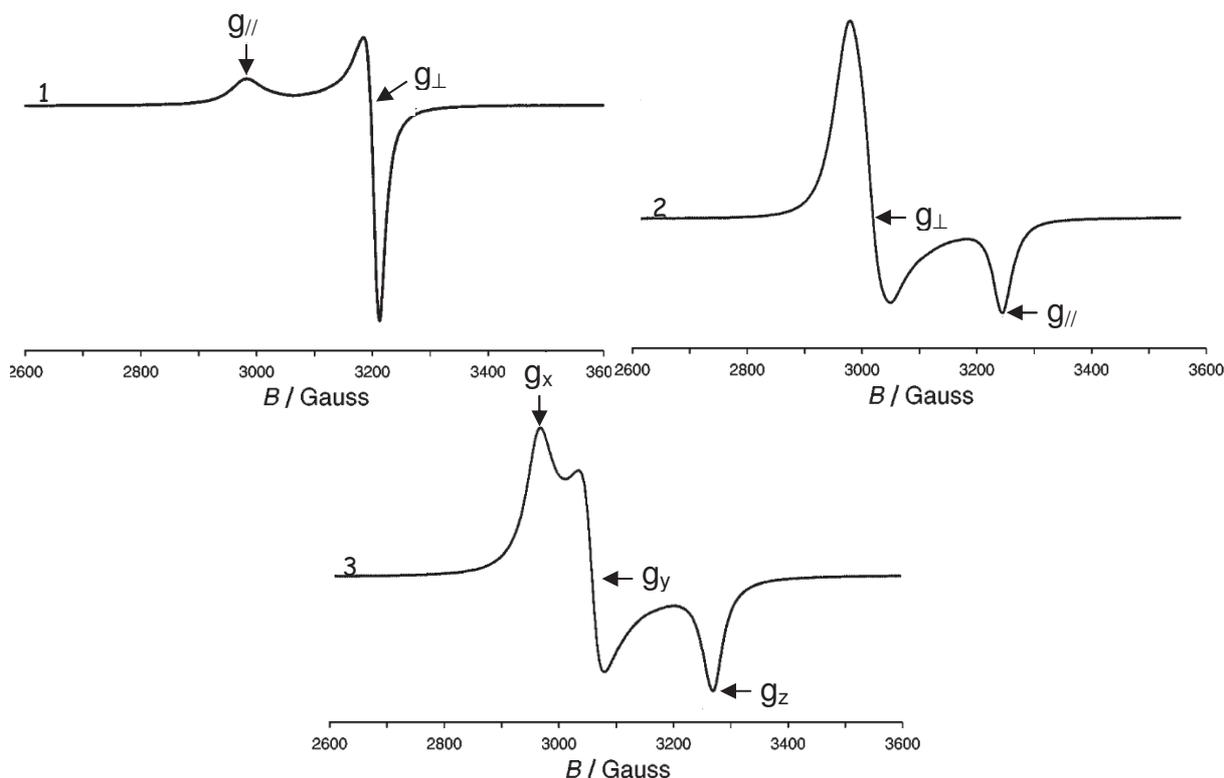


Figure 27 : Spectres RPE de complexes de Cu(II) de symétrie axiale avec $g_{//} > g_{\perp}$ (1) ; $g_{\perp} > g_{//}$ (2) et de symétrie rhombique (3).

En l'absence de structure cristalline, l'allure du spectre RPE donne donc des informations qualitatives immédiates quant à la géométrie du complexe étudié. Toutefois, l'effet de plasticité¹¹⁰ observé pour l'ion Cu(II) peut rendre vain tout essai de prédiction de la stéréochimie de complexes inconnus.

III.2.2. Paramètres RPE du cuivre(II) selon son environnement

Les travaux de Bertini et *al.*¹¹¹, portant sur l'étude d'une série de bis(N-alkyl-salicylaldimine) de cuivre(II), mettent en évidence la relation entre le rapport $\delta = g_{//}/A_{//}$ et la distorsion du complexe.

En effet, les paramètres RPE sont très sensibles aux distorsions géométriques et cet exemple porte sur le passage d'une géométrie tétraédrique à une géométrie plan carré. Ces distorsions entraînent des variations importantes de $A_{//}$. Si on compare un complexe tétraédrique à un complexe plan carré :

- les valeurs de $g_{//}$ et g_{\perp} sont plus grandes dans les complexes tétraédriques
 - $A_{//}$ tend à diminuer dans les complexes tétraédriques
- (les conclusions concernant A_{\perp} sont moins évidentes)

Par conséquent, lors d'une évolution d'une géométrie tétraédrique vers plan carré, avec $g_{//}$ qui augmente et $A_{//}$ qui diminue, le rapport δ sera d'autant plus grand que la distorsion est marquée. Avec des valeurs de $A_{//}$ exprimées en cm^{-1} , des valeurs de δ dans la gamme 110-120

cm sont reportées pour des complexes purement carré plan, la gamme 130-150 cm est caractéristique d'une distorsion modérée et des valeurs encore supérieures (180-250 cm) indiquent une très forte distorsion de la géométrie.

Les spectres RPE enregistrés à plus haute fréquence (bande Q à 32 GHz) donnent une image amplifiée de ces effets et sont sans équivoque quant aux changements structuraux observés :

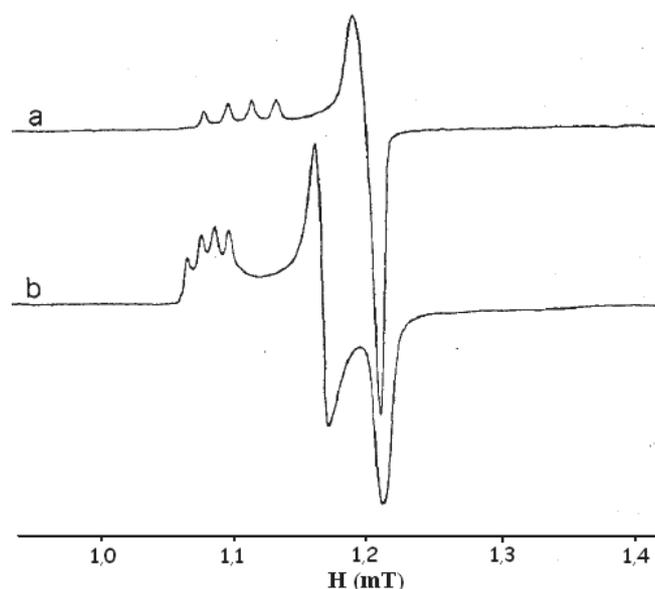


Figure 28 : Spectres RPE en bande Q de poudres polycristallines du complexe **1** étudié dans ce travail (cf. **chap. II**) dans une géométrie plan carré (a) et tétraédrique déformée (b).

La différence est d'autant plus flagrante en bande Q car le spectre adopte alors une signature rhombique et présente trois absorptions bien distinctes, permettant d'attribuer les trois valeurs de g .

La valeur du rapport δ apparaît souvent dans la littérature¹¹²⁻¹¹⁴ afin d'infirmier ou de confirmer la géométrie de complexes de Cu(II) et plus particulièrement les géométries tétra- et octaédriques.

III.3. Théorie du champ cristallin et effet Jahn-Teller

La théorie du champ cristallin permet de décrire la configuration (ou structure) électronique des complexes de métaux de transition en considérant uniquement la répartition des électrons dans les orbitales électroniques, généralement d ou f. Ce modèle hybride de la théorie de l'électrostatique et de la théorie quantique décrit les interactions en termes de répulsions. Bethe et Van Vleck ont développé cette théorie dans les années 1930.¹¹⁵

D'après la théorie du champ cristallin, l'interaction entre l'ion métallique et le ligand est due à l'attraction entre le cation métallique chargé positivement et les doublets électroniques du ligand chargé négativement. L'ion métallique sans ligand est dans un état formel de symétrie sphérique où les cinq orbitales d sont dégénérées. La formation du complexe, par rapprochement du ligand, entraîne un abaissement de la symétrie, car par symétrie certains ligands sont plus proches des orbitales d que d'autres, provoquant alors une levée de dégénérescence.

Compte tenu de la répulsion inter-électronique, les électrons les plus proches du ligand auront une énergie plus élevée que les plus éloignés, ce qui donne l'éclatement en énergie.

Cet éclatement est fonction de plusieurs paramètres, tels que la nature de l'ion métallique, son degré d'oxydation, la nature des ligands ainsi que leur arrangement autour du centre métallique.

La symétrie octaédrique est la plus fréquente dans les complexes de métaux de transition et c'est aussi la géométrie qu'adoptent les centres métalliques dans les grilles supramoléculaires. Six ligands forment un octaèdre autour du cation métallique. En symétrie octaédrique, les cinq orbitales d se séparent en deux niveaux d'énergie distincts, avec une différence d'énergie Δ_O qui correspond à l'éclatement octaédrique. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} seront plus basses en énergie que les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , car d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , étant dans les plans bissecteurs des axes de l'octaèdre, sont plus éloignées des ligands et subiront moins de répulsion. Les trois orbitales de plus basse énergie constituent le niveau triplement dégénéré t_{2g} et les deux orbitales de plus haute énergie constituent le niveau doublement dégénéré e_g . Le diagramme d'énergie correspondant à la levée de dégénérescence dans un système de symétrie octaédrique est donc comme suit :

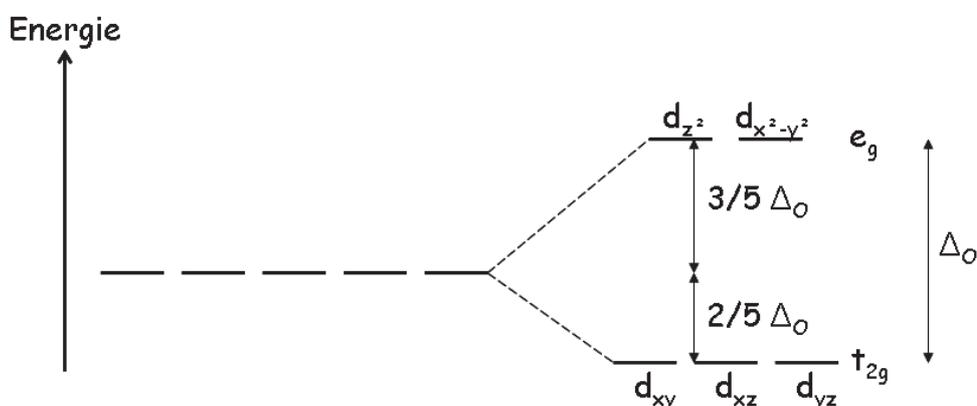


Figure 29 : Levée de dégénérescence dans un système octaédrique.

Placer un ion métallique dans le champ cristallin généré par un sel de ligands a un effet stabilisateur, c'est l'énergie de stabilisation du champ cristallin. En effet, lors de l'éclatement des orbitales d, certaines orbitales deviennent plus basses en énergie qu'avant la levée de dégénérescence, c'est-à-dire par rapport au champ sphérique dit barycentre.

En symétrie octaédrique, le niveau triplement dégénéré t_{2g} est stabilisé de $2/5\Delta_O$ par rapport au barycentre, alors que le niveau doublement dégénéré e_g est déstabilisé de $3/5\Delta_O$. Si des électrons occupent les orbitales du niveau t_{2g} , l'ion métallique sera donc plus stable et à l'inverse, si des électrons occupent les orbitales du niveau e_g , il perdra en stabilité.

Nous allons maintenant nous intéresser au cuivre et notamment à ses propriétés particulières. Le cuivre ($Z = 29$) a comme structure électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. L'ion cuivre (II) ($3d^9$) possède 9 électrons dans ses orbitales d. En géométrie octaédrique, ils sont répartis de la manière suivante :

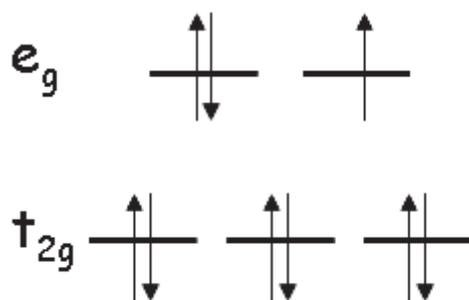


Figure 30 : Répartition des électrons d du Cu(II) (symétrie O_h).

Il est intéressant de noter que, fréquemment dans les complexes de métaux de transition en symétrie octaédrique, et plus particulièrement dans des complexes de Cu(II) hexacoordinés¹¹⁶, apparaît une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (l'axe z) : c'est l'effet Jahn-Teller¹¹⁷. Le théorème traite de la distorsion de géométrie qui a lieu dans certains cas pour des molécules non linéaires. Ainsi : « Aucune molécule non linéaire ne peut être stable dans un état électronique dégénéré ». Comme dit précédemment, l'ion Cu^{2+} possède 3 électrons dans le niveau e_g , dont un est non apparié. Les deux orbitales du niveau e_g étant dégénérées, l'électron célibataire peut se placer dans l'une des orbitales $d_{x^2-y^2}$ ou d_{z^2} indifféremment, ce qui conduit à l'existence d'un niveau fondamental dégénéré et qui est impossible d'après le théorème de Jahn-Teller. L'octaèdre doit donc subir une distorsion le long de l'axe z ce qui va lever la dégénérescence orbitale et abaisser l'énergie totale du complexe. Le théorème ne prédit pas la direction de la distorsion (élongation ou raccourcissement des distances métal-ligand le long de l'axe z) mais seulement l'existence d'une instabilité dans la géométrie.

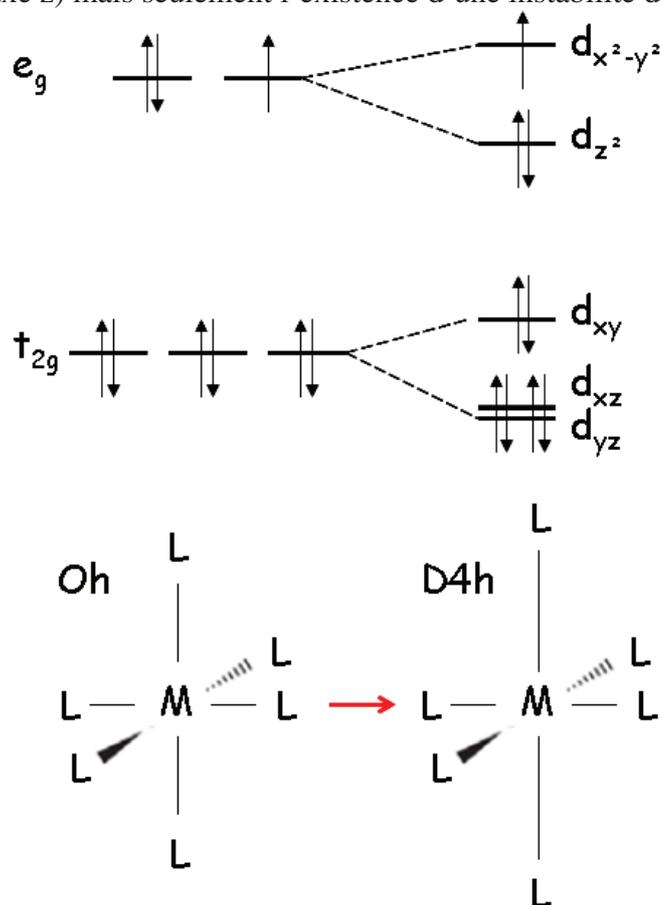


Figure 31 : Effet Jahn-Teller : élongation $O_h \rightarrow D_{4h}$ et levée de dégénérescence.

Par exemple, si l'orbitale d_{z^2} est remplie, la répulsion électrostatique métal-ligand le long de l'axe z sera plus forte le long de l'axe z . Il en résulte un éloignement des ligands selon z et l'orbitale d_{z^2} devenant plus stable énergétiquement verra la dégénérescence du niveau e_g levée. Sur la figure 31, cela se traduit par une distorsion tétragonale avec une élancement de la distance métal-ligand selon z .

L'effet Jahn-Teller peut être observé expérimentalement par RPE, via la lecture du tenseur \bar{g} .

IV. Conclusion

Ce chapitre introductif nous a permis de situer dans un cadre général nos travaux décrits par la suite.

Les concepts introduits du point de vue de la chimie de synthèse relèvent de la chimie supramoléculaire et de ses assemblages, dont les baguettes et grilles étudiées sont des exemples particuliers. D'un point de vue fonctionnel, nous avons doté ces assemblages de propriétés magnétiques en utilisant des centres métalliques paramagnétiques, Cu(II) et Mn(III). Cette approche situe notre domaine d'études dans le cadre du magnétisme moléculaire, dont les prérequis ont été rappelés : des propriétés magnétiques en général aux composantes de l'intégrale d'échange évaluées dans divers cadres théoriques. Enfin, l'outil principal d'étude expérimentale a été la spectroscopie de RPE, dont l'intérêt particulier pour ces études a été souligné. Des aspects plus techniques relatifs à la RPE et son utilisation dans le cadre de ce travail (outils de simulation numérique, protocole expérimental) sont abordés par la suite dans le texte ou en annexe.

Avant d'aborder 'le vif du sujet' dans les chapitres II et III, il convient de rappeler qu'à l'initiative de nos travaux était le constat du peu d'études de grilles paramagnétiques effectuées à l'aide de la RPE. Nous avons tenté de combler cet apparent vide, car conceptuellement, il nous semblait que l'intérêt plusieurs fois souligné de ces objets moléculaires en tant que potentiels acteurs en nanosciences, nécessitait une approche préalable de l'objet isolé que seule la RPE permettait pour ces nano-objets moléculaires paramagnétiques. Nous allons voir que la complexité de notre approche, qui n'était pas prévisible, nous a permis, en se révélant, de dégager des résultats d'intérêt autant pour le magnétisme moléculaire que pour les stratégies de mise en œuvre de ces objets en chimie supramoléculaire.

V. Références bibliographiques

- ¹ F. Wöhler, *Poggendorfs Ann. Physik*, **1828**, *12*, 253-256.
- ² R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 519-547.
- ³ A. Eschenmoser, *Quat. Rev.* **1970**, *24*, 366-415.
- ⁴ J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspective*, VCH, Weinheim, **1995**.
- ⁵ J.-M. Lehn, *Pure App. Chem.* **1978**, *50*, 871-892.
- ⁶ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- ⁷ B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889-2892.
- ⁸ E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985-2993.
- ⁹ P. Ehrlich, *Studies on Immunity*, Wiley, New York, **1906**.
- ¹⁰ A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267-330.
- ¹¹ S. Mann, *Nature*, **1993**, *365*, 499-505.
- ¹² F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1401-1404.
- ¹³ C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- ¹⁴ C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- ¹⁵ T. S. Moore, T. F. Winmill, *J. Chem. Soc., Trans.*, **1912**, *101*, 1635-1676.
- ¹⁶ J. F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154-1196; G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311-2327; D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229-2260; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126.
- ¹⁷ G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483-3537.
- ¹⁸ S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-908; S. Kui, J.-S. Huang, R. W. Sun, N. Zhu, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4663-4666.
- ¹⁹ C. Dagueuet, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 403-408.
- ²⁰ V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 26-34 ; H.-B. Yang, N. Das, F. Huang, A. M. Hawkrigde, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 100014-10015.
- ²¹ B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 1308-1310; B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1895-1901.
- ²² J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2005**, *12*, 1507-1510 ; D. J. Cardenas, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2656-2664.
- ²³ B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987-1990; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565-2569.
- ²⁴ G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842-1844.

-
- ²⁵ P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69-72.
- ²⁶ P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518 ; B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1707-1728.
- ²⁷ P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102-112.
- ²⁸ K. T. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741-768 ; K. T. Potts, K. A. Gheysen Raiford, M. Keshavarz-K, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2793-2807 ; E. C. Constable, R. Chotalia, D. A. Tocher, *Chem. Commun.* **1992**, 771-773 ; E. C. Constable, *Tetrahedron*, **1992**, *48*, 10013-10059 ; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1256-1258 ; E. C. Constable, R. Chotalia, *Chem. Commun.* **1992**, 64-67 ; K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruña, C. R. Arana, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4422-4435.
- ²⁹ B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, *93*, 1397-1400.
- ³⁰ J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- ³¹ J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- ³² R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1993**, *90*, 5394-5398.
- ³³ I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.
- ³⁴ I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2004**, 474-476.
- ³⁵ F. Arico, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C.-F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart, *Templates in Chemistry II*, Springer-Verlag : Berlin Heidelberg, **2005**.
- ³⁶ J.-P. Sauvage, *Supramolecular Polymer Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 347-359.
- ³⁷ P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2392-2395.
- ³⁸ M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4139-4142.
- ³⁹ O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3390-3393.
- ⁴⁰ A. Credi, V. Balzani, S. Campagna, G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 102-107.
- ⁴¹ M. J. Blanco, M. Consuelo Jiménez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *28*, 293-305.
- ⁴² M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644-3662.
- ⁴³ N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**, 2794-2800.
- ⁴⁴ A.W. Maverick, F. E. Klavetter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4129-4130.

-
- ⁴⁵ R. Köhler, B. Kirmse, R. Richter, J. Sieler, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 133-144.
- ⁴⁶ P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2284-2286.
- ⁴⁷ A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803-1808.
- ⁴⁸ P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4510-4517.
- ⁴⁹ A.-M. Stadler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4751-4770.
- ⁵⁰ L. N. Dawe, K. V. Shuvaev, L. K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2334-2359.
- ⁵¹ P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140-4148.
- ⁵² J. Ramírez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2007**, 237-239.
- ⁵³ B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956-10962.
- ⁵⁴ C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685-3688.
- ⁵⁵ C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 773-774.
- ⁵⁶ C. S. Campos-Fernández, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Bacsá, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12909-12923.
- ⁵⁷ E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Güttlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563-2566 ; A. R. Stefankiewicz, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2500-2503.
- ⁵⁸ J. Ramirez, A.-M. Stadler, L. BreLOT, J.-M. Lehn, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *64*, 8402-8410.
- ⁵⁹ C. S. Campos-Fernandez, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477-3479.
- ⁶⁰ U. Ziener, J.-M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 951-957.
- ⁶¹ M. U. Anwar, L. K. Thompson, L. N. Dawe, F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4576-4578.
- ⁶² Y. Lan, D. K. Kennepohl, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, G. B. Jameson, S. Brooker, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3772-3784.
- ⁶³ M. Ruben, J.-M. Lehn, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2003**, 1338-1339.
- ⁶⁴ A. Petitjean, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 1168-1169.
- ⁶⁵ J. R. Price, Y. Lan, G. B. Jameson, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2006**, 1491-1494.
- ⁶⁶ W. Bietsch, A. Mirea, T. Kamleiter, M. Weiss, U. S. Schubert, C. H. Weidl, C. Eschbauer, I. Ovchinnikov, N. Domracheva, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1957-1968.

-
- ⁶⁷ A Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems* (Berlin : Springer-Verlag), **1990**.
- ⁶⁸ K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. C. Jeffery, L. H. Rees, N. M. Harden, J. A. McCleverty, M. D. Ward, D. Gatteschi, F. Totti, F. E. Mabbs, E. J. L. McInnes, P. C. Riedi, G. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 339-348.
- ⁶⁹ V. Z. Polinger, L. F. Chibotaru, I. B. Bersuker, *Mol. Phys.* **1984**, 52, 1271-1289.
- ⁷⁰ F. Mohri, K. Yoshizawa, T. Yambe, T. Ishida, T. Nogami, *Mol. Eng.* **1999**, 8, 357-373.
- ⁷¹ P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann: *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884-4899.
- ⁷² H. W. Richardson, W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 835-839.
- ⁷³ P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, M. Lengen, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 888-894.
- ⁷⁴ J. Klingele (Hausmann), A. I. Prihod'ko, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2007**, 2003-2013.
- ⁷⁵ H. Zhang, D. Fu, F. Ji, G. Wang, K. Yu, T. Yao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3799-3805.
- ⁷⁶ J. C. Jeffery, P. L. Jones, K. L. V. Mann, E. Psillakis, J. A. McCleverty, M. D. Ward, C. M. White, *Chem. Commun.* **1997**, 175-176.
- ⁷⁷ D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155-1196.
- ⁷⁸ V. C. M. Smith, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 2733-2734.
- ⁷⁹ V. P. Hanot, T. D. Robert, J. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4275-4281.
- ⁸⁰ D. J. Hutchinson, L. R. Hanton, S. C. Moratti, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5923-5934.
- ⁸¹ A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, G. Vaughan, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, 13, 59-68.
- ⁸² V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3348-3391.
- ⁸³ J.-L. Schmitt, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 3417-3426.
- ⁸⁴ M. Barboiu, M. Ruben, G. Blasen, N. Kyritsakas, E. Chacko, M. Dutta, K. O. Radekovich, K. Lenton, D. J. R. Brook, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 784-792.
- ⁸⁵ A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, R. Graff, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4503-4522.
- ⁸⁶ O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993** ; J. S. Miller & A. J. Epstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, 33, 385-415 ; P. M. Lahti, éd., *Magnetic properties of organic materials*, Marcel Dekker (Pub.), New York, **1999** ; J. S. Miller & M. Drillon, éd., *Magnetism: molecules to materials*, vols. I-V, Wiley-VCH, Weinheim, **2001-2005**.
- ⁸⁷ T.I. Quickenden, R. C. Marshall, *J. Chem. Ed.* **1972**, 49, 114-116.
- ⁸⁸ A. Michel, *Magnétisme Généralités*, Masson et Cie Editeurs, **1966**.
- ⁸⁹ P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, 19, 5 ; **1912**, 25, 289 ; **1913**, 29, 218 ; R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1977**, E128.

-
- ⁹⁰ J. H. Van Vleck, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Chap XII, Oxford Univ. Press, London and New York, **1932**.
- ⁹¹ R. Carlin, *Magneto-Chemistry*, Springer Verlag: New York, **1986**.
- ⁹² F. Palacio, "Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices", NATO ASI Series, Kluwer : Dordrecht, **1995**, 29.
- ⁹³ W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1928**, *49*, 619-636.
- ⁹⁴ B. C. Guha, *Proc. R. Soc. A*, **1951**, *206*, 353-373.
- ⁹⁵ B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. A*, **1952**, *214*, 451-465.
- ⁹⁶ K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48-51.
- ⁹⁷ S. Roy, T. N. Mandal, A. K. Barik, S. Pal, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Tercero, S. K. Kar, *Dalton Trans.* **2007**, 1229-1234.
- ⁹⁸ O. Kahn, "Molecular Magnetism". VCH, New York, **1993**.
- ⁹⁹ O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 268-281.
- ¹⁰⁰ O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834-850.
- ¹⁰¹ J. M. Mouesca, *J. Phys. Chem.* **2000**, *113*, 10505-10511.
- ¹⁰² L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737-5743.
- ¹⁰³ S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-55.
- ¹⁰⁴ L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 761-764.
- ¹⁰⁵ J. Yoon, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8076-8086.
- ¹⁰⁶ A. Bencini, D. Gatteschi "EPR of Exchange Coupled Systems". Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- ¹⁰⁷ E. Garibba, G. Micera, *J. Chem. Ed.* **2006**, *83*, 1229-1232.
- ¹⁰⁸ J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Chapman and Hall: New York, **1986**.
- ¹⁰⁹ B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143-207.
- ¹¹⁰ B. J. Hathaway, *J. Struct. Bonding*, **1984**, *57*, 55-118.
- ¹¹¹ I. Bertini, G. Canti, R. Grassi, A. Scozzafava, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2198-2200.
- ¹¹² P. J. Benites, D. S. Rawat, J. M. Zaleski, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7208-7217.
- ¹¹³ D. M. Doolry, J. Rawlings, J. H. Dawson, P. J. Stephens, L.-E. Andreasson, B. G. Malmstrom, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5038-5046.
- ¹¹⁴ S. J. Brown, X. Tao, D. W. Stephan, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 3377-3384.
- ¹¹⁵ J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 208-215.
- ¹¹⁶ R. Janes, E. A. Moore, *Metal ligand bonding*, Royal Society of Chemistry:Cambridge, **2004**.
- ¹¹⁷ H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. A*, **1937**, *161*, 220-235.

Chapitre II :
Etude des baguettes et grilles
de triazine et pyrimidine

Chapitre II : Etude des baguettes et grilles de triazine et pyrimidine

Un des points clé du travail expérimental réalisé au cours de cette thèse a été la mise au point d'un protocole d'élaboration de ces auto-assemblages en solution en vue d'assurer la reproductibilité des études de leurs propriétés magnétiques menées par RPE. La partie I décrit le cheminement effectué pour aboutir au protocole d'étude final. La partie II illustre ce protocole avec les résultats obtenus sur les baguettes dinucléaires et dans la partie III nous présentons les résultats de l'étude qui porte sur les grilles tétranucléaires.

I. Mise au point du protocole d'étude

I.1. Présentation des ligands

Le contrôle de l'auto-assemblage de complexes de type grille peut être ajusté par le choix approprié des sous-unités le constituant. L'emploi de ligands possédant une structure bien définie et prédictible est donc un facteur crucial. La conception de brins moléculaires d'unités pyridine (py) directement connectées à une pyrimidine (pym) est d'un intérêt tout particulier de par sa relation avec les processus biologiques de repliement dans les protéines, mais aussi car ils permettent la génération de géométries bien définies afin de réaliser des matériaux fonctionnels. Les anneaux hétérocycliques py-pym interconnectés constituent des codons hélicoïdaux très particuliers, utilisés pour la génération de structures de type hélice^{1,2,3}. Par analogie, le groupement hydrazone (hyz) est un groupement isomorphe de l'unité pyridine en raison de la présence de son azote. C'est dans ce cadre que de nouveaux brins moléculaires alternant des unités py et hyz, avec comme unité centrale une pyrimidine, ont été synthétisés. En plus de leurs propriétés structurales intrinsèques leur permettant d'engager plusieurs liaisons de coordination avec un ion métallique, ces brins présentent des propriétés fonctionnelles dynamiques comme des mouvements d'extension/contraction résultant de l'interconversion réversible entre les états hélicoïdaux et linéaires déclenchés par la liaison avec un ion métallique⁴.

La synthèse de ces ligands py-hyz a été réalisée par Schmitt et *al.*⁵ à l'Institut de Sciences et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS) de Strasbourg. Elle fait intervenir une réaction de condensation entre le précurseur hydrazine et un aldéhyde, décrit par les réactions suivantes.

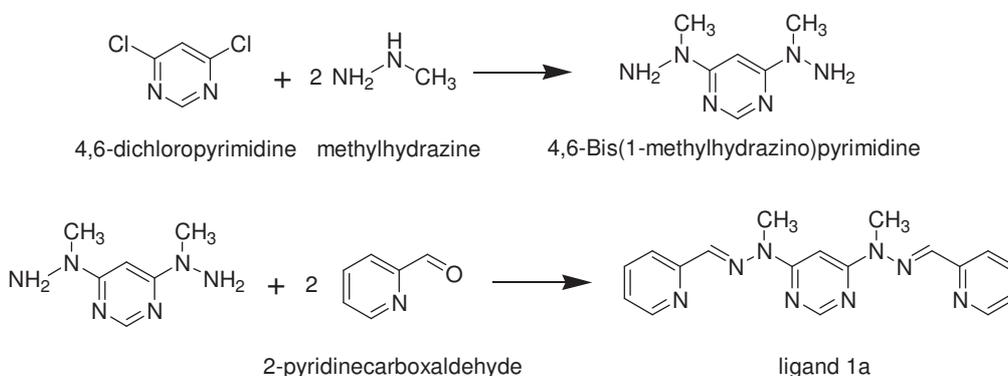


Figure 1 : Schéma réactionnel de la synthèse du ligand 1a décrite par Schmitt et *al.*

Le produit final de cette réaction est la 2-pyridinecarboxaldehyde(2-pyrimidine-4,6-diyl)bis(1-méthylhydrazone), que nous appellerons par la suite plus communément la pyrimidine bishydrazone.

L'emploi de ligands contenant deux sous-unités de type terpyridine (tpy) portées par une pyrimidine centrale est bien connu dans la littérature pour générer des grilles tétranucléaires $[2 \times 2]^6$. En effet, ces ligands bis-tridentates, de par le nombre de sites de coordination potentiels qu'ils possèdent et leur disposition, s'avèrent idéaux pour générer une géométrie octaédrique autour du centre métallique qu'ils vont lier (fig. 2).

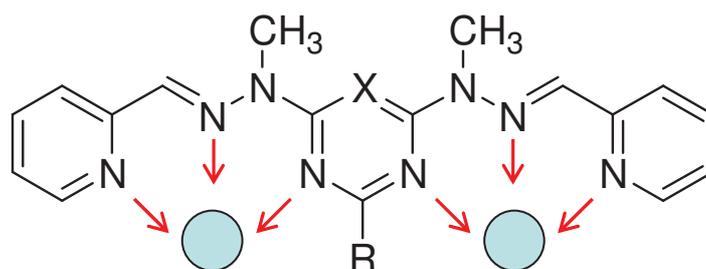


Figure 2 : Représentation du ligand 1a et de ses sites de coordination.

Plus récemment, un ligand analogue possédant une triazine pour unité centrale a été synthétisé au laboratoire ISIS par Ramirez et *al.*⁷ Ce ligand bis-tridentate possède la même géométrie que le ligand pyrimidine bishydrazone mais présente un site de coordination supplémentaire apporté par l'azote de la triazine. Les changements conformationnels dont est capable le ligand rendent possible sa coordination à un ou deux centres métalliques, générant ainsi deux espèces distinctes que sont respectivement la pince mononucléaire et la grille tétranucléaire (fig. 3).

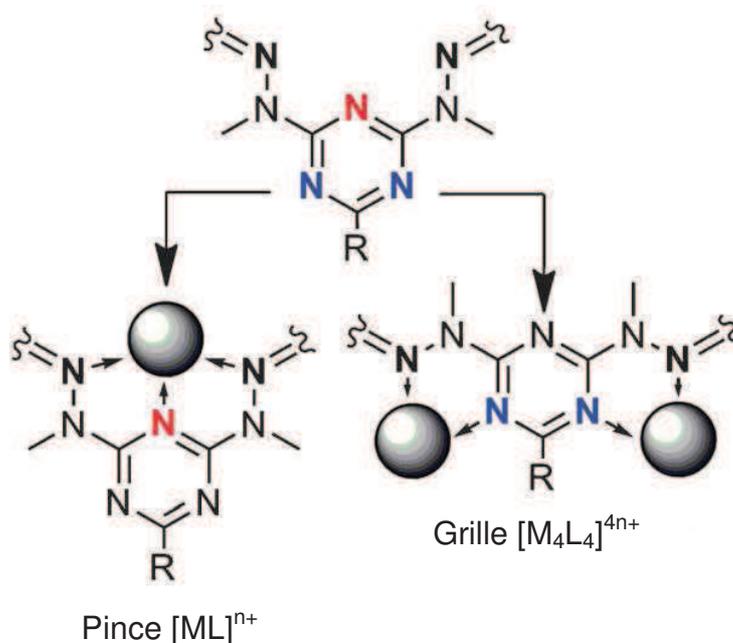
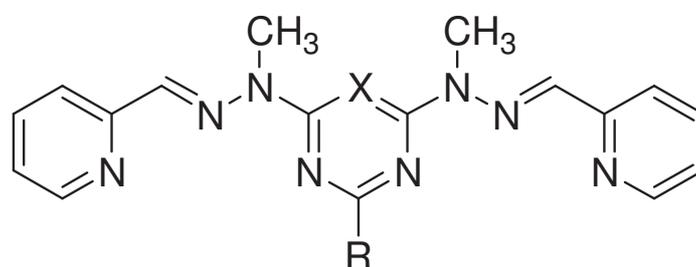


Figure 3 : Dualité de coordination du ligand triazine générant l'espèce de type pince (gauche) et l'espèce de type grille (droite).

Comme nous l'avons vu, le choix de l'ion métallique est lui aussi important car il va intervenir sur l'élaboration de l'édifice supramoléculaire. Nous allons décrire brièvement les caractéristiques du métal que nous avons utilisé au cours de ce travail de thèse : le cuivre.

Le cuivre peut avoir différents degrés d'oxydation : Cu^0 , Cu^I , Cu^{II} , Cu^{III} et Cu^{IV} . Cependant, lors de son utilisation dans la conception de grilles supramoléculaires, c'est au degré d'oxydation +II qu'on l'utilisera, avec un état de spin doublet $S = 1/2$. Au degré d'oxydation II, la géométrie de l'environnement du cuivre peut être trigonale, tétraédrique distordue, plan carrée, bipyramidale à base triangulaire, pyramidale à base carrée ou encore octaédrique. Ce sont les ligands qui par construction vont imposer la géométrie autour de l'ion métallique.

Ce chapitre porte sur l'étude de nouvelles grilles supramoléculaires tétranucléaires de cuivre ainsi que sur leurs éléments précurseurs à deux centres (baguettes), réalisées à partir de cette famille de ligands bishydrazone (fig. 4) que nous venons de décrire. On s'attachera à caractériser de manière détaillée les propriétés magnétiques des grilles et baguettes obtenues. L'accent sera mis sur la compréhension des mécanismes de couplage magnétique mis en jeu au sein de ces objets, en étudiant des familles de ligands autorisant une analyse comparative la plus fine possible : identité chimique et topologie de complexation. Alors que les propriétés magnétiques de grilles supramoléculaires ont souvent été considérées à l'état solide, peu d'études ont porté sur les solutions diluées. La connaissance des propriétés des objets à l'état isolé est importante, car les propriétés magnétiques de l'état solide sont souvent attribuables aux interactions entre les objets, plutôt qu'aux objets eux-mêmes. De plus, les grilles sont formées à partir des baguettes à deux centres, dont il est important d'analyser comparativement les propriétés à celles des grilles. Enfin, comme souligné ci-après, l'utilisation potentielle de ces nano-objets magnétiques suppose un passage en solution pour un éventuel dépôt physique ou chimique. Il est important d'évaluer la pérennité des propriétés physiques entre une phase condensée et l'architecture moléculaire en solution.



1a : X = CH, R = H

1b : X = N, R = Ph

2a : X = CH, R = Ph

2b : X = N, R = H

Figure 4 : Formule topologique des ligands bishydrazone utilisés.

L'écriture usuelle de ces composés que nous adopterons sera la suivante :

pyrimidine bishydrazone (1a) ou Pym-H

phenyl-triazine bishydrazone (1b) ou Trz-Ph

phenyl-pyrimidine bishydrazone (2a) ou Pym-Ph

triazine bishydrazone (2b) ou Trz-H

La mise en place d'un protocole d'étude permettant d'obtenir de manière reproductible et contrôlée les édifices de type grilles et baguettes en solution ne fut pas une chose aisée et a

fait l'objet de plusieurs mois d'études. Ce protocole est crucial dans l'étude d'auto-assemblages supramoléculaires, car il impératif de connaître la nature exacte des espèces présentes en solution et la reproductibilité de ces expériences. En effet, un des intérêts majeur de ce travail réside dans l'étude des potentialités de ces édifices pour des applications dans les nanotechnologies et le stockage de l'information. Ce qui sous-entend un accès direct aux entités et un bon contrôle de leurs propriétés. Je vais présenter une série d'expériences que nous avons réalisées au début de ma thèse, mettant en œuvre des modes opératoires différents, afin d'atteindre le contrôle de la nature des espèces en solution. Ces expériences ont visé à établir un protocole permettant d'étudier ces édifices en solution en vue de déterminer dans quelle mesure les propriétés obtenues à l'état solide peuvent être transposées aux espèces en solution. Ce chapitre traitera donc de l'étude des échantillons en solution, préparés de différentes manières.

Les études préliminaires, menées par le Dr. Nathalie Parizel au laboratoire, ont été réalisées avec des poudres polycristallines obtenues d'après le protocole déterminé au paragraphe I.3.3 de ce chapitre. Des mesures RPE ont permis d'estimer les comportements magnétiques en traçant le produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température. Pour l'ensemble des poudres étudiées, la tendance observée était semblable, avec deux contributions antagonistes ferromagnétique/antiferromagnétique avec une courbure positive en-dessous de 50 K et une courbure négative au-dessus de cette température. L'hypothèse alors avancée attribuait la composante ferromagnétique au couplage magnétique intramoléculaire et la composante antiferromagnétique (à basse température) à un couplage intermoléculaire entre les grilles. Comme tous ces résultats étaient similaires, il était impossible d'attribuer clairement l'origine de ces deux comportements. L'idée est venue alors d'élaborer des solutions, d'une part à partir de ces poudres polycristallines de grilles, et d'autre part en synthétisant directement les objets à deux et/ou quatre centres métalliques avec le sel de cuivre et le ligand dans l'acétonitrile, afin de s'affranchir des interactions intermoléculaires et d'étudier uniquement les édifices supramoléculaires à l'état isolé. C'est ce que nous avons réalisé dans un premier temps lors du démarrage de ce travail de thèse.

I.2. Mise au point d'un protocole assurant la reproductibilité des résultats des études

Pour éviter les interactions intermoléculaires, il est préférable de travailler en milieu dilué, typiquement en dessous de 10^{-4} M. Les premières études, en formant directement le complexe en solution, ont très rapidement montré que le facteur concentration était un paramètre important car les propriétés magnétiques étudiées par RPE étaient peu reproductibles. Nous avons alors utilisé la spectroscopie UV-Visible comme outil complémentaire pour étudier la formation des grilles et des baguettes en solution. Nous présentons ici une série de résultats préliminaires sur les grilles Pym-Ph et Trz-Ph.

I.2.1. Grille de Pym-Ph

Nous avons cherché à déterminer l'influence de la concentration initiale lors de la formation des espèces de type grilles.

I.2.1.a. Première méthode : Solutions non équimolaires

Cette méthode consiste en la préparation d'une solution de grille et de baguette de Pym-Ph de concentration 10^{-5} M en partant de solutions de sel de cuivre et de ligand à des concentrations différentes. On prépare une solution mère de sel de cuivre à 10^{-3} M et une solution de ligand à 10^{-4} M. Pour la préparation de la baguette, on ajoute un équivalent de ligand et deux

équivalents de cuivre et pour la grille un équivalent de chaque. Les spectres d'absorption optique dans le domaine UV-visible du ligand seul, de la grille de Pym-Ph et de la baguette sont présentés sur la figure 5.

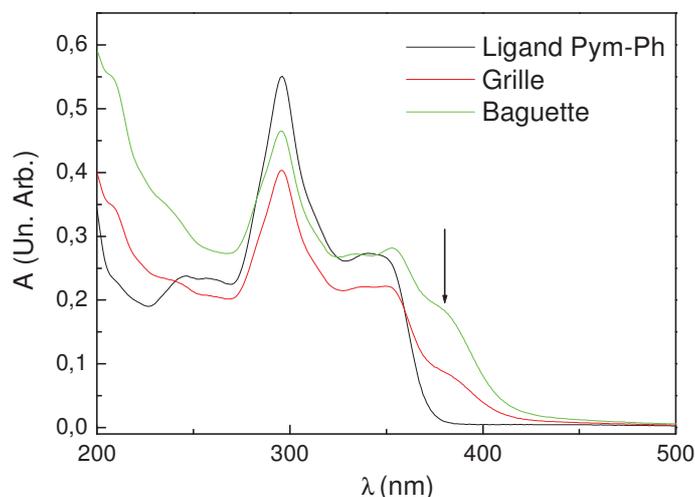


Figure 5 : Spectres d'absorption optique UV-visible du ligand de Pym-Ph seul, d'une solution de grille et d'une solution de baguette à 10^{-5} M dans l'acétonitrile à température ambiante.

On constate une légère différence entre le spectre du ligand et les solutions de grille et baguette. La bande d'absorption principale à 296 nm ne bouge pas, mais on note l'apparition d'un épaulement à 380 nm. Nous attribuons l'apparition de cet épaulement à la formation d'une nouvelle espèce, vraisemblablement la grille et/ou la baguette. Néanmoins, à l'intensité près, il n'y a aucune différence entre le spectre de la grille et celui de la baguette. Il n'est donc pas possible de déterminer la nature de l'espèce formée en solution. Nous avons ensuite préparé à partir des mêmes solutions mères des solutions de concentration 10^{-6} M de grille et de baguette. Les spectres UV-Visible sont représentés sur la figure 6.

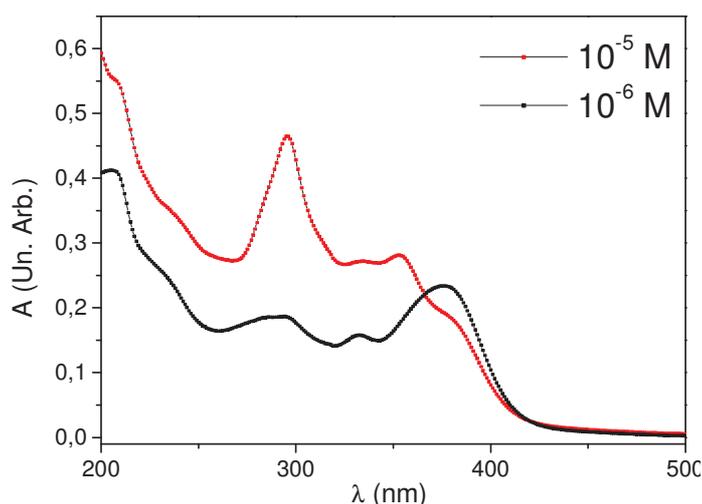


Figure 6 : Spectres d'absorption optique UV-Visible de solutions de grille de Pym-Ph de concentration 10^{-5} et 10^{-6} M dans l'acétonitrile à température ambiante.

On constate un changement radical dans l'allure du spectre UV-visible. La bande principale à 295 nm est diminuée de plus de la moitié et l'épaulement à 376 nm devient majoritaire. Il est clair que l'espèce majoritaire présente en solution n'est pas la même et que la dilution a un effet sur la nature des espèces présentes en solution.

Nous avons aussi préparé une solution de grille de Pym-Ph de concentration initiale 10^{-4} M. Le spectre est présenté dans la figure 7.

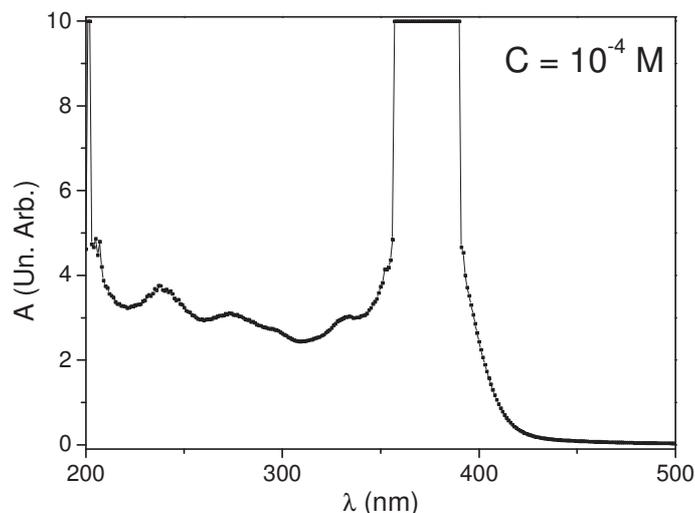


Figure 7 : Spectre d'absorption optique UV-Visible d'un échantillon de grille de Pym-Ph à 10^{-4} M dans l'acétonitrile à température ambiante.

Il est difficile de comparer le spectre par rapport aux deux autres concentrations car le signal sature complètement. Néanmoins, on peut conclure de cette étude que la méthode de préparation des grilles et des baguettes en solution dépend forcément des concentrations de départ et de la dilution. Parallèlement à ces expériences de spectroscopie dans le visible, nous avons étudié par RPE cet échantillon de grille de Pym-Ph à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans CH_3CN . Les spectres RPE seront décrits plus en détail dans le chapitre suivant. Nous représentons ici le produit par la température de la susceptibilité magnétique obtenue par intégration du signal de RPE en fonction de la température (fig. 8). L'ajustement est fait à l'aide du modèle à 4 spins décrit dans le chapitre 1 et donne une constante de couplage ferromagnétique $J_F/k_B = 130$ K. Néanmoins, l'ajustement ne rend pas compte des points en température inférieurs à 10 K, et le domaine de température est restreint à 60 K en raison de difficultés d'ordre expérimental.

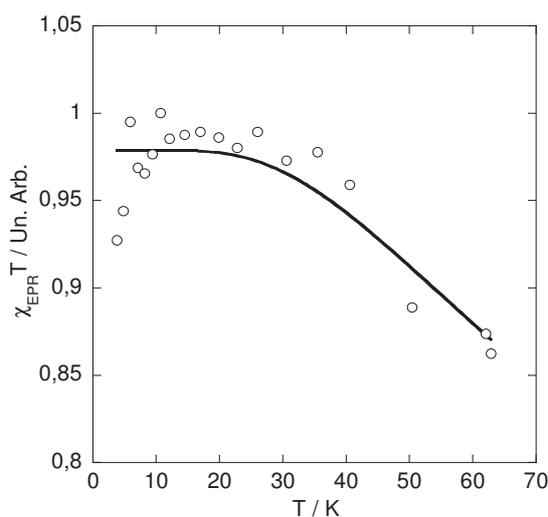


Figure 8 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour une solution de grille de Pym-Ph à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile.

I.2.1.b. Seconde méthode : Ajouts de petits volumes

Nous avons choisi une méthode qui consiste à ajouter des petits volumes successifs d'une solution concentrée $4,5 \cdot 10^{-3}$ M de Cu^{2+} à une solution de ligand de concentration $1,5 \cdot 10^{-5}$ M. Dans ces conditions, même après un ajout de 5 équivalents, le volume ajouté reste négligeable par rapport au volume initial du ligand. Ce mode opératoire permet de suivre plus facilement l'évolution des spectres UV-Visible et minimise le facteur de dilution du ligand qui est de 1. Nous avons travaillé avec une solution initiale de 3 mL de ligand à laquelle nous ajoutons successivement des équivalents de sel de cuivre, par pas de 0,2 équivalents jusqu'à ce que le spectre n'évolue plus. On peut par ce biais tracer l'absorbance en fonction du rapport Cu/L pour différentes longueurs d'ondes et relever les points d'inflexion, traduisant l'existence d'équilibres et le nombre d'espèces que l'on forme. Pour la solution de Pym-Ph, l'évolution du spectre en fonction du rapport Cu/L jusqu'à 5 équivalents de Cu^{2+} ajouté est représentée sur la figure 9. Au-delà le spectre n'évolue plus.

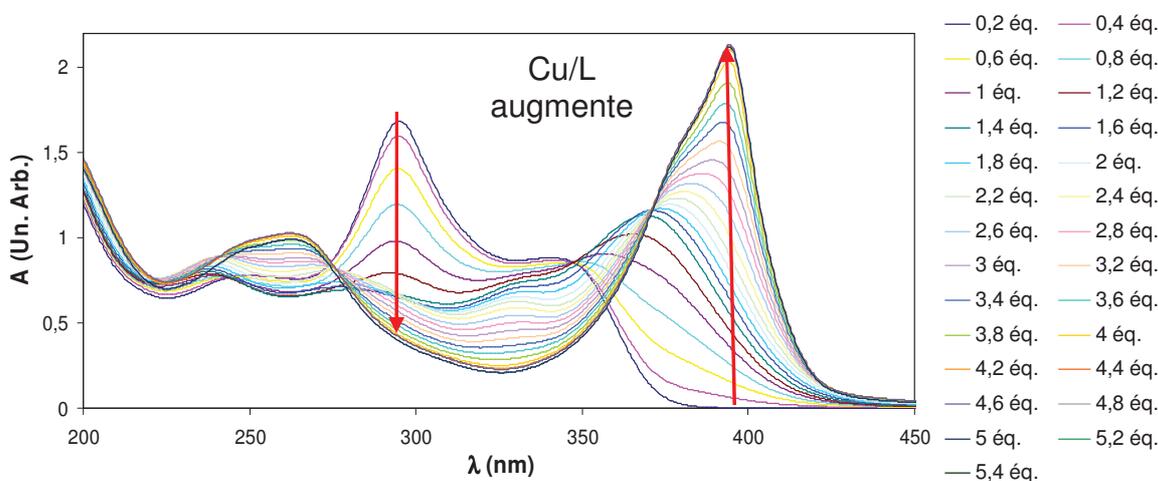


Figure 9 : Evolution du spectre UV-Vis d'une solution de ligand Pym-Ph à $1,5 \cdot 10^{-5}$ M par ajouts successifs d'équivalents de Cu^{2+} dans l'acétonitrile à température ambiante.

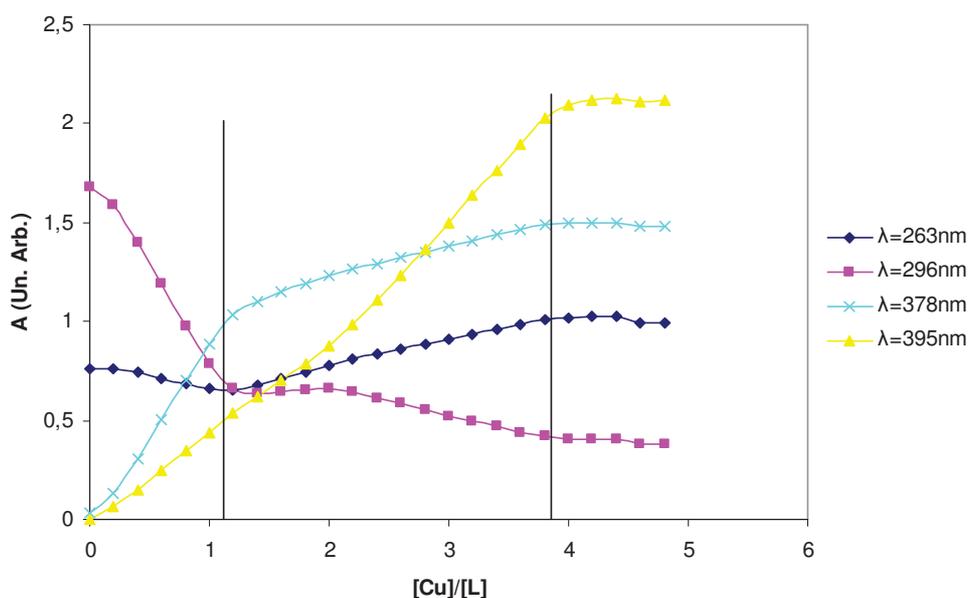


Figure 10 : Evolution de l'absorbance de la solution de Pym-Ph en fonction de l'ajout d'ions Cu^{2+} .

La courbe de l'absorbance en fonction du rapport Cu/L (fig. 10) présente deux points d'inflexion, que l'on attribue à l'espèce de type grille aux alentours de Cu/L = 1 et à la baguette aux alentours de Cu/L = 4. Il semblerait donc qu'à une concentration initiale de ligand de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M, il faille déplacer fortement l'équilibre pour obtenir la baguette, en ajoutant plusieurs équivalents de sel de cuivre. Ces résultats indiquent la formation de la grille pour un rapport Cu/L = 1, mais les concentrations étant très faibles, les équilibres peuvent se déplacer vers la formation d'espèces mononucléaires ou dinucléaires.

1.2.1.c. Troisième méthode : Solutions équimolaires et équivolumiques

Nous avons préparé une solution de grille de Pym-Ph à $5 \cdot 10^{-4}$ M, partant d'un mélange équimolaire et équivolumique d'une solution de ligand à 10^{-3} M et d'une solution de sel de cuivre à 10^{-3} M. Cette solution a ensuite été analysée en spectroscopie UV-vis. et en RPE. On note sur le spectre optique (fig. 11) des similitudes avec les spectres obtenus en titration pour des rapports Cu/L > 4, donc ressemblant davantage à une espèce de type baguette qu'à une grille. On relève notamment les bandes d'absorption à 247 nm, 265 nm et 396 nm. De plus, le produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température (fig. 12) obtenu à partir des spectres en température en RPE indique un comportement antiferromagnétique de la solution, ce qui est antagoniste au couplage ferromagnétique obtenu sur une solution de même concentration, préparée d'après la première méthode. Selon que l'on considère une espèce à 2 spins ou à 4 spins pour les ajustements, on obtient une constante de couplage magnétique $J_{AF}/k_B = -35,6 \pm 2,8$ K ou $J_{AF}/k_B = -27,2 \pm 3,4$ K, respectivement. Il est donc envisageable que nous n'ayons pas formé la grille tétranucléaire mais plutôt la baguette dinucléaire. Néanmoins, la solution ayant été préparée avec des quantités équimolaires, la formation de la baguette n'était pas favorisée. Car d'après le spectre d'absorption, le point d'inflexion se situe bien au-delà du rapport Cu/L = 2. Une autre possibilité serait donc une dissociation partielle de la grille, ce qui tendrait aussi à expliquer l'importante contribution paramagnétique relevée sur la courbe de $\chi T = f(T)$.

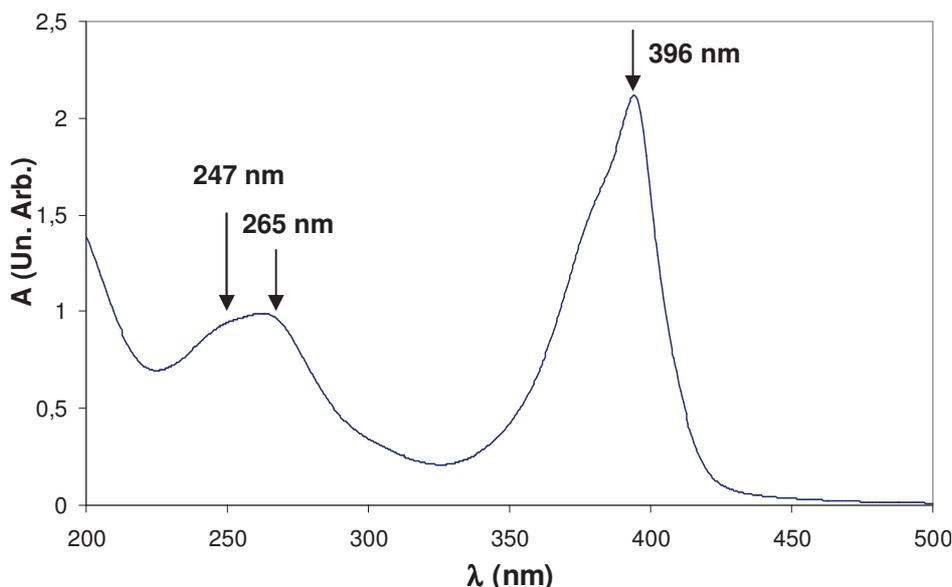


Figure 11 : Spectre UV-Visible de la solution de grille de Pym-Ph à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile à température ambiante.

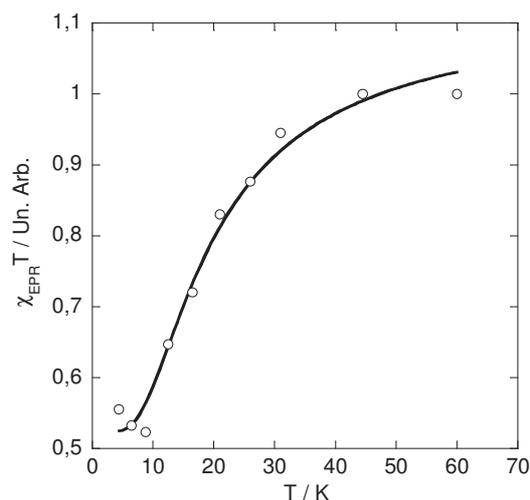


Figure 12 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour la 'grille' de Pym-Ph à 5.10^{-4} M dans l'acétonitrile.

Comme les résultats obtenus en préparant les échantillons de cette manière n'étaient pas reproductibles, nous avons envisagé un autre protocole. La concentration jouant un rôle critique pour la formation de ces édifices supramoléculaires, nous avons réalisé des essais en partant du mode opératoire décrit pour la méthode 2, mais en travaillant à des concentrations plus élevées (de l'ordre de 30 fois). Pour cela, nous avons préparé 5 mL d'une solution de grille de concentration 10^{-4} M à partir d'une solution de ligand dans l'acétonitrile à 5.10^{-4} M, que nous avons traité avec un équivalent d'une solution de concentration $1,5.10^{-1}$ M de triflate de cuivre. Ayant suivi le même protocole de préparation de l'échantillon, avec comme seule différence la concentration, nous nous attendions à observer la même réponse en spectroscopie visible, à un facteur multiplicatif près. Or, d'après la figure 13, on voit très clairement qu'il n'y a pas concordance entre les deux spectres obtenus. A noter qu'aucun facteur correctif tenant compte du facteur de dilution n'a pas été apporté.

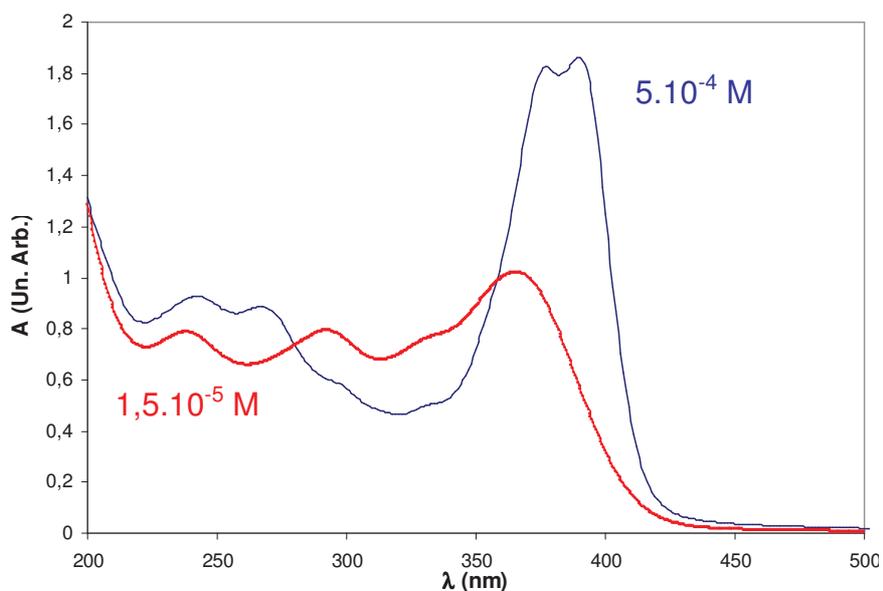


Figure 13 : Spectres UV-Visible de la grille de Pym-Ph à 5.10^{-4} M (bleu) et $1,5.10^{-5}$ M (rouge) dans l'acétonitrile à température ambiante.

La bande d'absorption à 367 nm s'est déplacée à 375 nm et il y a apparition d'une bande d'absorption supplémentaire à 389 nm. Ces spectres ne correspondent pas aux mêmes espèces en solution. Cette même solution a été analysée par RPE et les résultats (fig. 14) sont eux aussi différents, ce qui corrobore l'idée que les deux préparations ont conduit à deux produits ou mélanges différents.

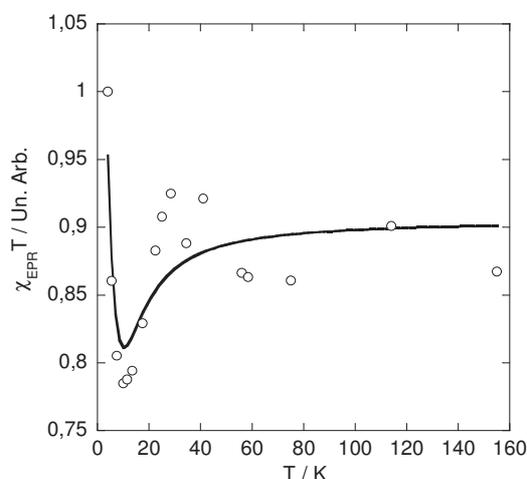


Figure 14 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour la grille de Pym-Ph à $5 \cdot 10^{-4}$ M dans l'acétonitrile.

Il faut cependant noter que le comportement magnétique ne peut s'expliquer qu'en considérant la somme de deux interactions antagonistes (ferro- et antiferromagnétisme), tout en ajoutant une grande constante de Curie (à hauteur de 80 %). Il s'agit donc à nouveau d'une solution présentant plus d'une espèce en son sein. Cette gamme de concentrations s'avérant peu probante pour l'obtention systématique des grilles tétranucléaires en solution, nous avons décidé d'étudier une gamme de solutions plus concentrées.

1.2.1.d. Quatrième méthode : Mélange des réactifs à l'état solide

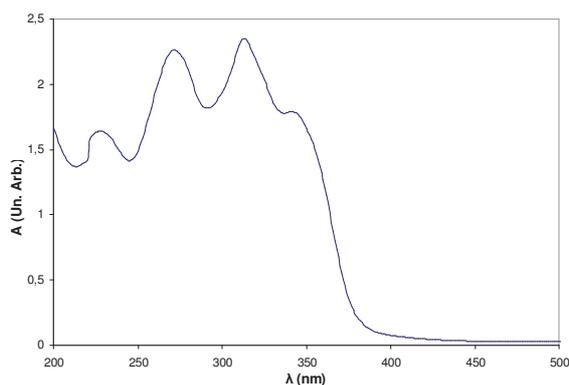


Figure 15 : Spectre UV-Visible de la grille de Pym-Ph à 10^{-4} M dans l'acétonitrile à température ambiante.

Nous avons préparé une solution de grille de Pym-Ph à 10^{-3} M, en partant d'un mélange équimolaire du ligand et du sel de cuivre, directement mis en présence à l'état solide et mis en solution dans l'acétonitrile conjointement. Ainsi, on mélange la masse de ligand à celle de sel de cuivre et on réalise une solution unique qui correspond directement à la grille. Cette solution a ensuite été diluée 10 fois et des analyses de spectroscopie visible et de RPE ont été réalisées. Le spectre UV-visible (fig. 15) présente une allure différente des précédents et ne

constitue donc pas une base de référence pour établir la nature des espèces présentes dans la solution.

Les mesures de la dépendance en température du signal de RPE ont permis d'extraire le comportement magnétique présenté en figure 16.

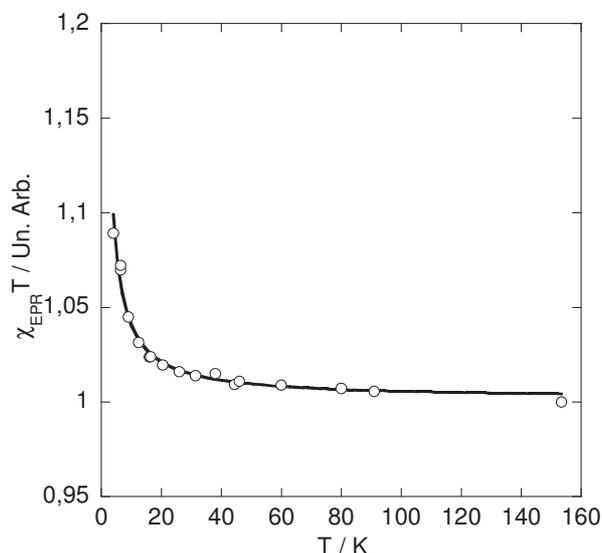


Figure 16 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température de la grille de Pym-Ph à 10^{-4} M dans l'acétonitrile.

L'échantillon présente un comportement ferromagnétique et l'interaction d'échange magnétique a été simulée avec le modèle à 4 spins. L'ajustement donne une constante de couplage $J_F/k_B = 0.77 \pm 0.03$ K qui correspond à une contribution ferromagnétique très faible. A ce stade de l'étude, on peut se poser les questions suivantes : a-t-on bien formé la grille tétranucléaire ? La concentration de travail est-elle adaptée à l'auto-assemblage de ces entités en solution ? Il apparaît clairement que les modes opératoires que nous avons utilisés n'ont pas permis d'obtenir de manière sûre et reproductible les objets de type grille tétranucléaire. En résumé, le tableau suivant présente l'ensemble des résultats préliminaires obtenus sur la grille de Pym-Ph dans l'acétonitrile.

Méthode	Comportement observé
Solution non équimolaire	Non reproductibilité des résultats Différences spectrales selon la concentration Couplage ferromagnétique important
Ajout de petits volumes	Deux points d'inflexion observés, donc obtention des espèces de type grille et baguette possible Somme de deux contributions ferro- et antiferromagnétique
Solution équimolaire et équivolumique	Spectre visible ressemblant davantage à une baguette qu'à une grille Couplage antiferromagnétique
Mélange des réactifs à l'état solide	Spectre visible à nouveau différent Couplage ferromagnétique non significatif

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats des différentes méthodes pour la grille de Pym-Ph dans l'acétonitrile.

Nous allons maintenant présenter une série d'expériences utilisant les mêmes méthodes mais réalisées à partir du ligand de Trz-Ph. En effet, on ne peut exclure la possibilité que le ligand Pym-Ph ne permette l'obtention systématique de ces édifices en solution et on ne peut donc exclure ces méthodes à la lumière de ces seuls résultats. Aussi, avons-nous réalisé des tests similaires sur le ligand de Trz-Ph.

I.2.2. Grille de Trz-Ph

Nous avons tout d'abord employé les méthodes 2 et 3 que nous venons de définir, puis nous avons employé une 5^{ème} méthode, partant cette fois-ci de poudres polycristallines.

I.2.2.a. Seconde méthode : Ajouts de petits volumes

La seconde méthode, décrite dans la partie précédente (ajout d'un volume de solution de l'ion Cu^{2+} négligeable par rapport au volume initial du ligand), est mise en œuvre. A une solution initiale de 3 mL de ligand de concentration $1,5 \cdot 10^{-5}$ M, nous ajoutons successivement des équivalents de sel de cuivre, par pas de 0,2 équivalents jusqu'à ce que le spectre n'évolue plus. La concentration du sel de cuivre utilisé est de $4,5 \cdot 10^{-3}$ M. Pour la solution de Trz-Ph, l'évolution du spectre en fonction du rapport Cu/L jusqu'à 5 équivalents de Cu^{2+} ajouté est représentée sur la figure 17. Au-delà, le spectre n'évolue plus.

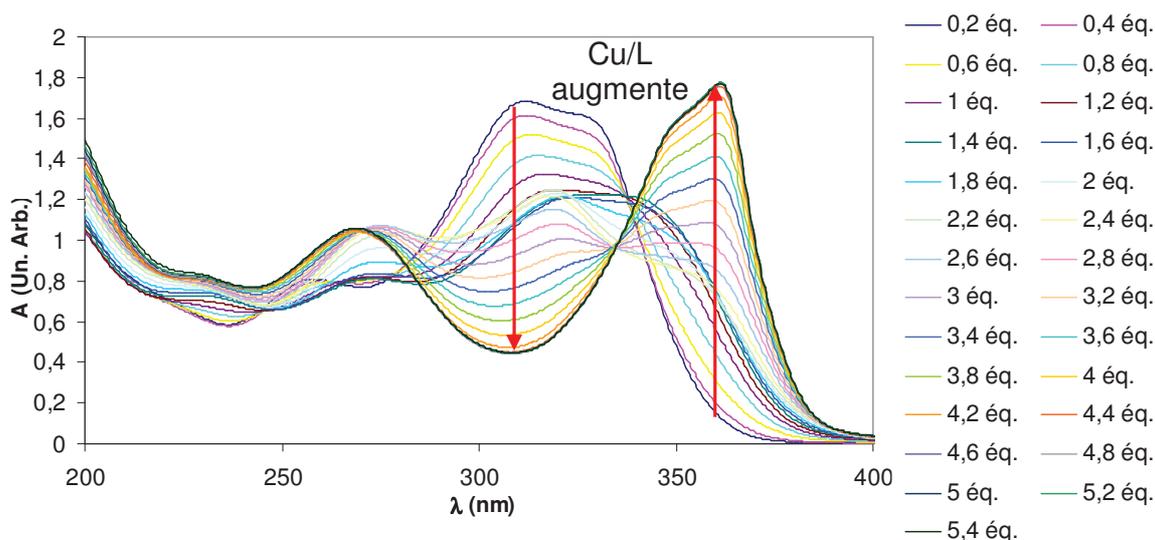


Figure 17 : Evolution du spectre UV-Vis d'une solution de ligand Trz-Ph à $1,5 \cdot 10^{-5}$ M par ajouts successifs d'équivalents de Cu^{2+} dans l'acétonitrile à température ambiante.

La courbe de l'absorbance en fonction du rapport Cu/L (fig. 18) présente trois points d'inflexion, alors que la grille de Pym-Ph en présentait deux. Il apparaît donc qu'à cette concentration de travail de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M, trois produits se forment au cours de la titration du ligand Trz-Ph. Le premier point, autour de $\text{Cu}/\text{L} = 1$, est attribué à l'espèce de type grille. Les deux autres points se situent autour de $\text{Cu}/\text{L} = 2$ et $\text{Cu}/\text{L} = 4$. Or, nous avons vu lors de la présentation de ce ligand (figure 3) que la Trz-Ph pouvait former un complexe mononucléaire supplémentaire de type « pince ». Le troisième point d'inflexion peut être dû à cette espèce supplémentaire. Par analogie avec le ligand Pym-Ph, on pourrait considérer que la baguette se forme autour de $\text{Cu}/\text{L} = 4$, mais cela suppose que ces deux ligands aient la même réactivité. On peut aussi imaginer former la baguette autour de $\text{Cu}/\text{L} = 2$. Néanmoins, il ne nous est pas possible d'attribuer avec certitude l'origine de ces deux points d'inflexion.

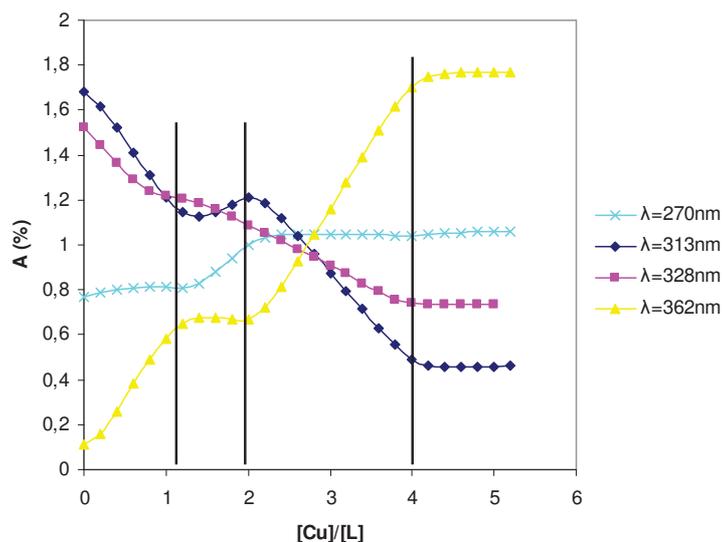


Figure 18 : Evolution de l'absorbance de la solution de Trz-Ph en fonction de l'ajout d'ions Cu^{2+} .

I.2.2.b. Troisième méthode : Solutions équimolaires et équivolumiques

Nous avons préparé une solution de grille de Trz-Ph à 10^{-5} M, en partant d'un mélange équimolaire et équivolumique d'une solution de ligand à $2 \cdot 10^{-5}$ M et d'une solution de sel de cuivre à $2 \cdot 10^{-5}$ M. Cet échantillon a été analysé en RPE. La figure 19 donne la dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température pour cet échantillon de grille. On constate qu'il n'y a aucune évolution du comportement de l'échantillon avec la température, le produit χT est constant (à l'erreur près). A cette concentration de travail relativement basse, on peut supposer que la grille ne s'est pas formée et que la dépendance en température provient soit d'une espèce mononucléaire, soit du sel de cuivre.

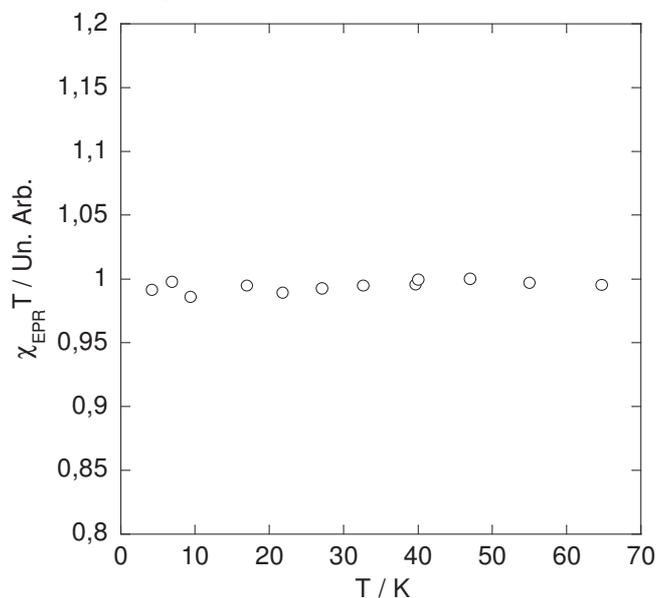


Figure 19 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour la grille de Trz-Ph à 10^{-5} M dans l'acétonitrile.

I.2.2.c. Cinquième méthode : Poudres polycristallines mises en solution

Nous avons étudié des poudres polycristallines de grilles de Trz-Ph, synthétisées par le Dr Mihail Stadler d'après le protocole expérimental décrit dans le paragraphe I.3.1. Ces poudres ont été mises en solution dans l'acétonitrile. La concentration de travail est de 10^{-3} M. Nous avons étudié cette solution par RPE et la dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température est représentée figure 20.

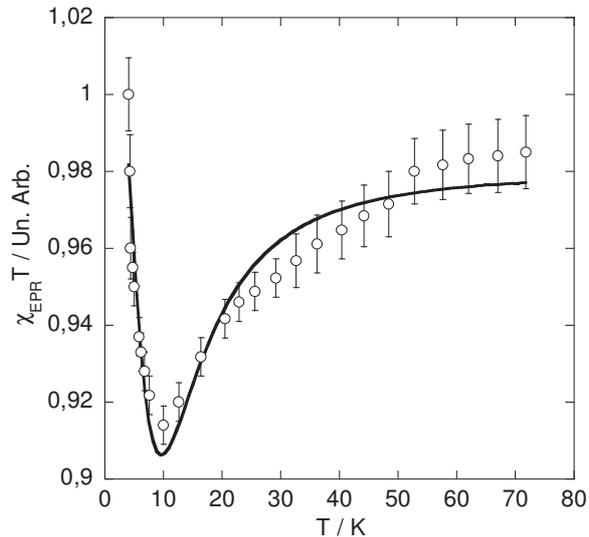


Figure 20 : Produit de la susceptibilité par la température en fonction de la température pour la grille de Trz-Ph à 10^{-3} M dans l'acétonitrile.

Il apparaît que la réponse magnétique du système est la somme de deux composantes antagonistes ferro- et antiferromagnétique, comme cela était le cas pour la poudre polycristalline. Néanmoins, l'interaction majoritaire à basse température est l'interaction ferromagnétique, jusqu'à 10 K, et au-delà de cette température c'est l'interaction antiferromagnétique qui devient majoritaire. *C'est l'opposé de ce qui a été observé pour cet échantillon à l'état de poudre.* L'ajustement utilisé rend compte d'une espèce de type grille tétranucléaire (indice 4s) et d'une espèce de type baguette dinucléaire (indice 2s). Différents ajustement sont acceptables d'un point de vue strictement numérique (valeur de R^2 acceptable) comme par exemple $J_{4s,F}/k_B = 1.5 \pm 0.2$ K et $J_{2s,AF}/k_B = -36.7 \pm 3.0$ K ou $J_{4s,F}/k_B = +13.9 \pm 1.6$ K et $J_{2s,AF}/k_B = -28.6 \pm 1.8$ K. La mise en solution de cette poudre n'a pas permis de lever l'incertitude sur l'origine du couplage magnétique. En effet, comme dans la poudre polycristalline, nous n'observons pas une réponse unique mais la somme de deux composantes antagonistes. Nous avons considéré deux espèces : une grille tétranucléaire et une baguette dinucléaire, mais nous n'avons pas de preuve directe de la présence de ces espèces en solution. De plus, nous avons choisi d'attribuer la composante ferromagnétique à l'espèce à quatre spins et la composante antiferromagnétique à l'espèce à deux spins, alors que l'inverse est correct d'un point de vue numérique. Cette méthode s'avère donc être peu probante.

Nous présentons l'ensemble des résultats préliminaires obtenus sur la grille de Trz-Ph dans le tableau suivant :

Méthode	Comportement observé
Ajout de petits volumes	Trois points d'inflexion observés : obtention des espèces de type grille et baguette, mais obtention à cette concentration de travail de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M d'un autre produit non identifié
Solution équimolaire et équivolumique	Pas de couplage Formation des grilles ?
Poudres polycristallines mises en solution	Somme de deux contributions ferro- et antiferromagnétique Opposé du comportement de la poudre polycristalline

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats des différentes méthodes pour la grille de Trz-Ph.

Les premières études sur les poudres cristallines effectuées par le Dr. Nathalie Parizel présentaient des comportements non triviaux que l'on attribuait à des couplages intermoléculaires. Afin de s'affranchir de ces interactions intermoléculaires et de n'étudier que le couplage intramoléculaire au sein de ces édifices, nous sommes passés à l'étude de solutions de concentrations faibles, en préparant les complexes par différentes voies. Nous avons mis en évidence le rôle critique de la concentration de départ et l'influence du facteur de dilution du ligand, qui sont les paramètres principaux déterminant la nature des espèces obtenues en solution. Nous en avons conclu que la préparation directe des complexes en solution, à partir des ligands et du métal à des faibles concentrations, n'est pas une méthode appropriée pour l'obtention de l'édifice de type grille ou baguette seul. Nous sommes par conséquent repartis de la poudre cristalline préparée par le Dr. Mihail Stadler, où nous étions sûrs de la présence de la grille, que nous avons mise en solution à une concentration plus grande (10^{-3} M). A nouveau, nous avons constaté la présence de deux interactions antagonistes, issues vraisemblablement de plusieurs édifices présents dans la solution. La mise en solution de la poudre cristalline ne conduit pas à une seule espèce et ne constitue donc pas une méthode de préparation adaptée. Le produit n'ayant pas été recristallisé, il peut subsister des produits de départ n'ayant pas réagi, mais aussi des complexes mono- et dinucléaires.

Ce travail exploratoire nous a permis de recenser les difficultés de mise en solution de ces édifices supramoléculaires lorsqu'on veut s'assurer de la nature des espèces en présence et de nous orienter vers un mode opératoire qui consiste à préparer des cristaux de chacune des grilles et baguettes à partir de solutions fraîchement préparées de ligand et de métal (comme décrit dans le paragraphe I.3.1.). Cette méthode simple et parfaitement reproductible a permis l'étude systématique et comparative des propriétés magnétiques par RPE de la famille des ligands bishydrazone sous forme de cristaux. Pour les solutions, nous avons utilisé des concentrations de départ de l'ordre de grandeur de la cristallisation (à savoir 10^{-2} M) afin de maintenir la stabilité des grilles et des baguettes.

Ce mode opératoire ne repose plus uniquement sur la spectroscopie UV/Visible, mais également sur la spectrométrie de masse par électrospray, technique parfaitement adaptée à l'étude d'édifices supramoléculaires. Ainsi, nous avons pu déterminer une gamme de concentration où toutes les conditions de stabilité sont réunies et qui dès lors va permettre une étude approfondie de ces entités supramoléculaires.

Dans la partie suivante, nous allons tout d'abord décrire le protocole expérimental retenu pour élaborer l'ensemble des solutions de composés de type grille et baguette, puis nous allons

décrire le protocole d'étude employant la spectroscopie UV-visible et la spectrométrie de masse, qui garantit une bonne reproductibilité des expériences et permet d'obtenir des informations fiables sur la nature et les propriétés magnétiques des espèces présentes en solution.

I.3. Protocole expérimental final

I.3.1. Préparation des solutions

Le protocole expérimental final qui sera utilisé pour l'ensemble des études en solution des composés est décrit ci-après. L'objectif est de préparer des solutions de grille (ou de baguette) de concentration initiale 10^{-2} M. Nous allons ainsi systématiquement préparer une solution de 1 mL de concentration 10^{-2} M, ce volume de travail étant suffisant pour réaliser les différentes études sur ces composés, à savoir la spectrométrie de masse, le suivi par spectroscopie visible et les mesures RPE. Pour cela, on pèse les masses de produit nécessaires pour obtenir la quantité de composé voulue. Dans le cas d'une baguette, il s'agit de peser un équivalent de ligand et deux équivalents de sel de cuivre. On ajoute 200 μ L de solvant (CH_3CN) au ligand, puis 200 μ L au sel de cuivre. Par la suite, on ajoute la solution de cuivre sur la solution de ligand et on procède au rinçage du pilulier de sel de cuivre avec encore 200 μ L (par plusieurs rinçages successifs), que l'on ajoute aussi sur le ligand. Nous avons maintenant 600 μ L de solution de de baguette. On transvase cette solution dans une fiole jaugée de 1 mL puis on rince le pilulier avec du solvant que l'on met ensuite dans la fiole jaugée pour ajuster jusqu'à 1 mL. Nous avons ainsi réalisé 1 mL de solution de baguette de concentration 10^{-2} M. Les solutions de grille sont réalisées de la même manière, à partir d'un équivalent de sel de cuivre et d'un équivalent de ligand.

I.3.2. Protocole d'étude des solutions

Pour l'étude des solutions, nous avons utilisé la spectrométrie de masse qui permet de déterminer la nature des espèces en solution à une concentration donnée et la spectroscopie UV-Visible qui permet de déterminer la stabilité de ces espèces en fonction de la concentration de la solution. Compte-tenu des concentrations élevées utilisées, seules les transitions d-d ont pu être enregistrées par spectroscopie électronique. La concentration est un facteur crucial, car il faut travailler dans un domaine permettant aussi bien les études de spectroscopie de RPE que l'ensemble des mesures physico-chimiques complémentaires que sont la spectroscopie UV-Visible et la spectrométrie de masse. Pour ces différentes études, nous sommes partis d'une solution mère de concentration 10^{-2} M.

I.3.2.a. Spectroscopie UV-Visible

L'étude de spectroscopie UV-visible porte sur des solutions de grille et de baguette à différentes concentrations. Elle porte sur une gamme de concentration en ligand de 10^{-2} à 10^{-3} M dans l'acétonitrile, identique à celle utilisée en spectroscopie RPE. Les mesures ont été faites par dilutions successives de la solution mère de concentration initiale 10^{-2} M. Nous avons travaillé dans la gamme de longueurs d'onde du visible ($400 < \lambda < 800$ nm), car les spectres dans la gamme UV ne peuvent être obtenus dans ce domaine de concentration, compte-tenu des forts coefficients d'extinction molaire. Nous observons l'évolution des spectres dans le visible en fonction de la concentration. Si la position de la bande d'absorption principale et si le coefficient d'extinction molaire ne varient pas en fonction de la dilution, il n'y a pas déplacement de l'équilibre dans l'échantillon et l'espèce présente est stable dans ce

domaine de concentration. Il faut toutefois noter que l'on ne détermine pas la nature des espèces en présence, mais leur stabilité. Le coefficient d'extinction molaire ε ($M^{-1}cm^{-1}$) est calculé à partir de l'absorbance A par la relation de Beer-Lambert :

$$\varepsilon = \frac{A}{C.l}$$

avec C la concentration en ligand et l la longueur du trajet optique qui est de 1 cm.

Nous avons donc $\varepsilon = \frac{4A}{C.l}$ dans le cas des grilles, car il faut 4 ligands pour constituer une unité de type grille et $\varepsilon = \frac{A}{C.l}$ dans le cas des baguettes.

1.3.2.b. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse, dans son utilisation classique est dite moléculaire et est dédiée à l'analyse des édifices covalents. On peut citer par exemple l'ionisation par bombardement d'atomes rapides (FAB). Par opposition, il existe une méthode particulièrement douce adaptée aux édifices non-covalents : la spectrométrie de masse électrospray ou ionisation par électronébulisation (ESI). Dans ce cas, on parle de spectrométrie de masse supramoléculaire. Cette technique d'ionisation a la particularité de garder intactes toutes les interactions non covalentes via le contrôle des paramètres de l'interface du spectromètre de masse et on a ainsi accès à une image des espèces en présence. Cette méthode d'ionisation a été mise au point spécifiquement pour l'étude d'édifices non covalents^{8,9}. La particularité des spectres de masse électrospray est qu'une espèce donnée peut apparaître sous différentes formes sur un même spectre, comme par exemple des ions comportant un nombre différent de contre-ions. Ce sera notamment le cas pour les grilles et les baguettes, où des espèces à différents états de charges correspondant à la perte d'un ou plusieurs contre-ions triflates seront présentes.

L'unité du rapport masse/charge utilisée est le Thompson¹⁰ (Th), définie comme suit :

$$1 \text{ Th} = 1 \frac{u}{e} = 1 \frac{\text{Da}}{e} = 1.036426 \times 10^{-8} \text{ kg} \cdot C^{-1}$$

Le Thompson n'est pas une unité SI et n'est pas définie par la fédération IUPAC, mais il est toutefois employé dans le domaine de la spectrométrie de masse. Les mesures de spectrométrie de masse sont réalisées sur les mêmes échantillons que ceux préparés pour la spectroscopie d'absorption optique. Toutefois, la concentration de travail n'est pas un paramètre directement contrôlé, car des dilutions sont réalisées sur les échantillons avant leur étude. En effet, les contraintes d'utilisation des équipements en service commune (pollution et maintenance) préconisent une dilution des solutions très concentrées. Dans les faits, la concentration réelle est de l'ordre de 10^{-3} M.

1.3.2.c. Spectrométrie de RPE en solution gelée

La spectrométrie RPE permet de caractériser les radicaux en solution fluide, gelée sous forme de poudre et de monocristaux. Elle permettra aussi d'étudier le comportement magnétique des différents baguettes et grilles synthétisés. A partir des résultats obtenus par spectroscopie visible et spectrométrie de masse, nous avons effectué des mesures sur des solutions gelées dans une gamme de température de 4 K à une température proche mais inférieure à la température de fusion de la solution, qui est de 227 K pour l'acétonitrile, à différentes concentrations. Nous avons réalisé des solutions de concentration $6 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-3} M à partir de la solution mère de concentration initiale 10^{-2} M, telle qu'elle est décrite dans le premier paragraphe de cette partie. Les spectromètres que nous avons utilisés utilisent une

source d'ondes électromagnétiques de fréquence autour de 9 GHz (bande X) et de 35 GHz (bande Q). L'augmentation de la fréquence permet d'étudier la géométrie de l'environnement des centres cuivre(II) avec une meilleure résolution.

Dans le cas de figure où les résultats obtenus aux trois concentrations (6, 4 et $2 \cdot 10^{-3}$ M) sont similaires ou très proches, nous présenterons le produit $\chi T = f(T)$ de la moyenne des trois concentrations.

1.3.2.d. Magnétométrie SQUID

Les mesures magnétiques par magnétomètre SQUID ont été réalisées en collaboration avec les Drs. Guillaume Rogez et Alain Derory de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR CNRS-UdS 7504) à l'aide d'un magnétomètre Squid Quantum Design-VSM (SVSM). Les mesures de susceptibilité statique sont faites dans une gamme de température de 1.8 à 300 K avec un champ appliqué de 0.5 T. Des mesures d'aimantation à différents champs à une température fixe permettent de vérifier l'absence d'impuretés ferromagnétiques. Les corrections du porte-échantillon ont été faites sur les données expérimentales et les constantes diamagnétiques ont été calculées à partir des constantes de Pascal. Toutes les mesures ont été effectuées sur des poudres polycristallines réalisées à partir du protocole décrit dans le point suivant.

1.3.3. Obtention des poudres polycristallines

Pour obtenir des poudres polycristallines, nous préparons des solutions de concentration de l'ordre de 10^{-2} M dans l'acétonitrile, que nous évaporons ensuite à l'aide d'un évaporateur rotatif type Rotavapor®. Dans le cas des grilles, nous ajoutons un équivalent de triflate de cuivre(II) et un équivalent de ligand et dans le cas de baguettes, ce rapport est de deux pour un, respectivement. Pour la grille de Pym-Ph, par exemple, nous utilisons 14.27 mmol de ligand et 14.28 mmol de sel de cuivre dans un volume de 1.4 mL d'acétonitrile. Cette solution est ensuite agitée pendant 15 min puis évaporée au Rotavapor à 30 °C. La poudre ainsi obtenue est utilisée par la suite pour l'analyse par RPE et par SQUID.

1.3.4. Analyse structurale

Des cristaux de qualité cristallographique de baguettes et de grilles ont été obtenus par diffusion lente de diéther dans une solution de grille préparée initialement dans l'acétonitrile. Une semaine est nécessaire pour que les cristaux atteignent une taille convenable pour une étude par radiocristallographie, i.e. qui permette leur analyse et leur manipulation. Une fois les cristaux retirés de la solution mère, le solvant s'évapore et les cristaux deviennent opaques et présentent des craquelures. Par conséquent, les cristaux sélectionnés ont été immédiatement placés dans une huile, afin de garantir leur intégrité tout au long de l'analyse. Nous allons présenter les caractéristiques cristallographiques pertinentes des grilles et des baguettes ainsi obtenues, à savoir les angles et distances particuliers. La figure 21 représente les distances mesurées ainsi que les angles. Chaque ion cuivre est lié à deux azotes provenant d'unités pyridine, situées aux extrémités des ligands, deux azotes provenant de l'unité centrale du ligand (une pyrimidine ou une triazine) et deux azotes provenant de l'unité hydrazone du ligand.

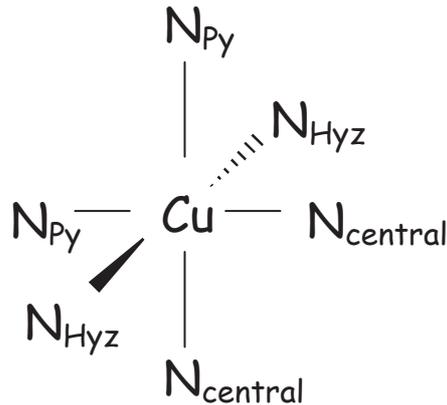


Figure 21 : Représentation de l'environnement proche d'un ion cuivre de géométrie octaédrique dans une espèce de type grille.

Par ailleurs, nous avons tenté de faire des études d'anisotropie avec les cristaux, lorsque des cristaux de taille suffisante étaient obtenus. L'objectif était d'obtenir des informations relatives à la symétrie locale via la détermination des composantes principales et des axes principaux des tenseurs g et D . Comme le montrent les travaux de Bencini¹¹ et *al.*, déterminer l'orientation relative des axes des tenseurs g et D permet de discuter du poids de la contribution de l'interaction dipolaire par rapport à l'interaction d'échange, et en particulier des éventuelles contributions anisotropes. Malheureusement la fragilité des cristaux et donc la difficulté de manipulation n'a pas permis de réaliser cette étude.

I.3.5. Détermination du couplage d'échange magnétique

Ainsi qu'exposé précédemment, les comportements magnétiques observés dépendent de la dilution et indiquent des comportements antagonistes et la présence probable de plusieurs espèces. D'après les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible et par spectrométrie de masse, la contribution d'espèce $S = 1/2$ peut provenir du sel de cuivre et/ou d'impuretés de type « coin », c'est-à-dire un cuivre lié à deux ligands. Différents ajustements ont été testés, qui donnent un accord satisfaisant avec les données expérimentales :

- 1) un mélange d'espèces à 4 spins (grille), d'espèces à 2 spins (bague et/ou demi-grille) et d'espèces à 1 spin (sel de Cu^{2+} et/ou coin de grille).
- 2) un mélange d'espèces à 2 spins (bague et/ou demi-grille) avec des espèces à 1 spin (sel de Cu^{2+} et/ou coin de grille).

Les expressions théoriques utilisées pour les ajustements sont celles présentées dans la première partie, à savoir :

- une loi de Bleaney-Bowers pour un système à 2 spins : $\chi_2 T = 2 C f_2(J, T)$ avec

$$f_2(J, T) = \frac{3}{3 + \exp(J/k_B T)}$$

- pour un système à 4 spins : $\chi_4 T = C f_4(J, T)$ avec

$$f_4(J, T) = \frac{6 \exp(J/k_B T) + 12 \exp(2J/k_B T) + 30 \exp(3J/k_B T)}{1 + 3 \exp(J/k_B T) + 7 \exp(2J/k_B T) + 5 \exp(3J/k_B T)}$$

Le facteur de Curie, $C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B}$ (0.5 emu.K.Mol⁻¹ en valeur absolue pour g = 2.00) est

commun à toutes les constantes de Curie des différents mélanges.

Les différents ajustements sont donnés par les expressions :

$$\text{Ajustement 1: } \chi_{\text{exp}} T = C[x_4 f_4(J, T) + 0.75(1 - x_4)]$$

$$\text{Ajustement 2: } \chi_{\text{exp}} T = C[x_4 f_4(J, T) + 2x_2 f_2(J, T) + 0.75(1 - x_4 - x_2)]$$

$$\text{Ajustement 3: } \chi_{\text{exp}} T = C[2x_2 f_2(J, T) + 0.75(1 - x_2)]$$

Dans ces expressions, x_i est la fraction du système à i spins ($i = 1, 2, 4$), c'est-à-dire que x_i représente la fraction d'ions Cu²⁺ isolés de spin $S = 1/2$, et x_i respecte la condition de normalisation $\sum_i x_i = 1$.

II. Baguettes de triazine et pyrimidine

Ce chapitre est centré sur l'étude des propriétés magnétiques des espèces dinucléaires de type baguette qui sont les précurseurs en solution à la formation des grilles tétranucléaires. On étudiera les baguettes obtenues à partir de chaque ligand, à l'état solide, dans le cas où des cristaux ont été obtenus, puis en solution, où nous étudierons la présence de ces espèces et leur stabilité. Nous présenterons ensuite les propriétés magnétiques de ces édifices supramoléculaires.

II.1. Baguette de Trz-H

II.1.1. Analyse structurale

Des cristaux de qualité cristallographique n'ont pas été obtenus pour la baguette Trz-H. En effet, leur taille n'était pas suffisante pour résoudre la structure de manière satisfaisante. Néanmoins, la diffraction des rayons X a permis de déterminer que la structure du complexe était de type Cu₂L, avec un certain nombre d'ions triflates autour, ce qui correspond à une espèce de type baguette. Deux hypothèses sont avancées : il pourrait s'agir d'un problème de symétrie ou de désordre d'un complexe entier dans la structure entre un complexe :] et son image [: avec un taux d'occupation de 0.5 ou d'un problème de désordre trop important sur les ions triflates non liés et/ou le solvant. Malgré plusieurs tentatives, la structure n'a donc pas pu être résolue pour cette baguette.

II.1.2. Etude des complexes en solution

II.1.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Le tableau 3 récapitule les principales caractéristiques de la baguette Trz-H. L'allure des spectres n'évolue pas dans la gamme de concentration [10⁻³ ; 10⁻²] M, ce qui suggère que l'espèce majoritaire formée à 10⁻² M persiste dans toute la gamme de concentration.

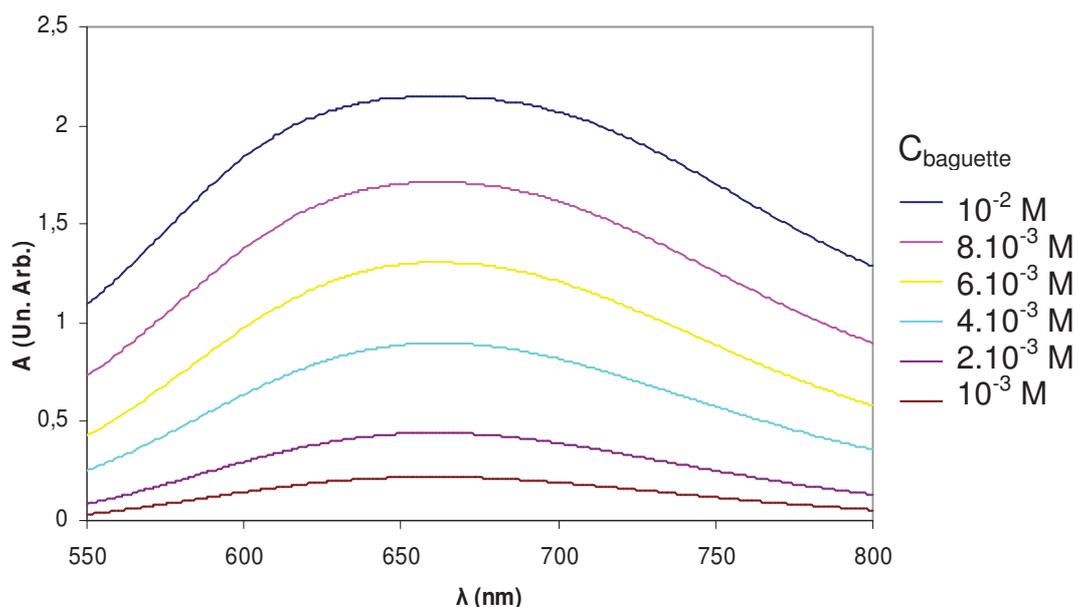


Figure 22 : Evolution des spectres UV-Visible de la baguette de Trz-H en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
10^{-2}	10^{-2}	657	215
$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	664	214
$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	663	218
$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	664	224
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	660	222
10^{-3}	10^{-3}	660	221

Tableau 3 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la baguette de Trz-H.

La longueur d'onde de la bande d'absorption des transitions d-d et le coefficient d'extinction molaire ne subissent pas de variation importante en fonction de la dilution (quelques unités seulement). Nous pouvons envisager une étude par spectroscopie RPE dans cette gamme de concentration.

II.1.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

Comme décrit dans la partie précédente, cette même solution a été étudiée par spectrométrie de masse (mettre la concentration). Les données obtenues sont présentés dans la figure 23 et le tableau 4, respectivement.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[Cu_2\mathbf{2b}](OTf)_3^+$	$C_{20}H_{17}Cu_2F_9N_9O_9S_3$	921.87	921.88
$[Cu_2\mathbf{2b}](OTf)_2^{2+}$	$C_{19}H_{17}Cu_2F_6N_9O_6S_2$	386.46	386.46
$[Cu\mathbf{2b}](OTf)^+$	$C_{18}H_{17}CuF_3N_9O_3S$	559.04	559.04

Tableau 4 : Données de la spectrométrie de masse de la baguette de Trz-H.

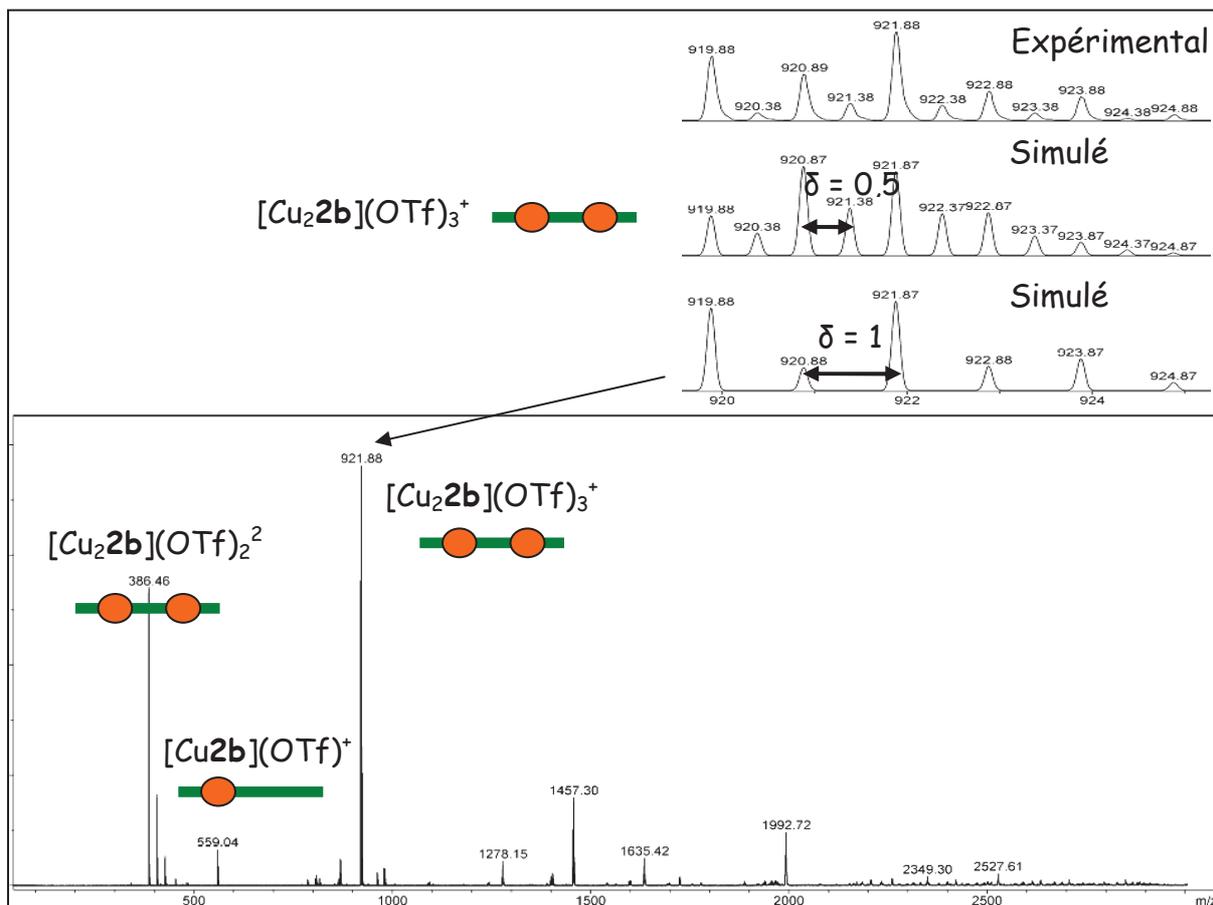


Figure 23 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de Trz-H et simulation du pic à 921.88 Th.

Dans le cas de la baguette de Trz-H, un zoom sur le pic le plus intense à 921.88 Th révèle qu'il est la somme de deux contributions : une première dont les pics sont distants de $\delta = 0,5$ et une seconde où les pics sont distants de $\delta = 1$. Or, ce δ traduit l'état de charge du fragment considéré par la relation « charge » = $1/\delta$. Nous sommes donc en présence d'une espèce dichargée et d'une espèce monochargée, respectivement. A partir de la position du pic (la masse molaire du fragment), nous déduisons qu'il s'agit d'espèces de type baguette, ayant perdu deux et un triflates, respectivement. En effet, la position étant donnée en rapport m/z , on divise la masse molaire du composé considéré par sa charge. Pour nos composés de type baguette, l'équation est de la forme :

$$m/z = \frac{M_{\text{Baguette}} - x(M_{\text{OTf}^-})}{x}$$

Dans le cas d'une baguette monochargée, cela donne donc $m/z = \frac{M_{\text{Baguette}} - M_{\text{OTf}^-}}{1} = 921.88$ Th. Les deux autres pics principaux correspondent à la baguette dichargée (386.46 Th) et à une espèce monomérique de type CuL (559.04 Th). On note donc la présence d'un produit de dissociation composé d'un ligand coordonné à un seul ion cuivre. Les mesures de spectrométrie de masse ne sont pas quantitatives. Mais elles suggèrent la présence d'une majorité d'espèce de type baguette à une concentration de 10^{-3} M.

Cet échantillon contient donc deux fragments de type baguette $[\text{Cu}_2\mathbf{2b}](\text{OTf})_3^+$ et $[\text{Cu}_2\mathbf{2b}](\text{OTf})_2^{2+}$, ainsi qu'un fragment CuL $[\text{Cu}\mathbf{2b}](\text{OTf})^+$.

II.2. Baguette de Trz-Ph

II.2.1. Analyse structurale

La baguette de Trz-Ph cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/c}$ appartenant au système cristallin monoclinique. La géométrie de cette baguette, selon les résultats de la diffraction des RX, est présentée dans la figure 24 et les distances importantes sont listées dans le tableau 5.

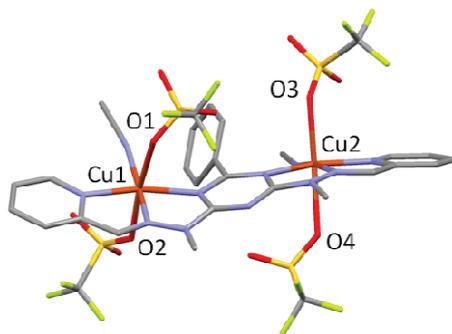


Figure 24 : Structure déterminée par diffraction des RX de la baguette de Trz-Ph. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

	Distances (Å)
Cu1-Cu2	6.226(5)
Cu1-N _{Py}	2.034(5)
Cu1-N _{Hyz}	1.960(5)
Cu1-N _{Trz}	2.055(5)
Cu1-N _{ax}	1.962(5)
Cu1-O1	2.453(5)
Cu1-O2	2.298(5)
Cu2-N _{Py}	2.034(5)
Cu2-N _{Hyz}	1.960(5)
Cu2-N _{Trz}	2.055(5)
Cu2-N _{ax}	1.962(5)
Cu2-O3	2.298(5)
Cu2-O4	2.453(5)

Tableau 5 : Distances importantes pour la baguette de Trz-Ph.

La distance entre les ions cuivre est de 6.226 Å. Ces deux ions cuivres sont de coordination six, et sont tous deux liés à quatre azotes et deux oxygènes. Leur sphère de coordination est complétée par une molécule d'acétonitrile en position équatoriale et deux ions triflates en position axiale. La géométrie locale des centres métalliques est octaédrique déformée, avec des longueurs de liaison Cu-O plus importantes (~ 0.2 Å) ce qui constitue deux axes Jahn Teller non parallèles avec un angle dièdre O1Cu1Cu2O3 de 46.3°. Les distances Cu-N sont comprises entre 1.960 et 2.055 Å, ce qui est dans la gamme de distances déjà reportées pour des ligands analogues^{12,13,14}. On constate que la baguette n'est pas 'plane' mais présente une structure en 'S'. On distingue en effet trois plans distincts : chaque cuivre avec son entourage proche (les trois liaisons Cu-N avec le ligand) et l'unité triazine centrale. La torsion entre les plans moyens contenant un cuivre chacun est de 31.0°. On compte six baguettes dans la maille cristallographique séparées par des molécules de solvant. Deux unités font face et se

superposent au niveau des pyridines pour donner une interaction π - π à une distance de 3.5 Å (figure 25).

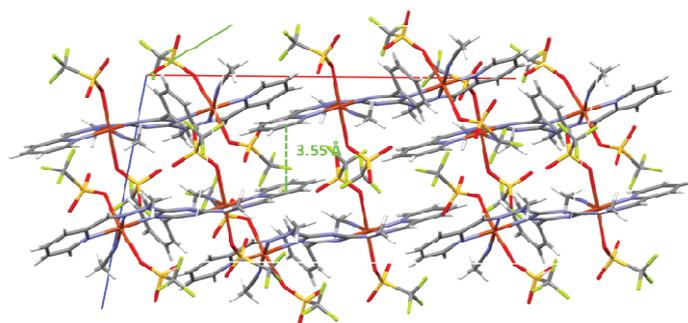


Figure 25 : Maille cristalline de la baguette de Trz-Ph.

II.2.2. Etude des complexes en solution

II.2.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Les résultats sont présentés dans la figure 26. L'allure des spectres aux différentes concentrations est similaire, au facteur de dilution près.

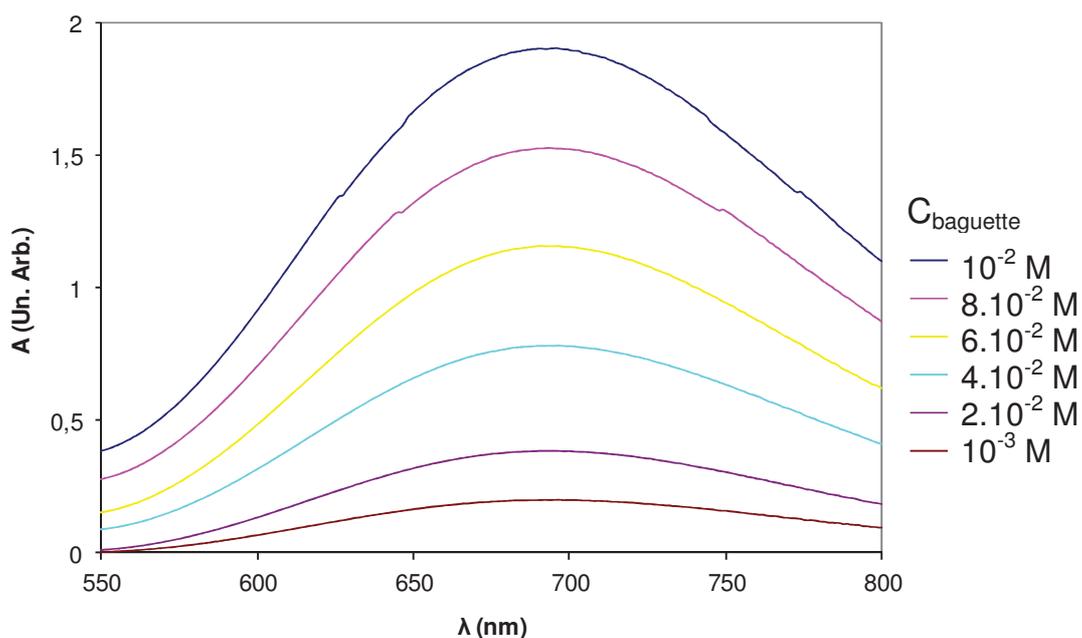


Figure 26 : Evolution des spectres UV-Visible de la baguette de Trz-Ph en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M.

Dans le tableau 6 figurent les paramètres pertinents, à savoir la longueur d'onde de la bande d'absorption principale et le coefficient d'extinction molaire.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
10^{-2}	10^{-2}	695	190
$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	693	191
$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	690	193
$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	696	196
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	696	190
10^{-3}	10^{-3}	696	195

Tableau 6 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la baguette de Trz-Ph.

Tout comme dans le cas de la baguette de Trz-H, on n'observe aucun déplacement de la bande d-d en fonction de la concentration. On peut supposer que la baguette de Trz-Ph est stable dans cette gamme de concentration.

II.2.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

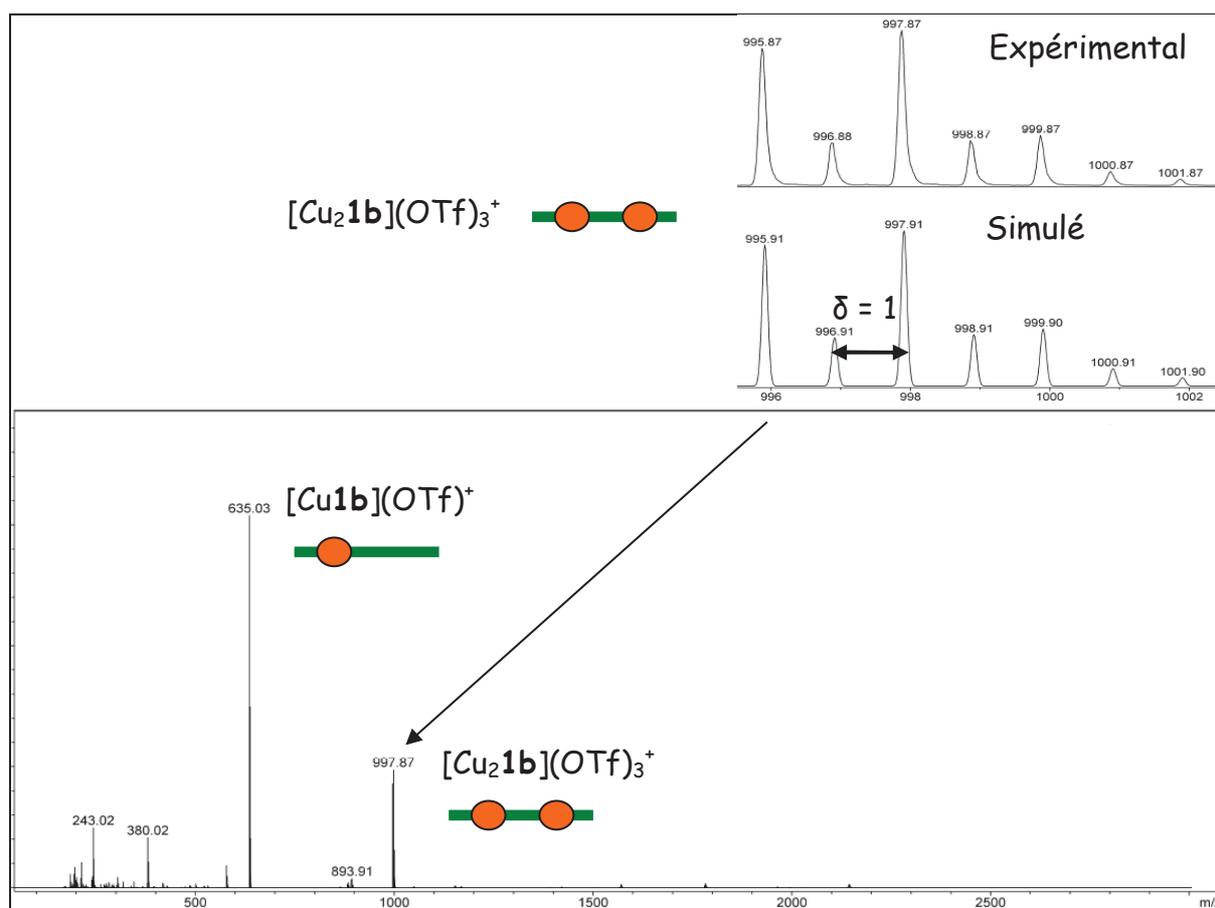


Figure 27 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de Trz-Ph et simulation du pic à 997.87 Th.

Les deux pics principaux à 635.03 Th et 997.87 Th correspondent à l'espèce de type CuL et à la baguette dinucléaire, respectivement. Seul le fragment de baguette monochargé est présent

pour la Trz-Ph. De plus, ce fragment n'est plus majoritaire donc à cette concentration, l'espèce mononucléaire est prépondérante en solution.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_2\mathbf{1b}](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_9\text{O}_9\text{S}_3$	997.77	997.87
$[\text{Cu}\mathbf{1b}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{CuF}_3\text{N}_9\text{O}_3\text{S}$	635.09	635.03

Tableau 7 : Données de la spectrométrie de masse de la baguette de Trz-Ph.

Cet échantillon contient donc deux fragments : un de type baguette $[\text{Cu}_2\mathbf{1b}](\text{OTf})_3^+$ et un de type CuL $[\text{Cu}\mathbf{1b}](\text{OTf})^+$.

II.3. Baguette de Pym-Ph

II.3.1. Analyse structurale

Malgré de nombreux essais, aucun cristal n'a été obtenu pour cette baguette. Nous avons utilisé différents non-solvants et différents contre-ions sans parvenir à cristalliser les espèces en solution. Comme pour la Trz-H, ce sont la spectroscopie visible et la spectrométrie de masse qui permettront d'évaluer la stabilité en solution.

II.3.2. Etude des complexes en solution

II.3.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Les résultats sont présentés dans la figure 28 et les données s'y rapportant (λ_{max} et ϵ) sont données dans le tableau 8. Comme pour les deux baguettes précédentes, l'allure des spectres n'évolue pas en fonction de la concentration.

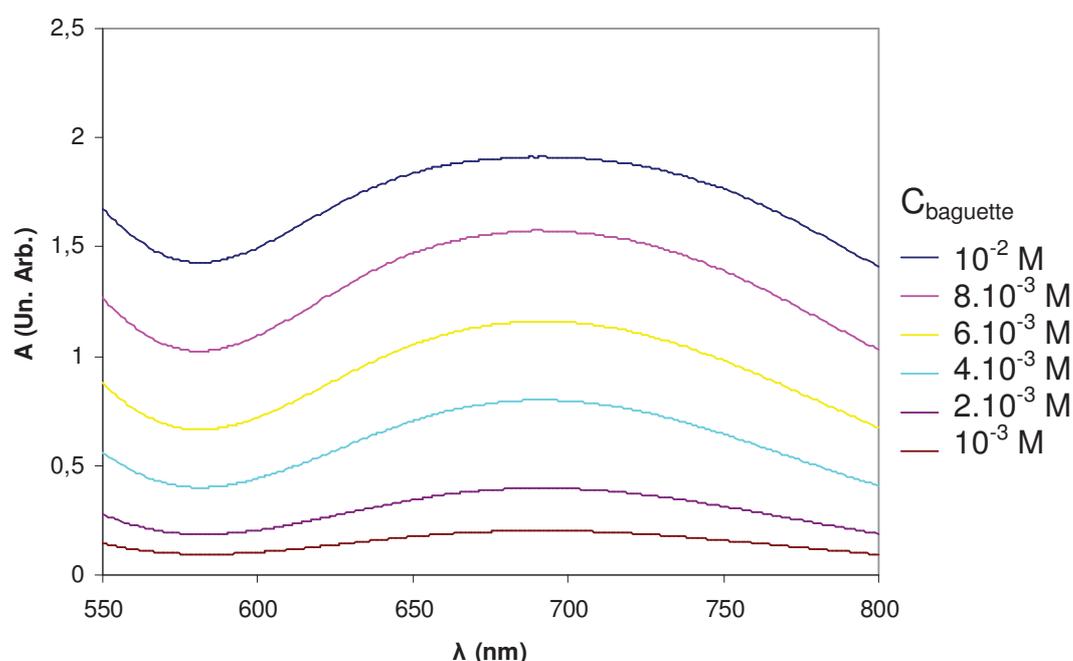


Figure 28 : Evolution des spectres UV-Visible de la baguette de Pym-Ph en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3}; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
10^{-2}	10^{-2}	692	191
$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	690	197
$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	692	193
$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	690	195
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	691	198
10^{-3}	10^{-3}	690	202

Tableau 8 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la baguette de Pym-Ph.

Comme indiqué pour la baguette de Trz-H, on peut déduire de ces données que l'espèce formée est stable dans ce domaine de concentration.

II.3.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

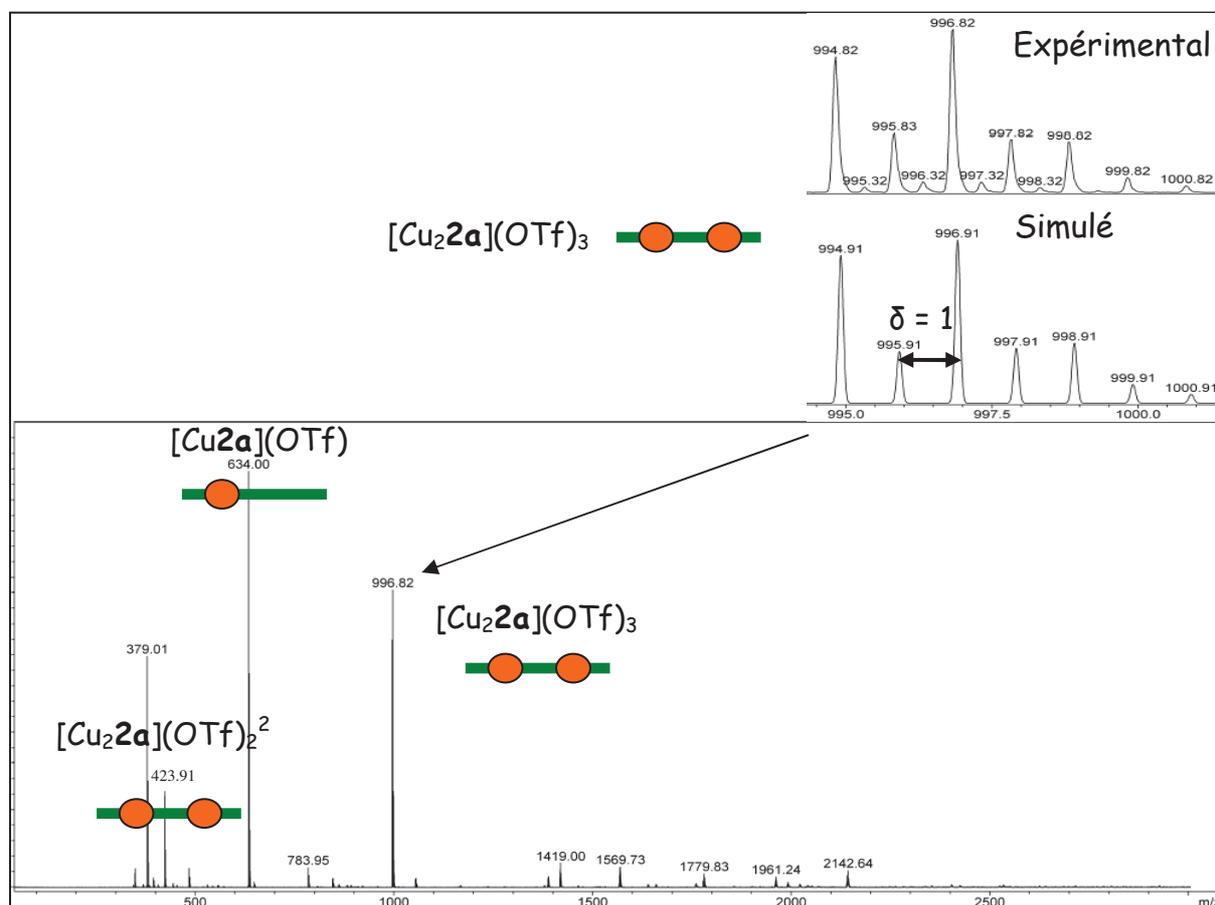


Figure 29 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de Pym-Ph et simulation du pic à 996.82 Th.

Les pic à 423.91 et 996.82 Th correspondent à l'espèce de type baguette dichargée et monochargée respectivement et le pic à 634 Th correspond à l'espèce de type CuL. Cette situation est proche de celle de la baguette de Trz-H, où deux fragments correspondant à la baguette étaient présents et où ces fragments étaient majoritaires.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
[Cu ₂ 2a](OTf) ₃ ⁺	C ₂₇ H ₂₂ Cu ₂ F ₉ N ₈ O ₉ S ₃	996.789	996.82
[Cu ₂ 2a](OTf) ₂ ²⁺	C ₂₆ H ₂₂ Cu ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂	423.98	423.91
[Cu2a](OTf) ⁺	C ₂₅ H ₂₂ CuF ₃ N ₈ O ₃ S	634.08	634.00

Tableau 9 : Données de la spectrométrie de masse de la baguette de Pym-Ph.

Cet échantillon contient donc deux fragments de type baguette [Cu₂2a](OTf)₃⁺ et [Cu₂2a](OTf)₂²⁺, ainsi qu'un fragment CuL [Cu2a](OTf)⁺. L'espèce dinucléaire est bien formée dans ce domaine de concentration. Son étude par RPE est décrite dans la suite.

II.4. Baguette de Pym-H

II.4.1. Analyse structurale

Cette structure RX a été initialement obtenue par le Dr. Mihail Stadler. La baguette de Pym-H cristallise dans le groupe d'espace P₁ appartenant au système cristallin triclinique. La géométrie de la baguette dans le cristal est présentée dans la figure 30 et les distances importantes sont listées dans le tableau 10.

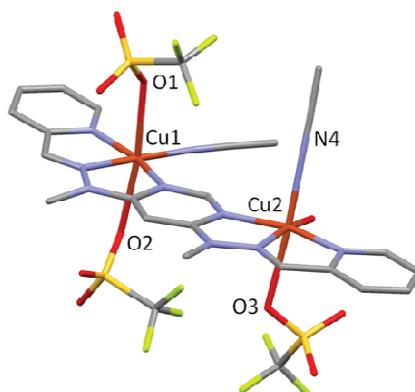


Figure 30 : Structure déterminée par diffraction des RX de la baguette de Pym-H. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

Distances (Å)	
	Cu1-Cu2 5.945(4)
	Cu2-N _{Py} 1.995(5)
	Cu2-N _{HyZ} 1.967(4)
	Cu2-N _{Pym} 1.993(4)
	Cu2-N ₄ 2.237(5)
	Cu2-O ₃ 2.478(5)
	Cu1-N _{Py} 1.993(4)
	Cu1-N _{HyZ} 1.949(5)
	Cu1-N _{Pym} 1.987(5)
	Cu1-O ₁ 2.497(5)
	Cu1-O ₂ 2.452(5)

Tableau 10 : Distances importantes pour la baguette de Pym-H.

La baguette est légèrement distordue, mais reste globalement plane contrairement à la baguette de Trz-Ph où la distorsion provient de la présence du groupement phényle. La distance Cu-Cu (5.945 Å) est par conséquent plus faible que pour la baguette de Trz-Ph

(6.226 Å), on s'attend donc à observer un couplage d'échange plus important pour la baguette de Pym-H. Les deux ions cuivre sont à nouveau de coordinence six : trois liaisons Cu-N avec le ligand et trois liaisons avec des molécules de solvant et des contre-ions. La neutralité de l'édifice est assurée par quatre contre-ions. On distingue deux types de sphère de coordination octaédrique distordue: l'un des cuivres est complété par deux ions triflates et une molécule d'acétonitrile, et le second est complété par une molécule d'eau et deux ions triflates. Tout comme la baguette de Trz-Ph, on remarque que les longueurs des liaisons axiales sont plus longues (~ 0.4 Å) que les liaisons équatoriales, ce qui forme deux axes Jahn-Teller avec un angle dièdre O1Cu1Cu2N4 de 4.7° (vs 46.3° pour la baguette Trz-Ph).

II.4.2. Etude des complexes en solution

II.4.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Les résultats sont présentés dans la figure 31. On n'observe pas de changement dans l'allure des spectres aux différentes concentrations étudiées. Ainsi, l'ensemble des solutions de baguettes présente une bonne stabilité dans la gamme de travail considérée.

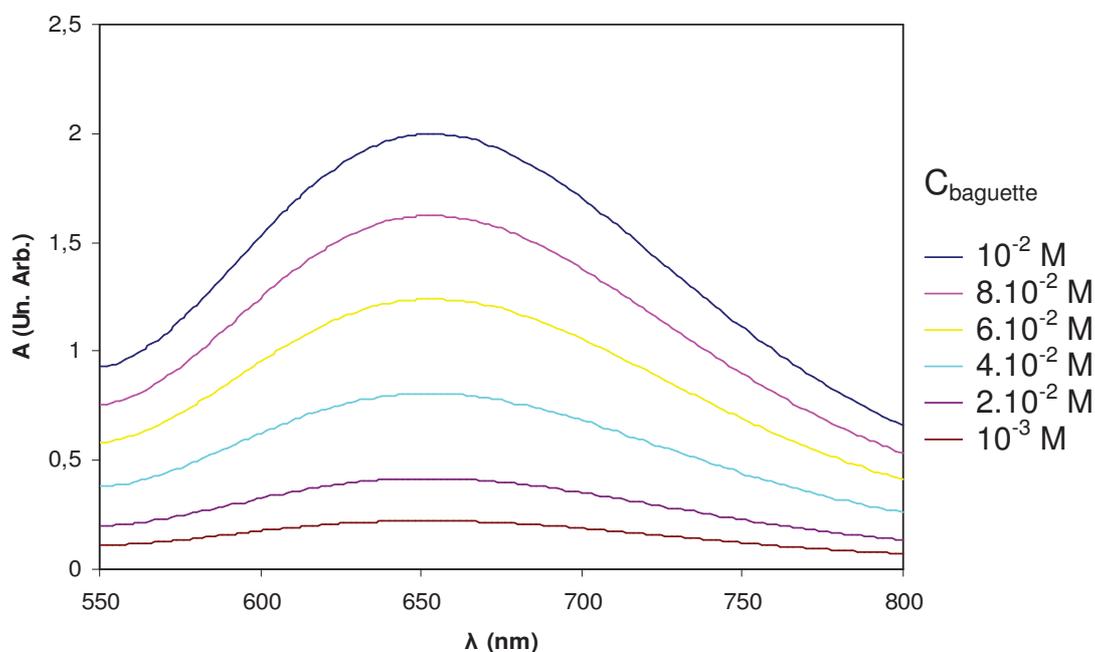


Figure 31 : Evolution des spectres UV-visible de la baguette de Pym-H en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Les paramètres importants λ_{\max} et ϵ sont donnés dans le tableau suivant.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
10^{-2}	10^{-2}	656	203
8.10^{-3}	8.10^{-3}	656	198
6.10^{-3}	6.10^{-3}	654	198
4.10^{-3}	4.10^{-3}	654	201
2.10^{-3}	2.10^{-3}	653	199
10^{-3}	10^{-3}	654	204

Tableau 11 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la baguette de Pym-H.

Au vu de ces résultats, nous en déduisons donc que l'espèce dinucléaire est stable dans ce domaine de concentration.

II.4.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

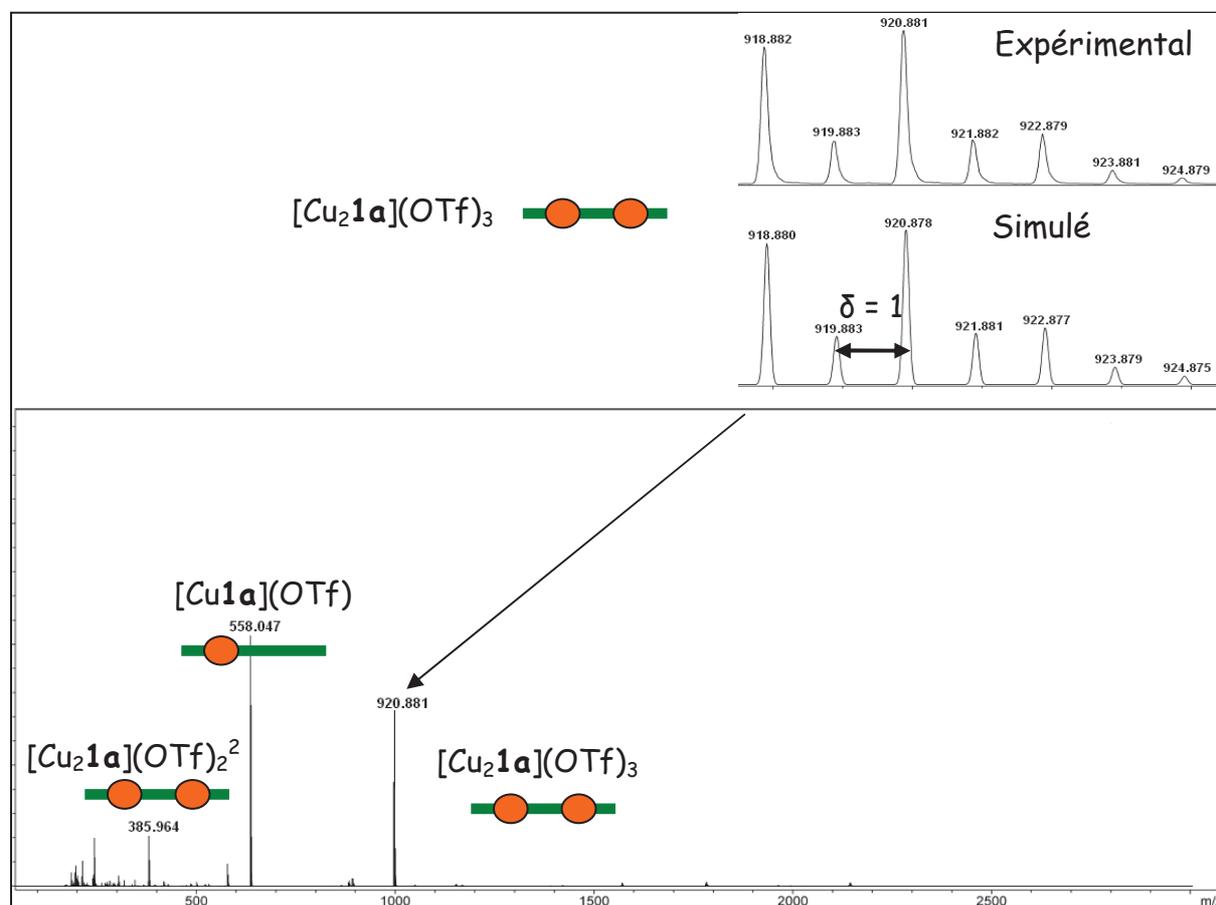


Figure 32 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de Pym-H et simulation du pic à 920.881 Th.

Nous avons montré en exemple le pic à 920.881 Th, qui correspond à une espèce dinucléaire monochargée de type baguette. Le pic à 385.964 Th correspond lui aussi à la baguette de Pym-H. On note qu'on retrouve, comme pour toutes les baguettes, le pic correspondant à une espèce monomérique CuL (558.047 Th).

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_2\mathbf{1a}](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_3$	920.878	920.881
$[\text{Cu}_2\mathbf{1a}](\text{OTf})_2^{2+}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_2$	385.963	385.964
$[\text{Cu}\mathbf{1a}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$	558.047	558.047

Tableau 12 : Données de la spectrométrie de masse de la baguette de Pym-H.

Cet échantillon contient donc deux fragments de type baguette $[\text{Cu}_2\mathbf{1a}](\text{OTf})_3^+$ et $[\text{Cu}_2\mathbf{1a}](\text{OTf})_2^{2+}$, ainsi qu'un fragment CuL $[\text{Cu}\mathbf{1a}](\text{OTf})^+$ qui est présent dans tous les échantillons.

II.5. Etudes des propriétés magnétiques des baguettes (magnétomètre à SQUID)

II.5.1. Baguette de Trz-H

Le comportement magnétique de la baguette Trz-H a été enregistré en mesurant la susceptibilité en fonction de la température. La courbe $\chi T = f(T)$ mesurée entre 2 et 300 K est représentée à la figure 33. La mesure de l'aimantation en fonction du champ à température ambiante a révélé la présence d'une impureté ferromagnétique dont la contribution est de $2.1784 \cdot 10^{-5}$ emu, probablement introduite au cours de la préparation (spatule ou autre instrument contenant des métaux). Cette impureté a été soustraite à la susceptibilité magnétique.

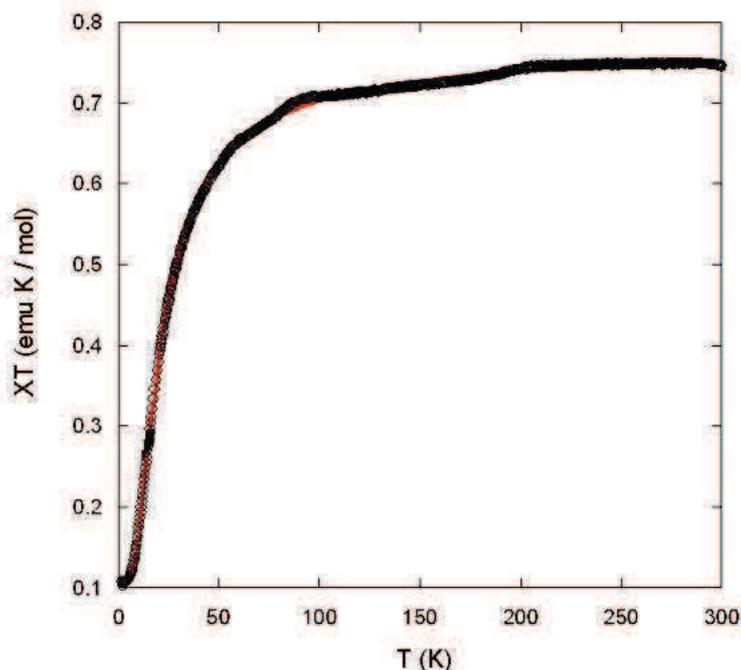


Figure 33 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température pour la baguette de Trz-H. Le trait rouge continu représente l'ajustement théorique.

La représentation de la figure 33 montre la présence d'une interaction antiferromagnétique avec une valeur de χT à température ambiante de $0.75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ proche de la valeur attendue pour deux spins $S = 1/2$ isolés. En l'absence de structure cristalline, les données ont été simulées à l'aide de l'équation de Bleaney-Bowers avec l'ajout d'une contribution de type loi de Curie pour tenir compte des impuretés paramagnétiques (de concentration ρ). La modélisation résultante pour la baguette de Trz-H donne les valeurs suivantes : $J/k_B = -38.7 \pm 0.7 \text{ K}$, $g = 2.03 \pm 0.05$ et $\rho = 14.5 \pm 0.2 \%$ avec un facteur de concordance $R = 3 \cdot 10^{-5}$, où R est défini tel que R :

$$\frac{\sum (\chi_{\text{exp}}^T - \chi_{\text{calc}}^T)^2}{\sum (\chi_{\text{exp}}^T)^2}$$

La quantité d'impuretés paramagnétiques est relativement importante pour cette baguette. En effet, des travaux^{15,16,17} effectués sur des composés similaires déterminent des impuretés paramagnétiques obtenues par SQUID de l'ordre du pourcent. Cette quantité reste toutefois cohérente avec l'aimantation à haut champ. On note un comportement particulier autour de 80

K et 200 K où la courbe de la dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température semble subir un décrochement.

II.5.2. Baguette de Trz-Ph

Comme précédemment, une contribution d'une impureté ferromagnétique ($2.0334 \cdot 10^{-5}$ emu) a été soustraite à la susceptibilité magnétique pour donner la courbe suivante.

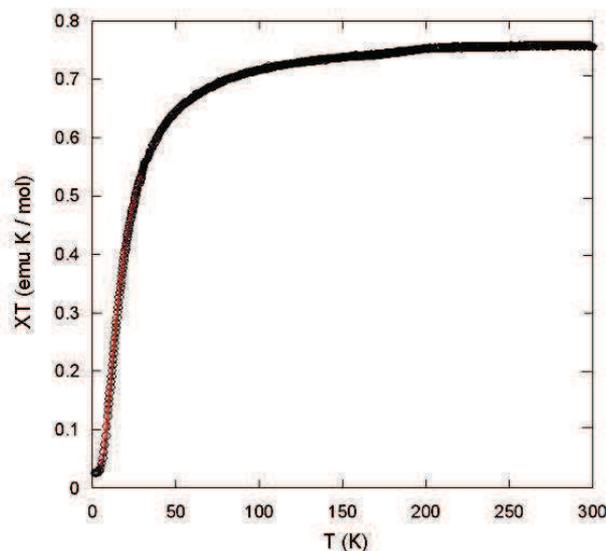


Figure 34 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température pour la baguette de Trz-Ph. Le trait rouge continu représente l'ajustement théorique.

Le produit χT est quasi-horizontale de 300 à 150 K où l'on observe un léger décrochement et décroît à basse température. Une telle évolution signifie que seul l'état fondamental singulet est thermiquement peuplé à basse température. L'analyse de la structure cristallographique conclut que les baguettes présentent des interactions de type π entre les pyridines extérieures. Ces interactions intermoléculaires n'ont pas d'influence sur les propriétés magnétiques et nous avons utilisé le même modèle que la baguette précédente. L'ajustement résultant donne les valeurs suivantes : $J/k_B = -31.8 \pm 0.7$ K, $g = 2.04 \pm 0.01$ et $\rho = 3.7 \pm 0.2$ % avec un facteur de concordance $R = 5 \cdot 10^{-6}$.

II.5.3. Baguette de Pym-Ph

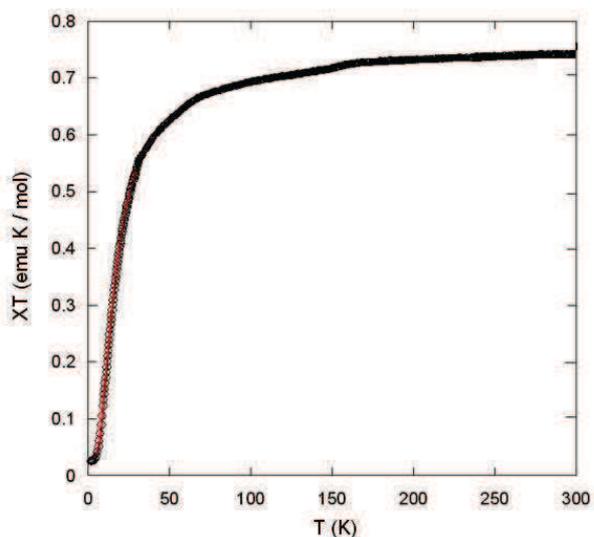


Figure 35 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température pour la baguette de Pym-Ph. Le trait rouge continu représente l'ajustement théorique.

Les mêmes remarques que pour la baguette de Trz-H sont à noter. Le comportement magnétique est également antiferromagnétique. L'ajustement résultant donne les valeurs suivantes : $J/k_B = - 53.7 \pm 0.7$ K, $g = 2.00 \pm 0.05$ et $\rho = 2.3 \pm 0.2$ % avec un facteur de concordance $R = 2.10^{-5}$.

II.5.4. Baguette de Pym-H

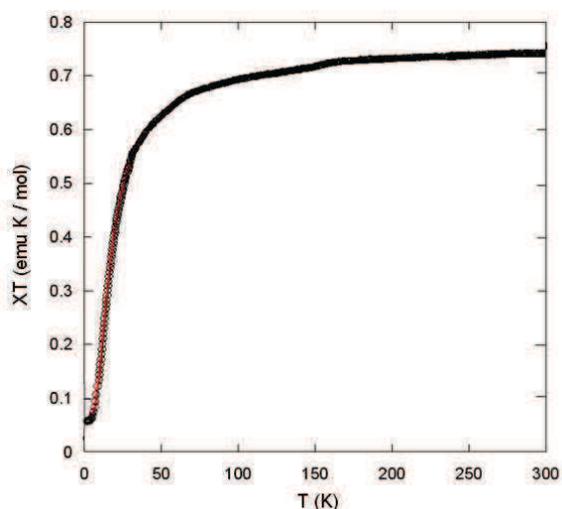


Figure 36 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température pour la baguette de Pym-H. Le trait rouge continu représente l'ajustement théorique.

Le produit $\chi T = f(T)$ représenté à la figure 46 montre un comportement antiferromagnétique tout comme les baguettes précédemment décrites. L'ajustement résultant donne les valeurs suivantes : $J/k_B = - 65.0 \pm 0.7$ K, $g = 2.01 \pm 0.05$ et $\rho = 7.5 \pm 0.2$ % avec un facteur de concordance $R = 1.3.10^{-5}$.

II.6. Propriétés magnétiques étudiées par spectroscopie RPE en bande X

Pour l'ensemble des mesures, nous avons déterminé une grandeur proportionnelle à la susceptibilité par double intégration du signal de RPE tel qu'introduite au chapitre 1. Les spectres RPE obtenus en fonction des différentes températures sont présentés au prochain paragraphe.

II.6.1. Baguette de Trz-H : solutions gelées

Les analyses des solutions de cette baguette par spectroscopie visible et par spectrométrie de masse indiquant une bonne stabilité, nous avons réalisé des mesures à trois concentrations différentes : $6 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ M. Cette démarche expérimentale doit nous assurer de la reproductibilité des résultats, tout en autorisant une statistique 'a minima'. La dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température est donnée sur la figure 37. Comme le comportement magnétique de la baguette de Trz-H n'est pas dépendant de la concentration dans la gamme $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M, nous présentons la courbe moyenne des trois concentrations pour chaque température.

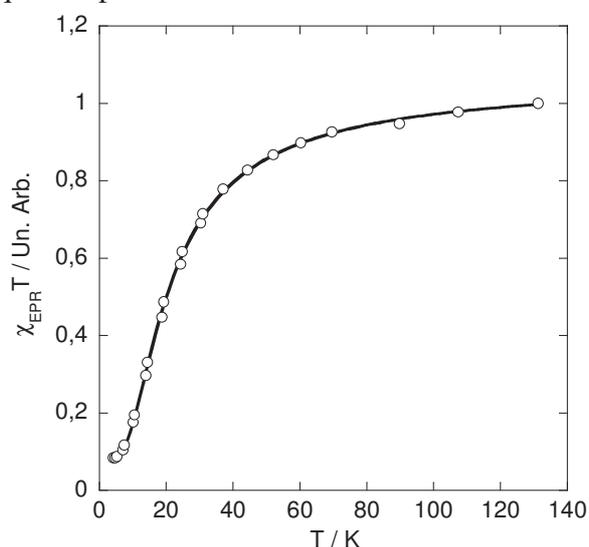


Figure 37 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de Trz-H dans la gamme de concentration $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

On observe un couplage antiferromagnétique unique de la baguette de Trz-H, simulé par un équilibre singulet-triplet (loi de Bleaney-Bowers) et une queue de Curie pour rendre compte des spins isolés $S = 1/2$. On en déduit un singulet fondamental ($S = 0$). Le couplage d'échange est $J_{AF}/k_B = -37,6 \pm 0,3$ K avec un pourcentage de cuivre isolé à hauteur de 15 %.

II.6.2. Baguette de Trz-Ph

II.6.2.a. Cristal

Nous avons réalisé une mesure en fonction de la température (dans la gamme 4-200 K) d'un cristal de baguette Trz-Ph issu du même batch de cristallisation que le cristal dont la structure RX a été déterminée. Nous avons placé le cristal sur un support en téflon dans le tube RPE. Le cristal n'a pas été lavé et il a été laissé dans sa liqueur de cristallisation. Il est intéressant de noter que ces cristaux présentaient une robustesse accrue en comparaison des cristaux des

grilles qui seront décrits par la suite. Les cristaux étant de petite taille, le signal de RPE présente un rapport signal sur bruit relativement faible, sans accumulations. La figure 38 représente la dépendance en température de la susceptibilité RPE, sous la forme $\chi T = f(T)$, pour le cristal de Trz-Ph.

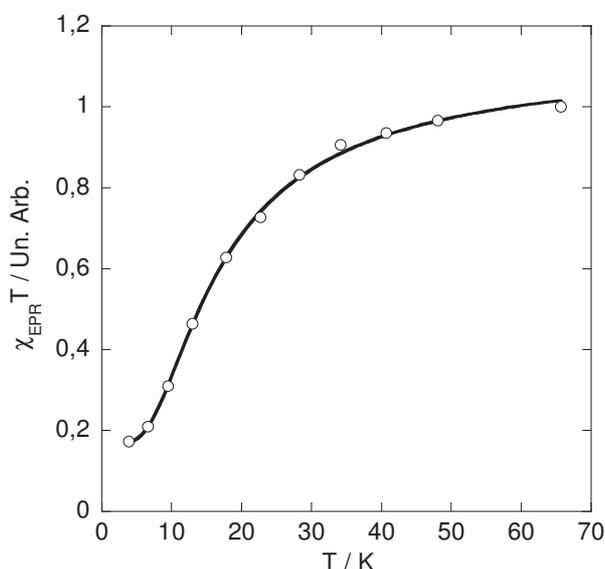


Figure 38 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour le cristal de baguette de Trz-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Une analyse tout à fait semblable à celle exposée précédemment pour la baguette Trz-H permet de rendre compte des résultats et mène à des conclusions identiques : un état fondamental singulet avec $J_{AF}/k_B = -28.9 \pm 1.4$ K et 26 % de spins $1/2$ isolés.

II.6.2.b. Solutions gelées

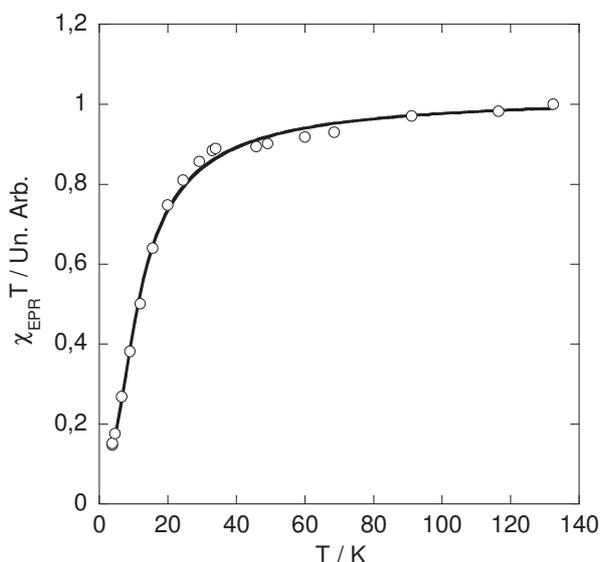


Figure 39 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de Trz-Ph dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Comme pour la baguette de Trz-H, les études menées sur les solutions ont mis en évidence la bonne stabilité de la baguette de Trz-Ph dans la gamme de concentration $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M. Des

expériences similaires ont donc été menées pour cette baguette en solution. La dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température (figure 39) présente un comportement identique à celui du cristal. Les conclusions sont donc les mêmes, avec un singulet fondamental, $J_{AF}/k_B = -20.7 \pm 1.2$ K, et 23 % de spins $\frac{1}{2}$ isolés.

Le même comportement magnétique est obtenu pour le cristal et les solutions de baguette de Trz-Ph, et les constantes de couplages calculées sont comparables. On notera en particulier la similitude des concentrations en espèces mononucléaires (23 % et 26 %) dans deux préparations distinctes, l'une en vue d'élaborer la baguette en solution diluée, et l'autre en vue d'obtenir des monocristaux. Il ne s'agit donc pas a priori d'un artefact expérimental (impuretés), mais bien de l'équilibre en solution entre les espèces mono et dinucléaires.

II.6.3. Baguette de Pym-Ph : solutions gelées

Des solutions de concentration 6.10^{-3} ; 4.10^{-3} ; 2.10^{-3} M ont été étudiées. Un comportement identique à celui des baguettes précédemment décrites est observé pour les solutions de la baguette Pym-Ph. (figure 40).

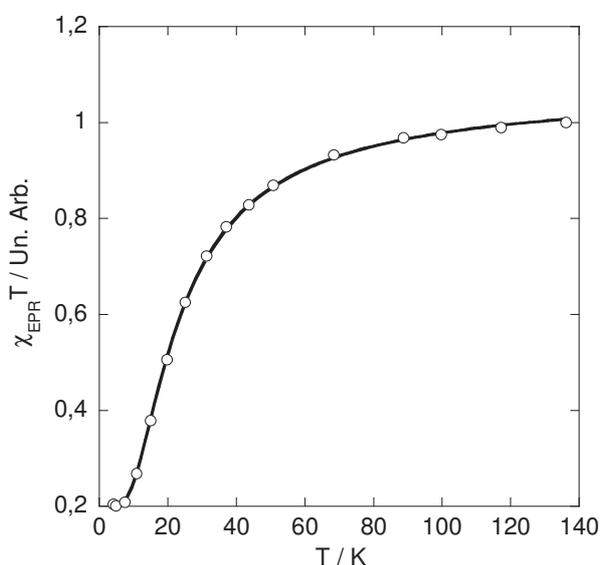


Figure 40 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de Pym-Ph dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

L'état fondamental est singulet avec $J_{AF}/k_B = -42.0 \pm 0.3$ K pour une concentration de 31 % de spins $\frac{1}{2}$ isolés.

II.6.4. Baguette de Pym-H

II.6.4.a. Cristal

La très grande fragilité des cristaux de baguette de Pym-H, ainsi que leur très petite taille, ne nous a pas permis de réaliser leur étude par RPE. En effet, je n'ai pas réussi à obtenir de cristaux de taille convenable pour la détermination de la structure par diffraction des rayons X, et ni pour les études par RPE. Il nous était impossible de les manipuler convenablement et de les placer sur le support adéquat sans les briser ou les émietter.

II.6.4.b. Solutions gelées

Comme nous avons prouvé la présence de la baguette dans notre domaine de travail, nous avons à nouveau réalisé l'étude sur trois concentrations : $6 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ M. La figure 41 présente la dépendance en température du produit de la valeur moyenne de la susceptibilité RPE de la baguette de Pym-H par la température, pour les trois concentrations $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M étudiées. L'ajustement des résultats expérimentaux à une loi de Bleaney Bowers corrigée d'une contribution de Curie conduit à un état fondamental singulet avec $J_{AF}/k_B = -55.6 \pm 0.7$ K pour une concentration de 8 % de spins $\frac{1}{2}$ isolés.

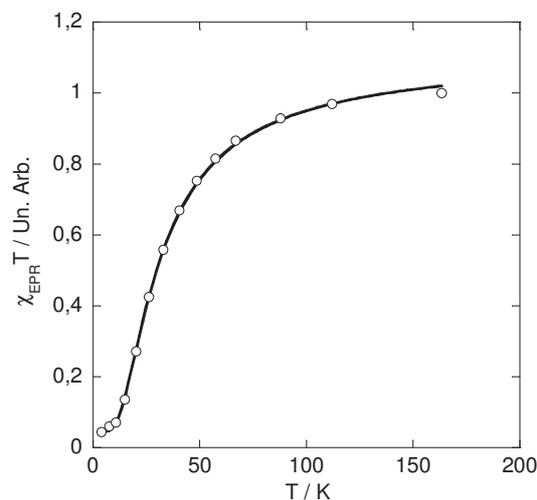


Figure 41 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de Pym-H dans la gamme de concentration $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Nous ne pouvons malheureusement comparer les valeurs du couplage d'échange entre le cristal de la baguette de Trz-Ph et celui de Pym-H, mais une comparaison des solutions est possible.

II.7. Comparaison des données obtenues par RPE et par SQUID

Le tableau suivant récapitule les constantes de couplage magnétique obtenues dans le cas des mesures RPE en solution gelée et de SQUID pour les composés de type baguette.

Complexe	Poudre		Solution		Cristal	
	J_{SQUID} (K)	$\rho_{S=1/2}$ (%)	J_{RPE} (K)	$\rho_{S=1/2}$ (%)	J_{RPE} (K)	$\rho_{S=1/2}$ (%)
Trz-H (2b)	-38.7 ± 0.7	14.5 ± 0.2	-37.6 ± 0.3	15.0 ± 0.5		
Trz-Ph (1b)	-31.8 ± 0.7	3.7 ± 0.2	-20.7 ± 1.2	23.4 ± 1.4	-28.9 ± 1.4	26 ± 1.3
Pym-Ph (2a)	-53.7 ± 0.7	2.3 ± 0.2	-42.0 ± 0.3	31.1 ± 2		
Pym-H (1a)	-65.0 ± 0.7	7.5 ± 0.2	-55.6 ± 0.7	7.7 ± 2		

Tableau 13 : Récapitulatif des constantes de couplage magnétique des échantillons de baguette.

En premier lieu, on constate que la nature du couplage magnétique est la même, à savoir un couplage antiferromagnétique unique, que ce soit à l'état solide de poudres polycristallines ou en solutions diluées. Ce résultat indique que l'espèce formée par auto-assemblage en solution persiste lors de l'évaporation du solvant et que le couplage entre les centres de cuivre garde la même nature. Un autre point remarquable est que la valeur des couplages d'échange J est comparable dans les deux cas. Elle est légèrement plus importante dans le cas des poudres polycristallines, mais avec le même ordre de grandeur. Il faut noter que la détermination de la double intégrale du signal RPE est parfois entachée d'erreurs importantes, qui ne sont pas forcément traduites par les incertitudes numériques résultant d'un ajustement. Il est très intéressant de remarquer que la proportion d'impureté paramagnétique présente dans les poudres polycristallines séchées est nettement inférieure à celle évaluée pour les solutions, hormis pour la baguette de Trz-H. Il apparaît donc que l'équilibre en solution entre les espèces mononucléaires et binucléaires favorise l'espèce $S = 1/2$.

II.8. Utilisation d'EasySpin dans l'ajustement des spectres RPE

Nous allons décrire les caractéristiques des spectres RPE des complexes de cuivre puis les ajustements effectués sur les baguettes dinucléaires. Un exemple de programme de simulation est donné dans l'annexe II.

II.8.1. Les caractéristiques des spectres de RPE des complexes étudiés

II.8.1.a. Tenseur g

Dans le cas de complexes à symétrie axiale, deux composantes de g sont attendues. La première valeur entrée correspond, dans EasySpin, à la composante perpendiculaire notée par la suite g_{\perp} , et la deuxième valeur à la composante parallèle g_{\parallel} .

II.8.1.b. Paramètre E

Lors de nos ajustements, nous n'avons pas, à cause de la largeur des raies, eu accès au paramètre E décrivant l'anisotropie de l'éclatement en champ nul.

II.8.1.c. Interactions entre électrons : dipolaire versus échange

Nous n'avons pas utilisé l'Hamiltonien \widehat{H}_{Ech} . En effet, les constantes de l'interaction isotrope sont de l'ordre du cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1} . Cette interaction est trop importante pour être visible sur les spectres RPE. Cependant, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1 lorsqu'il y a un couplage spin-orbite local combiné à une interaction d'échange, des termes anisotropes et antisymétriques de l'échange apparaissent. Le mélange des états fondamentaux et des états excités des spins électroniques en échange a pour conséquence d'élargir les raies de manière importante, masquant ainsi certaines interactions plus faibles comme l'interaction hyperfine.

II.8.1.d. Largeur de raie anisotrope liée à l'interaction hyperfine : HStrain

Lorsque l'élargissement de raie provoqué par l'échange ne permet pas de résoudre l'interaction hyperfine, on utilise un paramètre noté HStrain et qui est défini comme suit dans EasySpin : « Largeur de raie résiduelle (largeur totale à mi-hauteur FWHM), en MHz, décrivant l'élargissement dû à des couplages hyperfins non résolus. Les trois composantes sont les largeurs de raies gaussiennes dans les directions x, y et z du référentiel de la molécule. »

Nous procédons en mettant une largeur de raie pic à pic donnée par le biais du paramètre lwpp (en mT). Nous testons l'évolution de l'ajustement vers une raie plutôt gaussienne (pour les solutions) ou plutôt lorentzienne (pour les solides). Une fois la plus petite largeur de raie du spectre ajustée, nous rendons compte de l'asymétrie des raies due à l'interaction hyperfine non résolue par des valeurs de HStrain pouvant être différentes selon les axes.

II.8.2. Evolution en fonction de la température et modélisation des spectres de RPE des baguettes en bande X et en bande Q

Les valeurs des constantes de couplage J_{AF}/k_B dans le cas des baguettes sont suffisamment grandes pour considérer que la contribution de l'interaction d'échange est importante par rapport aux autres termes du hamiltonien de spin décrit dans le chapitre 1 de la première partie. On se situe dans la limite de l'échange fort, telle que la séparation entre les niveaux d'énergie singulet fondamental ($S = 0$) et triplet excité ($S = 1$) est beaucoup plus grande que la fréquence de Larmor ($h\nu$), si bien qu'aucune transition directe entre ces deux états n'est observable. Par conséquent, les spectres de RPE enregistrés sont uniquement la superposition des spectres observés pour les différents états de spin qui sont thermiquement peuplés à la température de l'expérience. L'intensité des signaux issus d'un multiplet est dépendante de la température selon la loi de Boltzmann : $I \propto e^{-\frac{E(S)}{kT}}/Z$ où Z est la fonction de partition et k la constante de Boltzmann. Cependant, on peut s'attendre à des spectres de RPE complexes pour plusieurs raisons :

i) Le mélange de plusieurs spectres provenant des différents multiplets. Ce point nécessite d'enregistrer et d'analyser les différents spectres RPE à différentes températures dans le but d'identifier les signaux provenant des différents états de spin. Dans le cas des baguettes comportant deux centres paramagnétiques $S = 1/2$ nous nous attendons à observer une seule espèce dans le cas où $S = 1$ et à une absence de spectre pour $S = 0$.

- ii) Un autre point important à souligner est le non alignement des tenseurs **D** et **g** qui peut compliquer l'analyse des spectres en solution gelée, ceux-ci ne permettant pas d'accéder aux axes principaux et aux valeurs principales de ces tenseurs.
- iii) La présence d'espèces mononucléaires de spin $S = 1/2$ mises en évidence par spectrométrie de masse, les mesures de SQUID et de RPE.

II.8.2.a. Comparaison des spectres de RPE des baguettes en bande X

Il a été établi que toutes les baguettes étudiées ont un état fondamental singulet. Pour accéder au triplet de spin, nous avons exploité les spectres de RPE obtenus à une température proche du maximum de la courbe de susceptibilité $\chi = f(T)$ de manière à augmenter le ratio entre les populations de spin 1 et celles de spin $1/2$ des espèces mononucléaires. Bien que les spectres en bande X des quatre baguettes en solution à $6 \cdot 10^{-3}$ M dans l'acétonitrile soient larges et sans structure résolue, il apparaît clairement qu'ils sont semblables deux à deux (voir figure 42).

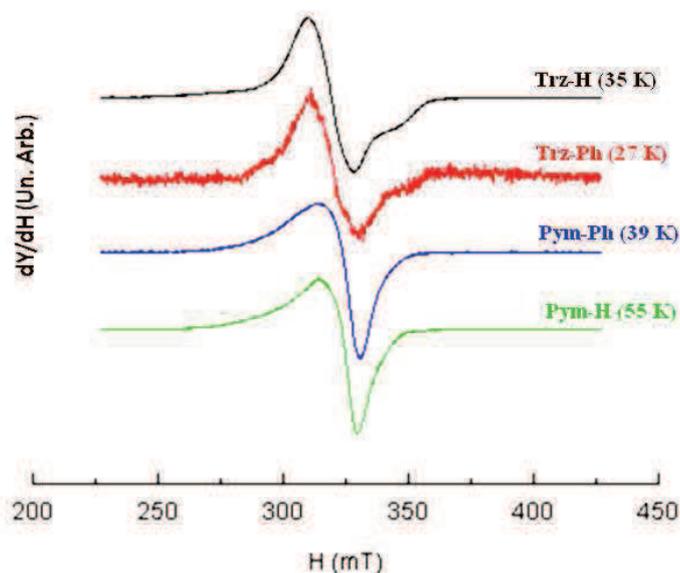


Figure 42 : Spectres des différentes baguettes en solution ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN) enregistrés en bande X au voisinage du maximum de susceptibilité.

L'allure des spectres des baguettes construites sur le ligand triazine est très différente de celle des baguettes élaborées avec le ligand pyrimidine. Ce type de spectre est habituellement qualitativement décrit dans la littérature comme caractéristique d'un complexe de cuivre dinucléaire antiferromagnétique^{18,19}. Il faut remarquer que le signal faible 'à champ moitié', correspondant à la transition 'interdite' ($\Delta M_S = \pm 2$), n'a été observé pour aucun des complexes étudiés. Pour rendre compte de la forme observée, plusieurs modélisations sont envisageables et l'étude des baguettes de Trz-H et de Pym-H a été effectuée en bande Q pour tenter d'extraire les paramètres RPE.

II.8.2.b. Baguettes de Pym-H et de Pym-Ph ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN)

Compte-tenu du couplage antiferromagnétique et de la valeur de J estimée par les mesures de SQUID et de spectroscopie RPE, seul le spectre du doublet des espèces mononucléaires ne devrait être observé à 4 K. De fait, en bande X, le signal de la baguette Pym-H à 4 K (fig. 43) est bien la signature d'un ion Cu(II) qui est simulée avec une largeur de raie égale à 6 mT.

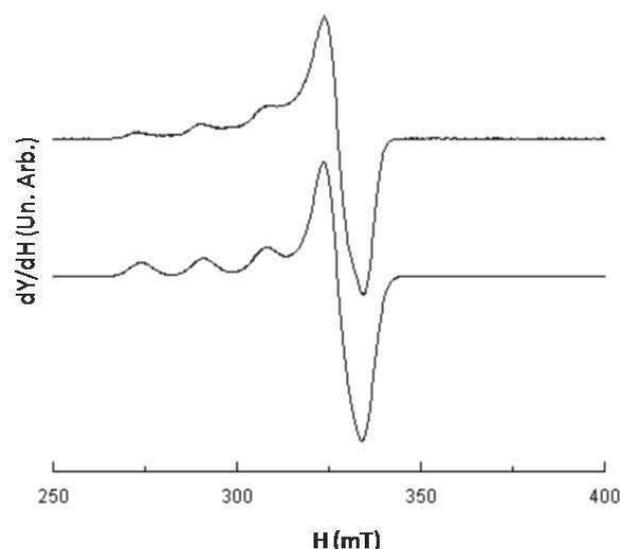


Figure 43 : Spectre expérimental de la baguette de Pym-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN) en bande X à 4 K (en haut) et sa modélisation (en bas).

On note la présence d'une structure hyperfine (4 raies) ($A_{//} = 516$ MHz) provenant du couplage du spin électronique de l'électron célibataire avec le spin nucléaire de l'ion cuivrique ($I = 3/2$) avec une symétrie axiale définie par ($g_{\perp} = g_x = g_y = 2.0467$ et $g_{//} = g_z = 2.2404$). La valeur de $g_{//} > g_{\perp}$ est caractéristique d'un complexe de cuivre(II) d^9 pour lequel l'électron célibataire occupe une orbitale dx^2-y^2 ^{20,21}. De plus, le rapport de la composante parallèle de g sur celle de la constante hyperfine ($g_{//}/A_{//}$) = $2.2404/0.0172 = 130 \text{ cm}^{-1}$ rend bien compte d'un environnement très peu distordu^{22,23}.

Lorsque la température augmente (fig. 44), une autre espèce apparaît autour de 11 K et masque celle qui était présente à 4 K avec un déplacement global vers les bas champs. Elle correspond au peuplement progressif de l'état triplet avec un rapport des intensités correspondant à la loi de Boltzmann. Ces spectres présentant une structure large peu résolue, nous avons reproduit cette expérience en bande Q (fig. 45) pour tenter d'obtenir plus d'informations. Il est à noter que les spectres en bande X et en bande Q n'ont pas été enregistrés au même moment ni à partir des mêmes solutions, c'est pourquoi la concentration en espèces mononucléaires signées par un doublet peut être différente. On remarque aussi que l'enregistrement des spectres à 4 K n'a pas été possible pour des raisons liées à la stabilité de la température et à des vibrations rendant impossible l'enregistrement de spectres avec un rapport signal/bruit acceptable.

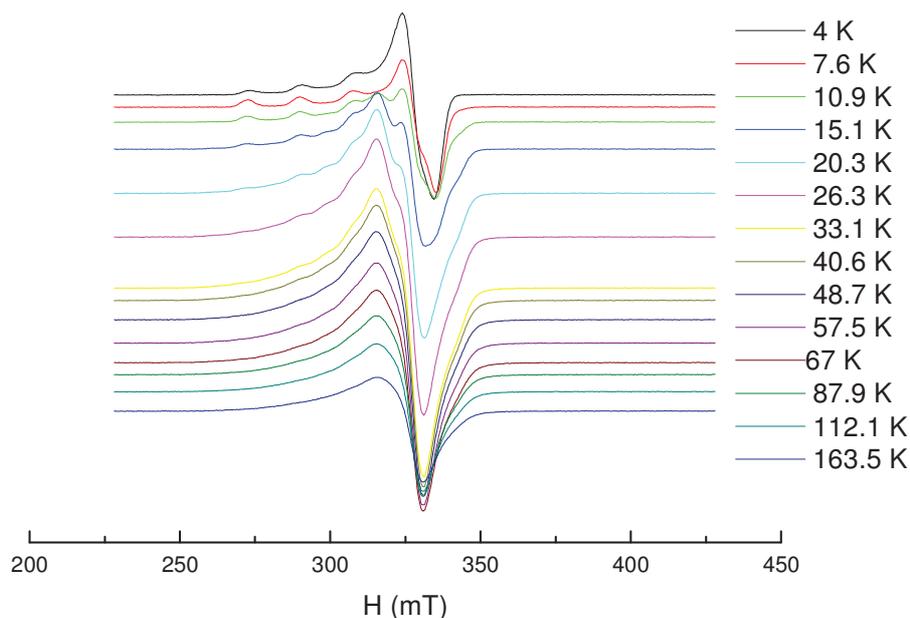


Figure 44 : Evolution en fonction de la température du spectre RPE en bande X de la baguette de Pym-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN).

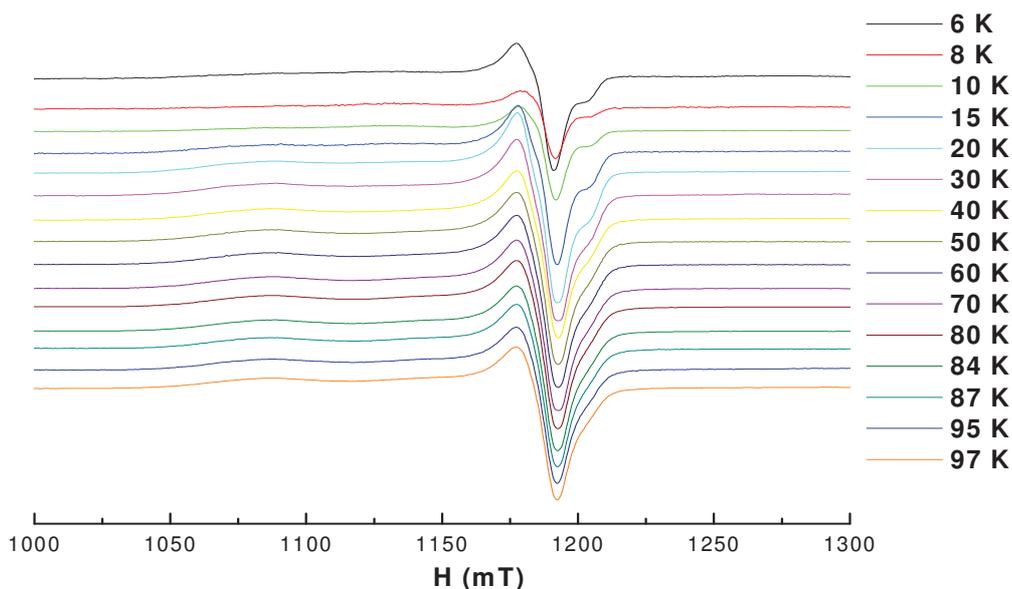


Figure 45 : Evolution en fonction de la température du spectre RPE en bande Q de la baguette de Pym-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN).

On note pour cette préparation l'absence de la signature du doublet 'ion Cu(II)', indiquant que le signal observé est a priori celui du triplet de spin en équilibre avec le singulet. Par ailleurs, la position du pic principal vers 1180 mT ne varie pas avec la température, contrairement à ce qui avait été observé pour les spectres en bande X de la baguette de Pym-H. Ceci nous amène à penser que la différence observée entre les spectres enregistrés en bande X et les spectres enregistrés en bande Q pour cette baguette provient bien de la différence de population de spin $S = \frac{1}{2}$ présente dans la solution initiale. Celle-ci est importante pour les expériences menées en bande X, alors qu'en bande Q la solution initiale semble ne pas ou très peu contenir de ces espèces, car on observe toujours la même espèce de spin $S = 1$ avec une intensité plus ou moins importante et une largeur de raie plus ou moins grande. L'ajustement du spectre de la baguette de Pym-H à 30 K est montré sur la figure 46. Il est important de

noter que les mêmes paramètres reproduisent le spectre en bande X au dessus d'une température de 30 K.

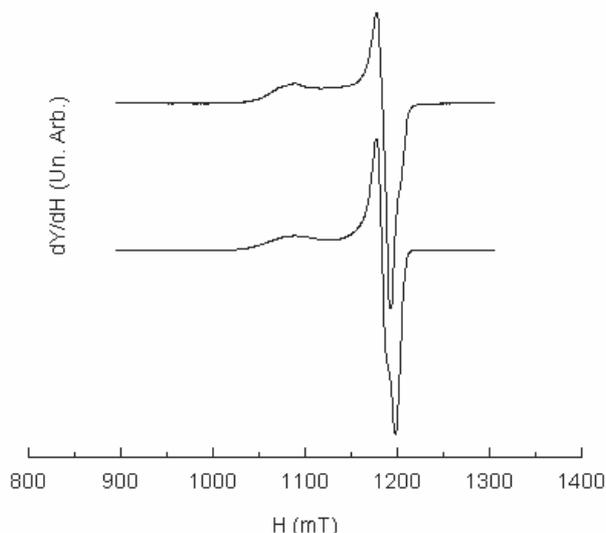


Figure 46 : Spectre expérimental en bande Q (en haut) et simulé (en bas) de la baguette de Pym-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN) à 30 K.

Les paramètres suivants sont obtenus par la simulation:

$$g_{\perp} = 2.045 ; g_{\parallel} = 2.237 ; D = 0.0069 \text{ cm}^{-1} ; HStrain [0 \ 55,6] \text{ mT} ; Lwpp = 13 \text{ mT}.$$

La valeur de D ne peut être déduite de l'observation du spectre expérimental, car elle est comprise dans la largeur de raie, que ce soit dans la partie parallèle ou perpendiculaire du spectre. D'autre part, nous n'avons que peu de points dans la partie perpendiculaire du spectre donnant accès à D . A noter également que l'ajustement n'est pas parfait car les intensités relatives du doublet de cette partie perpendiculaire sont inversées. Dans l'approximation du dipôle ponctuel, la valeur de D est liée à la distance entre les noyaux en interaction d'après l'équation:

$$r(\text{\AA}) = \left[0.433 g_{\perp}^2 / \left(D/h (\text{cm}^{-1}) \right) \right]^{1/3}$$

On obtient alors $r_{\text{Pym-H}}(\text{RPE}) = 6.40 \text{ \AA}$ à comparer aux données cristallographiques qui proposent $r_{\text{Pym-H}}(\text{RX}) = 5.945 \text{ \AA}$. Un tel désaccord est courant et il est généralement attribué à la faiblesse de l'approximation des dipôles ponctuels.

Comme indiqué, nous n'avons pas enregistré les spectres en bande Q pour la baguette Pym-Ph. Les spectres RPE de la baguette Pym-Ph en bande X à différentes températures sont présentés dans la figure 47. Comme expliqué précédemment, le spectre observé à 4 K signe les espèces mononucléaires de Cu(II) avec une symétrie axiale. On observe également dans la partie parallèle, comme pour la baguette Pym-H, la superposition des signatures des espèces $S = 1/2$ et $S = 1$. La contribution de l'espèce mononucléaire diminue lorsque la température augmente et on observe concomitamment un élargissement des raies dû à l'interaction d'échange. A haute température, le spectre doit être essentiellement celui de l'espèce $S = 1$.

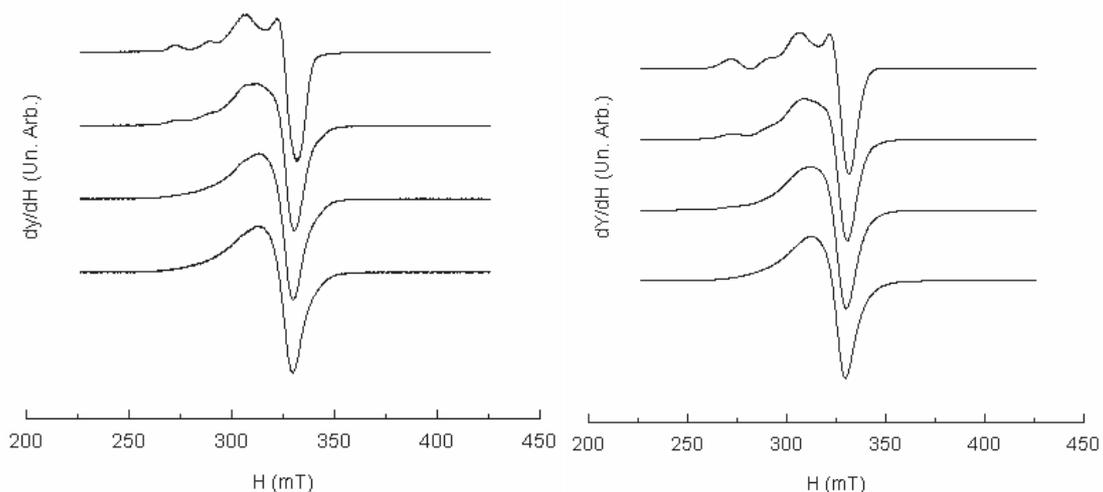


Figure 47 : Spectres expérimentaux en bande X (à gauche) et modélisations (à droite) du spectre de la baguette de Pym-Ph ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN) à 4, 15, 31 et 89 K (de haut en bas).

Considérant que les spectres de la baguette Pym-Ph étaient peu différents de ceux de la baguette Pym-H, le spectre enregistré à 89 K est simulé avec les paramètres suivants:

$$g_{\perp} = 2.050 ; g_{\parallel} = 2.206 ; D = 0.0068 \text{ cm}^{-1} ; H\text{Strain} [11 \ 18] \text{ mT} ; Lwpp = 12 \text{ mT}.$$

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour la baguette Pym-H. On peut en déduire que le substituant 'phényle' ne modifie pas la géométrie de la baguette de manière importante, car une telle modification induirait des variations importantes, à la fois du tenseur g et du tenseur D . On peut également noter qu'une contribution anisotrope au tenseur D n'est pas nécessaire pour rendre compte des spectres observés.

II.8.2.c. Baguettes de Trz-H et de Trz-Ph ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN)

Le spectre en bande Q de la baguette Trz-H en solution ($6 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'acétonitrile est plus complexe que celui observé précédemment pour la baguette Pym-H (fig48).

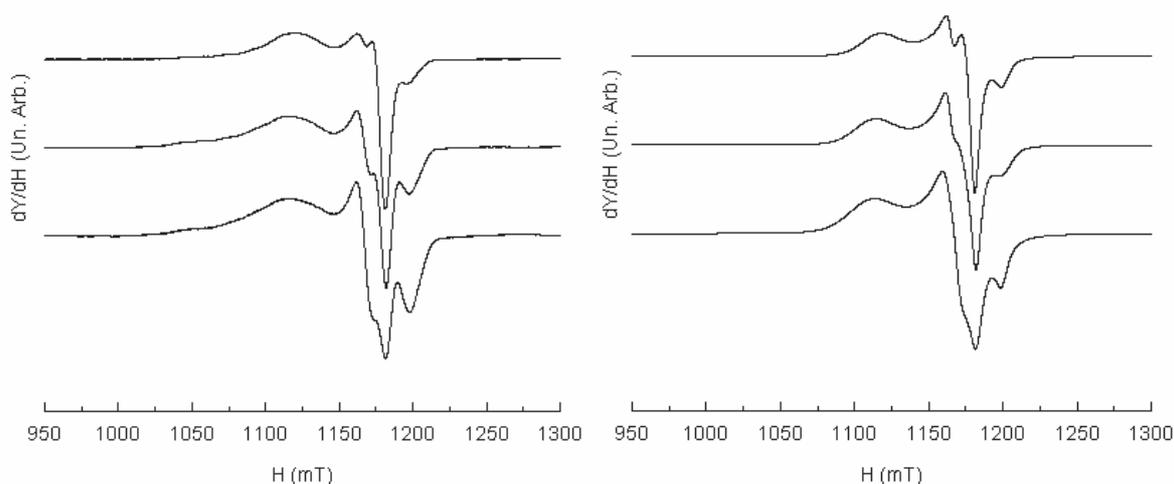


Figure 48 : Spectre expérimental en bande Q (à gauche) et simulé (à droite) de la baguette de Trz-H ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN) à 5.4 K, 12 K et 18 K (de haut en bas).

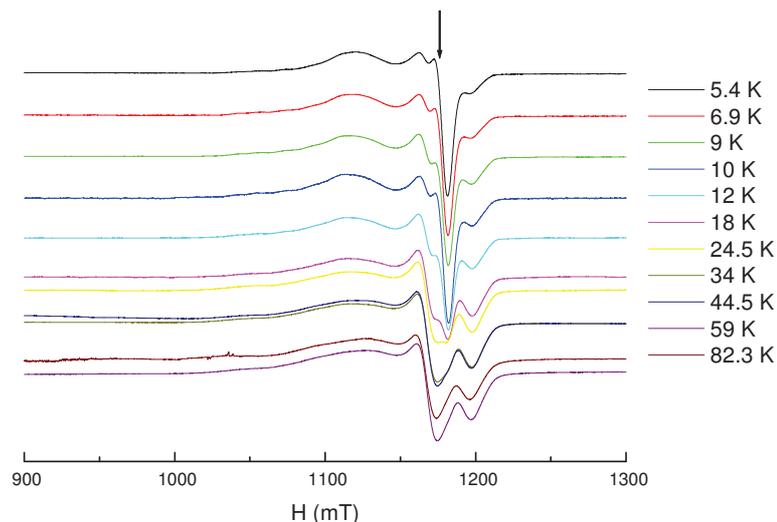


Figure 49 : Evolution en fonction de la température du spectre RPE en bande Q de la baguette de Trz-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN).

La superposition des signatures de deux espèces peut être notée à basse température, tant en bande X qu'en bande Q (fig. 49). Contrairement à la situation notée pour la baguette Pym-H, une simulation du spectre en bande Q avec le seul état triplet n'est pas satisfaisante (tableau 14). Cette modélisation conduit à des valeurs de g_x supérieures à g_y et g_z avec une perte de l'axialité du tenseur ce qui est peu probable si on compare les valeurs par rapport à un système mononucléaire de cuivre(II) octaédrique distordu qui contient les mêmes type de ligand³⁰.

Température (K)	g_x	g_y	g_z	D (MHz)
5.4	2.176	2.071	2.043	326
12	2.185	2.071	2.047	377
18	2.190	2.072	2.052	436

Tableau 14 : Composantes principales du tenseur \mathbf{g} et composante isotrope de l'éclatement en champ nul (D) issus de l'ajustement des spectres expérimentaux de la baguette de Trz-H décrits sur la figure 48.

On remarque que l'intensité de la transition notée par une flèche sur la figure 49 diminue quand la température augmente pour disparaître vers 80 K. Ce pic correspond vraisemblablement à l'espèce $S = 1/2$. Nous avons par conséquent simulé un spectre à une température supérieure à 30 K où la contribution de l'espèce $S = 1/2$ a quasiment disparu. La modélisation est représentée sur la figure 50 avec les paramètres suivants :

$$g_{\perp} = 2.054 ; g_{\parallel} = 2.208 ; D = 0.0208 \text{ cm}^{-1} ; Lwpp = 17.5 \text{ mT}.$$

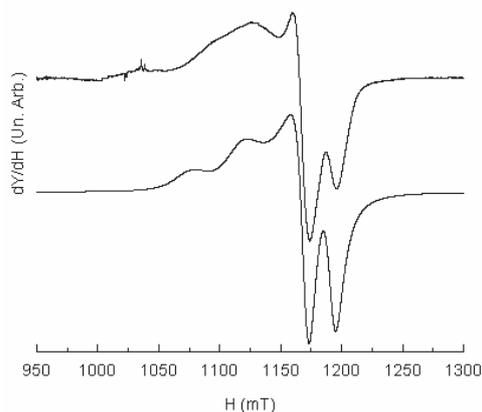


Figure 50 : Spectre expérimental en bande Q à 34 K (en haut) et simulé (en bas) de la baguette de Trz-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN).

En l'absence de données cristallographiques, si on se réfère à la distance entre ions Cu(II) connues pour la baguette Trz-Ph, on constate que la valeur de D issue de la modélisation pour Trz-H est bien plus grande que ne le laisse prévoir l'approximation du dipôle ponctuel qui donnerait $D = 0.0076 \text{ cm}^{-1}$ pour une distance de 6.226 Å. On a vérifié que les spectres observés en bande X sont bien reproduits avec le jeu de paramètres obtenu en bande Q (fig. 51).

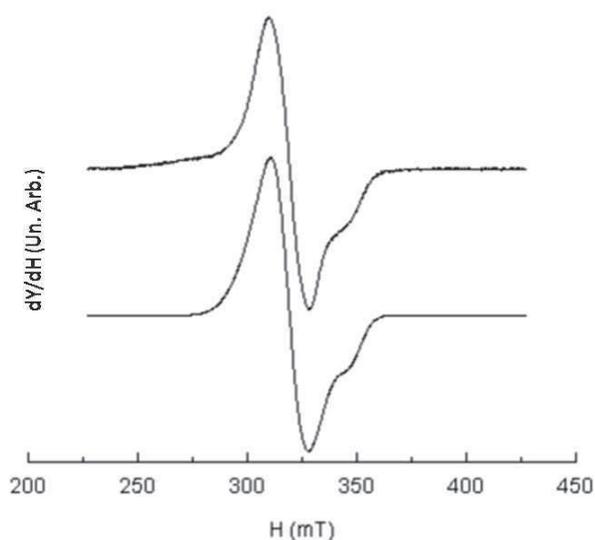


Figure 51 : Spectre expérimental en bande X à 89 K (en haut) et simulé (en bas) de la baguette de Trz-H (6.10^{-3} M/ CH_3CN).

En l'absence de données en bande Q, les spectres en bande X de la baguette Trz-Ph enregistrés à différentes températures (fig. 52) sont directement simulés en tenant compte de la présence d'une espèce $S = 1/2$ à basse température. Les paramètres suivants sont obtenus :

$$g_{\perp} = 2.049 ; g_{\parallel} = 2.223 ; D = 0.0197 \text{ cm}^{-1} ; Lwpp = 17.2 \text{ mT}.$$

Il y a certainement d'autres façons de modéliser le spectre à basse température. Cependant, les espèces mononucléaires n'étant pas pertinentes pour ces études portant sur la baguette, nous nous sommes contentés d'un jeu de paramètres permettant d'obtenir une simulation correcte et de le conserver pour suivre l'évolution en fonction de la température. La proportion

d'espèces mononucléaires est bien évidemment fixée, et seule la proportion de triplet relative à la baguette évolue avec la température comme défini par l'équilibre singulet-triplet.

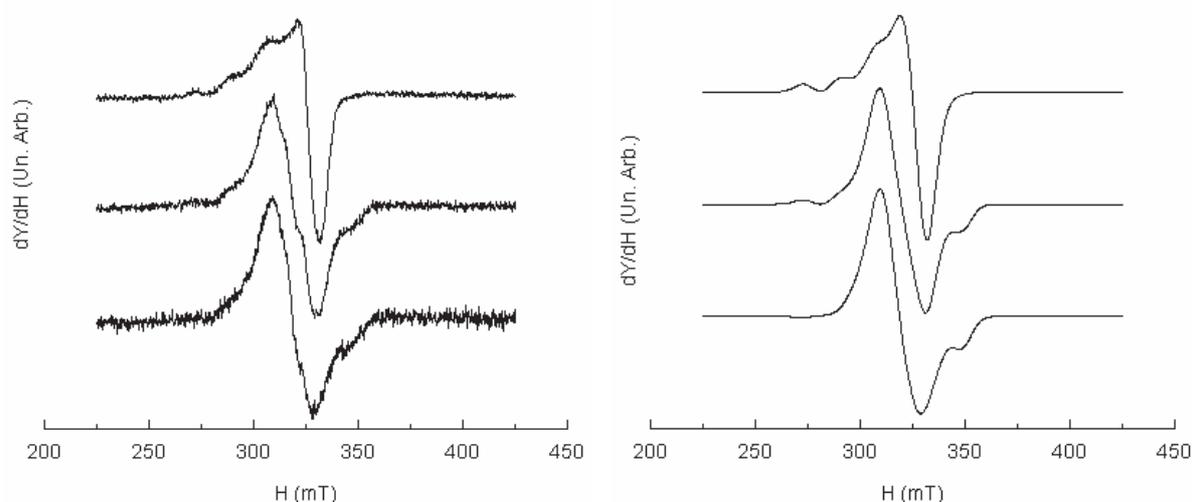


Figure 52 : Spectres expérimentaux en bande X (à gauche) et modélisations (à droite) de la baguette de Trz-Ph (6.10^{-3} M/ CH_3CN) à 5, 16 et 34 K (de haut en bas).

Les différents paramètres issus des simulations des spectres RPE en bande X et Q pour l'ensemble des baguettes étudiées sont regroupés dans le tableau 15.

Baguette	J_{AF}/k_B ⁽¹⁾ (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	D_{sim} (cm^{-1})	D_{punct} ⁽²⁾ (cm^{-1})	[HStrain $_{\perp}$ HStrain $_{\parallel}$] (mT)	Lwpp (mT)
Trz-H Bande X	-37.6 ± 0.3	2.041	2.242	0.0212	-		17.3
Trz-H Bande Q	-	2.054	2.208	0.0208		17.5	
Trz-Ph Bande X	-20.7 ± 1.2	2.049	2.223	0.0197	0.0075 ⁽³⁾		17.2
Pym-Ph Bande X	-42.0 ± 0.3	2.050	2.206	0.0068		[11 18]	12.0
Pym-H Bande X	-55.6 ± 0.7	2.053	2.231	-	0.0081 ⁽⁴⁾	[0 39]	12.0
Pym-H Bande Q	-	2.045	2.237	0.0069		[0 55.6]	13.0

⁽¹⁾ données de RPE en solution. ⁽²⁾ Calculé dans l'approximation du dipôle ponctuel. ^(3,4) Calculé à partir des données cristallographiques : $r_{Cu-Cu}=6.226$ Å (Trz-Ph) ; $r_{Cu-Cu}=5.945$ Å (Pym-H).

Tableau 15 : Paramètres de simulation des spectres de RPE des baguettes.

II.9. Discussion

L'état fondamental magnétique de l'ensemble des baguettes étudiées est singulet, résultant d'une interaction d'échange antiferromagnétique entre les deux ions Cu(II) quel que soit le ligand pontant, avec des valeurs de J/k_B comprises entre - 65 K et - 20 K. Ces résultats sont comparables aux valeurs de J/k_B déterminées pour des complexes binucléaires pontés par des ligands de type imidazole^{24,25,26}. On note cependant que les constantes d'échange sont plus faibles dans le cas des espaceurs triazines comparés aux espaceurs pyrimidine, ce qui peut être directement corrélé à la distance internucléaire qui est plus faible dans le cas de la baguette Pym-H. L'effet du substituant phényle sur le ligand pontant Pym ou Trz est une diminution du couplage d'échange. Il est difficile de faire un lien direct avec les paramètres structuraux

puisque nous ne disposons pas de toutes les structures cristallines. Cela étant, les nombreuses études visant à l'établissement de corrélations magnéto-structurales 'universelles' dans les complexes binucléaires de cuivre n'ont pas abouti, y compris pour la grande famille des complexes pontés par des atomes d'oxygène (par exemple les carboxylates de Cu²⁷), mettant plutôt en évidence les difficultés inhérentes à la détermination de l'origine de l'interaction d'échange selon les schémas présentés dans la première partie de ce mémoire²⁸. On peut néanmoins noter que la distorsion observée pour la baguette Trz-Ph peut être à l'origine de cette tendance. On observe en effet une orientation relative des axes Jahn-Teller (dirigés habituellement selon la perpendiculaire 'z' au plan carré de l'octaèdre) avec un angle d'environ 46° pour la baguette Trz-Ph. Cette baguette présente une structure en « S » fortement prononcée par rapport à la baguette Pym-H où l'angle entre les deux axes est de 4.7° seulement. La planéité du motif Cu-Ligand-Cu peut favoriser la non orthogonalité des orbitales magnétiques et donc décroître la contribution ferromagnétique à l'échange, ce qui revient à augmenter la contribution antiferromagnétique globale. On peut supposer que cette distorsion se produit également pour la baguette Pym-Ph, car elle est observée pour des bâtonnets de Fe(II) complexés à des ligands 2-phényle-pyrimidine fonctionnalisés²⁹. Cette hypothèse sera examinée dans la partie suivante concernant les complexes tétranucléaires sous forme de grilles, car les calculs DFT mettent clairement en évidence un lien entre l'orientation des axes Jahn-Teller et la nature du couplage d'échange.

Les valeurs de g obtenues en bande Q confirment le caractère axial des baguettes. Ainsi que rappelé dans la première partie, les valeurs de $g_{//} > g_{\perp}$ sont caractéristiques d'un complexe de cuivre(II) d^9 pour lequel l'électron célibataire occupe une orbitale $d_{x^2-y^2}$. En l'absence des données d'un complexe mononucléaire identique, on peut comparer ces valeurs à un complexe de cuivre(II) octaédrique distordu similaire à base de pyridylhydrazone³⁰ ($g_{\perp} = 2.08$, $g_{//} = 2.25$).

Le tableau 15 indique un paramètre D différent selon la nature du ligand central: celui-ci est environ le triple pour Trz relativement à Pym, indépendamment de la présence du substituant, alors que l'approximation du dipôle ponctuel qui peut être utilisée pour les complexes de structure résolue conduirait à des valeurs proches de D_{exp} et devrait même présenter la tendance inverse, dans la mesure où la distance internucléaire est plus faible pour le ligand Pym (voir la colonne D_{punct} du tableau 15). Il faut noter que les valeurs de D , estimé dans l'état triplet, de l'ordre de 0.016 cm^{-1} sont indiquées pour un complexe tétranucléaire de Cu(II) formé à partir de bis(pyridine)pyrimidine, soient 3 atomes d'azote pontants dans une géométrie proche de Trz ou Pym, pour une distance entre centres paramagnétiques estimée à 6.5 \AA ³¹. La différence entre les valeurs de D peut être qualitativement reliée à la différence notée pour le couplage d'échange suivant l'additivité des contributions d'échange et dipolaire³². Une contribution d'échange anisotrope est difficile à estimer³³ car celle-ci fait qualitativement intervenir le couplage spin-orbite, or les tenseurs g sont très semblables pour les deux ligands, et les écarts estimés seraient donc semblables. Une éventuelle contribution anisotrope, indépendamment de son origine – dipolaire géométrique ou de type échange antisymétrique – devrait avoir une influence sur les positions des pics si elle était mesurable. Or les spectres obtenus peuvent être simulés sans contribution anisotrope autre que le tenseur g , ce qui signifie que les autres contributions sont 'noyées' dans les largeurs de raie.

Pour conclure cette partie, il est intéressant et original d'avoir pu obtenir les entités dinucléaires constitutives des grilles dont les propriétés sont discutées dans la suite. La connaissance de l'ensemble de leurs caractéristiques, structurales et magnétiques, sera utile lors de la discussion des propriétés des grilles qu'elles forment par assemblage.

III. Grilles de triazine et pyrimidine

Comme pour leurs homologues dinucléaires de type baguette, les résultats pour chacune des grilles synthétisées seront présentés séparément, avec la séquence suivante : i) structure cristalline et propriétés à l'état solide ; ii) propriétés des mêmes complexes en solution, discussion de la nature et de la stabilité relative des espèces présentes en solution. Le protocole élaboré pour assurer la reproductibilité des mesures a été décrit auparavant et il est suivi pour l'ensemble des expériences décrites. Les propriétés magnétiques mesurées par RPE seront ensuite présentées, puis nous ferons la synthèse des comportements magnétiques observés en fonction des spécificités structurales des grilles. En augmentant le nombre de noyaux en interaction, l'interaction magnétique va devenir plus compliquée car le nombre d'arrangement géométriques possibles de chacun des centres dépend de la topologie du complexe. La structure cristalline des grilles tétranucléaires apportera des informations permettant de simplifier le traitement général de l'interaction d'échange, en particulier par la méthode de la fonctionnelle densité (DFT).

III.1. Caractérisation structurale et étude de stabilité en solution

Les complexes tétranucléaires de type grille sont constitués de quatre ligands bis-tridentate et quatre ions Cu(II). Chaque centre métallique est situé au nœud de deux ligands orthogonaux entre eux et chaque ion Cu(II) est entouré de six azotes dans une géométrie octaédrique distordue. Les paramètres de mailles de chacune des grilles sont donnés dans l'annexe III. Les ligands bis-tridentates sont arrangés parallèlement deux à deux de chaque côté du cœur central Cu₄ carré. Deux ligands sont situés au-dessus du plan moyen formé par les quatre ions Cu(II) et deux ligands sont au-dessous. La neutralité de la charge est assurée par la présence de huit ions triflates (OTf)⁻. Les paramètres cristallographiques pertinents des grilles, à savoir les angles et distances particuliers sont donnés dans les tableaux 16 et 17 et représentés dans la figure 53. En effet, chaque ion cuivre est lié à deux azotes provenant d'unités pyridine, situées aux extrémités des ligands, deux azotes provenant de l'unité centrale du ligand (une pyrimidine ou une triazine) et deux azotes provenant de l'unité hydrazone du ligand.

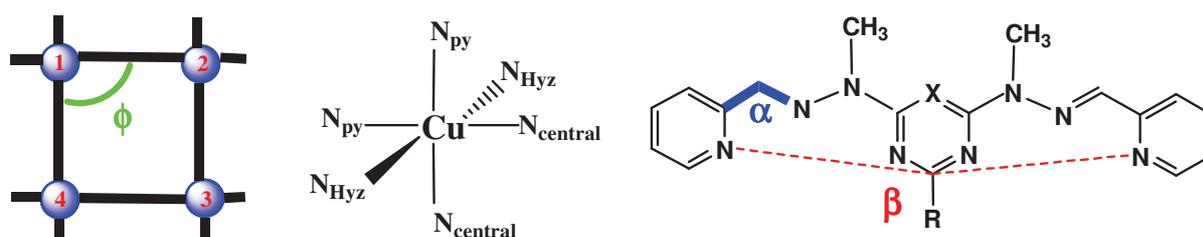


Figure 53 : Paramètres cristallographiques importants des grilles.

De plus, nous avons défini pour chacun des côtés de la grille des plans moyens, soient les plans moyens des baguettes constitutives, et mesuré l'angle δ_{ij} que forme chacun de ces plans entre eux. Les résultats sont indiqués dans le tableau 17.

Grilles	$i-j$	$d(\text{Cu-N}_{\text{py}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Cu-N}_{\text{py}})_{j \rightarrow i}$	$d(\text{Cu-N}_{\text{cent}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Cu-N}_{\text{cent}})_{j \rightarrow i}$	$d(\text{Cu-N}_{\text{hyz}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Cu-N}_{\text{hyz}})_{j \rightarrow i}$
Trz-Ph	1-2	2.044(4)	2.242(4)	2.110(5)	2.346(4)	2.098(4)	2.052(4)
	2-3	2.060(5)	2.265(4)	2.100(4)	2.321(4)	1.949(4)	2.088(4)
	3-4	2.061(5)	2.240(4)	2.113(4)	2.290(4)	1.972(4)	2.025(4)
	4-1	2.089(5)	2.275(4)	2.125(5)	2.331(4)	1.968(4)	2.052(4)
Trz-H	1-2	2.092(4)	2.216(4)	2.072(4)	2.237(4)	1.966(4)	2.088(4)
	2-3	2.092(4)	2.216(4)	2.072(4)	2.237(4)	1.966(4)	2.025(4)
	3-4	2.092(4)	2.216(4)	2.072(4)	2.237(4)	1.966(4)	2.098(4)
	4-1	2.092(4)	2.216(4)	2.072(4)	2.237(4)	1.966(4)	2.054(4)
Pym-Ph	1-2	2.078(6)	2.198(5)	2.138(7)	2.280(5)	2.159(6)	2.054(4)
	2-3	2.088(5)	2.214(6)	2.184(6)	2.313(4)	1.981(6)	2.054(4)
	3-4	2.096(6)	2.231(6)	2.148(7)	2.234(6)	1.969(5)	2.054(4)
	4-1	2.051(7)	2.248(6)	2.122(7)	2.267(6)	1.977(5)	2.035(5)
Pym-H	1-2	2.323(7)	2.323(4)	2.275(5)	2.275(5)	2.054(5)	1.993 (5)
	2-3	2.046(5)	2.018(5)	2.033(6)	2.039(5)	1.965(5)	2.020(6)
	3-4	2.378(5)	2.377(5)	2.246(5)	2.246(6)	2.090(4)	2.080(6)
	4-1	2.018(4)	2.046(4)	2.039(5)	2.033(5)	1.971(6)	2.054(5)

Tableau 16 : Longueurs de liaisons (Å) des atomes de cuivre aux azotes coordinants.

Grilles	$i-j$	$d(\text{Cu}_i\text{-Cu}_j)$	$\alpha_{i \rightarrow j}$	$\alpha_{j \rightarrow i}$	$\beta_{i \rightarrow j}$	$\phi_{i \rightarrow j}$	$ij-jk$	$\delta_{ij \rightarrow jk}$
Trz-Ph	1-2	6.579(5)	115.1(4)	118(4)	174.5	86.08(7)	12-23	89.4
	2-3	6.527(5)	115.6(3)	118.6(5)	176,4	93.52(10)	23-34	89,2
	3-4	6,505(5)	114,6(4)	118,8(5)	177,4	96.40(5)	12-34	9.6
	4-1	6.560(5)	116(5)	117.3(4)	174.7	92.52(8)	23-41	2.0
Trz-H	1-2	6.431(5)	117.9(6)	114.2(4)	178.3	89.80(8)	12-23	90.0
	2-3	6.431(5)	117.9(6)	114.2(6)	178.3	89.80(8)	23-34	90.0
	3-4	6.431(5)	117.9(5)	114.2(5)	178.3	89.80(8)	12-34	5
	4-1	6.431(5)	117.9(4)	114.2(4)	178.3	89.80(8)	23-41	0
Pym-Ph	1-2	6.548(5)	117.4(5)	116.4(6)	178.8	90.44(12)	12-23	88.2
	2-3	6.442(5)	116.9(7)	116.3(5)	177.4	89.63(10)	23-34	89.3
	3-4	6.479(5)	119.3(5)	115.4(5)	177.1	89.87(5)	12-34	6.0
	4-1	6.577(5)	116.7(6)	118.1(8)	179.4	87.86(8)	23-41	3.0
Pym-H	1-2	6.564(5)	119.6(5)	119.6(9)	179.6	89.44(7)	12-23	89.4
	2-3	6.062(5)	114.6(9)	113.0(5)	172.7	90.56(13)	23-34	89.6
	3-4	6.645(5)	116.8(5)	116.8(7)	178.5	90.57(5)	12-34	27.2
	4-1	6.062(5)	113.0(5)	114.6(6)	172.7	89.43(8)	23-41	5.5

Tableau 17 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) décrits dans la figure 53.

III.1.1. Grille de Trz-H

III.1.1.a. Analyse structurale

La grille de Trz-H cristallise dans le groupe d'espace L_{42d} appartenant au système cristallin tétragonal. La structure cristalline est présentée dans la figure 54. Elle est formée de quatre atomes de cuivre autour desquels quatre ligands bis-tridentate sont quasi parallèles deux à deux (0° vs 4.9°). Les distances du métal aux atomes d'azote reliés aux pyridines et triazines sont plus longues que celles aux azotes des hydrazones, respectivement 2.15 Å vs 2.01 Å en moyenne. Les angles des sites de complexation N-Cu-N du ligand bis-tridentate sont de 75° environ entre l'azote de la pyridine et de l'hydrazone adjacente et sont éloignés de ceux d'un

octaèdre idéal. La géométrie autour des atomes de Cu(II) imposée par la structure du ligand bis-tridentate est octaédrique distordue.

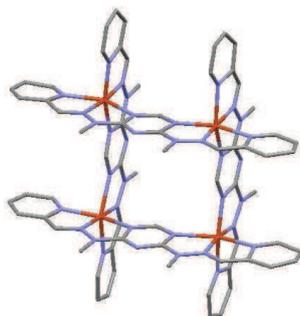


Figure 54 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de Trz-H. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

Les quatre atomes de cuivre(II) forment un carré parfait, avec une distance identique entre les centres métalliques (6.431 Å) et des angles $\phi_{i \rightarrow j}$ (CuCuCu) de 89.8 °. On note une élévation des distances Cu-N_{py} et Cu-N_{central} sur chacun des atomes de cuivre par rapport aux autres distances Cu-N d'environ 0.14 Å ce qui correspond à un axe de distorsion Jahn-Teller. La configuration carrée de la grille et les plans portés par les ligands bis-tridentates parallèles deux à deux se combinent et organisent ces axes perpendiculairement entre eux (fig. 55).

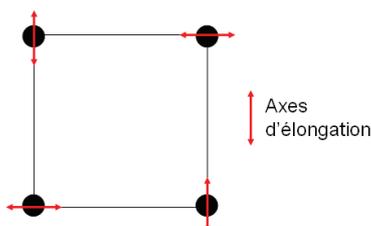


Figure 55 : Représentation schématisée des axes d'élongation autour des centres métalliques.

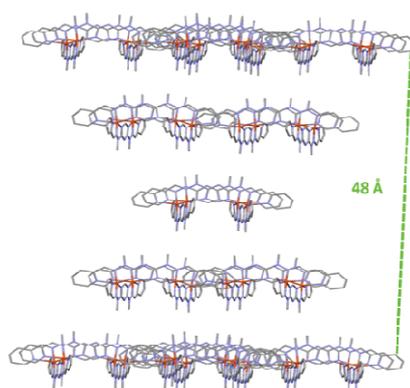


Figure 56 : Arrangement de la grille de Trz-H au sein du cristal.

L'empilement moléculaire au sein de la maille cristalline consiste en cinq plans séparés d'une distance de 12 Å par des ions triflates ou des molécules de solvant, contenant respectivement quatre, deux et une grille de manière symétrique par rapport au plan central (figure 56). A l'intérieur des deux premiers plans, on note des distances courtes (3.6 Å) entre les pyridines extérieures appartenant à des grilles voisines. Elles traduisent vraisemblablement des interactions π - π .

III.1.1.b. Etude des complexes en solution

III.1.1.b.1. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Les résultats sont présentés dans la figure 57 et le tableau 18. Comme pour la baguette réalisée à partir du même ligand, l'allure des spectres aux différentes concentrations est similaire et aucun déplacement significatif de la bande d'absorption principale n'est observé.

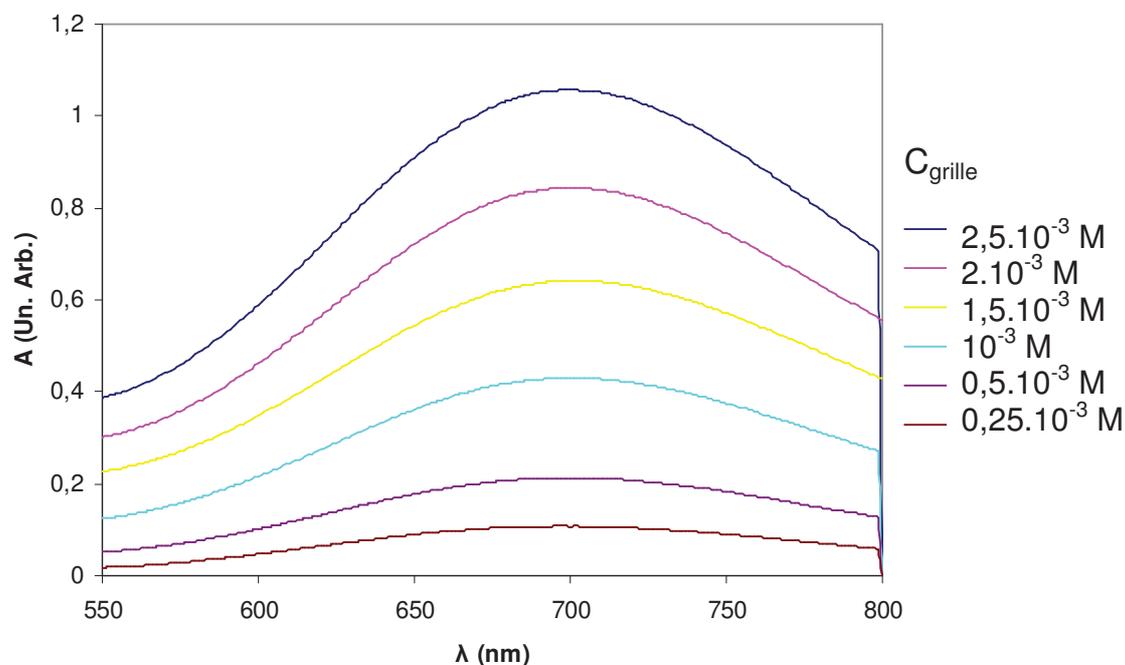


Figure 57 : Evolution des spectres UV-visible de la grille de Trz-H en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
10^{-2}	$0,25 \cdot 10^{-2}$	702	423
$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	699	422
$6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	702	427
$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	702	430
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	702	425
10^{-3}	$0,25 \cdot 10^{-3}$	699	431

Tableau 18 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la grille de Trz-H.

La longueur d'onde de la bande d'absorption principale et le coefficient d'extinction molaire ne subissent pas de variation importante en fonction de la dilution. Nous en déduisons que l'espèce formée à la concentration initiale de 10^{-2} M est stable dans ce domaine de concentration. On note aussi que le maximum d'absorption de la grille Trz-H est déplacé d'environ 45 nm vers le rouge par rapport à la baguette.

III.1.1.b.2. Résultats de spectrométrie de masse

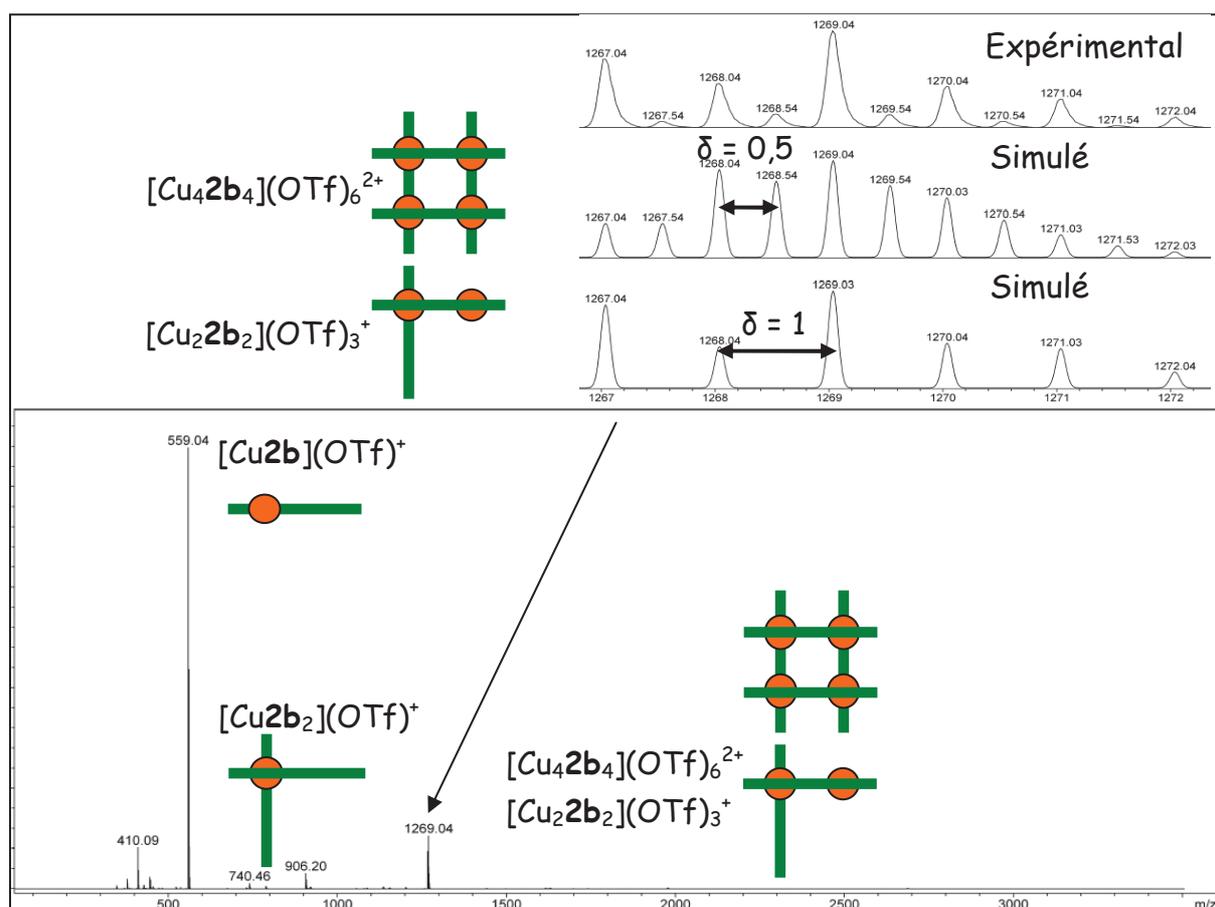


Figure 58 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de Trz-H et simulation du pic à 1269.04 Th.

Dans le cas de la grille de Trz-H, un zoom sur le pic à 1269.04 Th révèle qu'il est la somme de deux contributions. Nous procédons de manière analogue aux baguettes pour l'attribution de l'origine des pics observés. Nous sommes donc en présence d'une espèce de type grille dichargée et d'une espèce de type demi-grille monochargée. On n'obtient pas d'échantillon où seule la grille est en présence et on ne retrouve qu'un seul pic correspondant à la grille à cette concentration de l'ordre de 10^{-3} M. Les autres pics correspondent en effet à une espèce de type 'coin' l'on retrouve le même fragment monomérique que dans la baguette de Trz-H.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_4\mathbf{2b}_4](\text{OTf})_6^{2+}$	$\text{C}_{74}\text{H}_{68}\text{Cu}_4\text{F}_{18}\text{N}_{36}\text{O}_{18}\text{S}_6$	1269.04	1269.04
$[\text{Cu}_2\mathbf{2b}_2](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_{18}\text{O}_9\text{S}_3$	1269.04	1269.03
$[\text{Cu}\mathbf{2b}_2](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{CuF}_3\text{N}_{18}\text{O}_3\text{S}$	906.20	906.20
$[\text{Cu}\mathbf{2b}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CuF}_3\text{N}_9\text{O}_3\text{S}$	559.04	559.04

Tableau 19 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de Trz-H.

Cet échantillon contient donc au total un fragment de grille $[\text{Cu}_4\mathbf{2b}_4](\text{OTf})_6^{2+}$, un fragment de « demi-grille » $[\text{Cu}_2\mathbf{2b}_2](\text{OTf})_3^+$, un fragment de type « coin » $[\text{Cu}\mathbf{2b}_2](\text{OTf})^+$ et une espèce linéaire monomérique $[\text{Cu}\mathbf{2b}](\text{OTf})^+$. Nous avons toutefois montré la présence de la grille à cette concentration, nous allons donc pouvoir procéder aux mesures des propriétés magnétiques sur cet échantillon.

III.1.2. Grille de Trz-Ph

III.1.2.a. Analyse structurale

La grille de Trz-Ph cristallise dans le groupe d'espace $P_{21/n}$ appartenant au système cristallin monoclinique. La structure de cette grille dans la maille cristalline est présentée dans la figure 59. Les ions métalliques sont complexés par deux ligands bis-tridentate de la même manière que celle exposée pour la grille Trz-H précédemment. La grille est un parallélogramme s'approchant de la géométrie carrée légèrement distordue. Les distances Cu-Cu ne sont plus rigoureusement égales, avec une moyenne de 6.542 Å. De même les angles entre les baguettes sont légèrement différents de 90°.

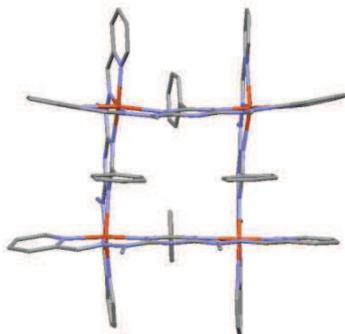


Figure 59 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de Trz-Ph. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Ces différences par rapport à la grille Trz-H sont provoquées par la gêne stérique du groupement phényle qui induit une distorsion des ligands bis-tridentates avec une légère structure en 'S' similaire à celle rencontrée dans la structure de la baguette Trz-Ph. On note aussi que cet encombrement stérique induit des plans moyens passant par les ligands, non parallèles deux à deux avec une déviation de 9.6° et 2° respectivement. La géométrie octaédrique distordue est similaire à celle rencontrée dans la grille de Trz-H. Comme nous l'avons mentionné dans la description de la structure de la grille Trz-H, le ligand bis-tridentate impose une élongation des distances CuN_{py} axiales et $\text{CuN}_{\text{central}}$ équatoriales sur chacun des atomes de cuivre par rapport aux autres distances Cu-N d'environ 0.22 Å. La présence des groupements phényles sur la pyrazine crée une distorsion due à l'effet Jahn-Teller plus grande que dans le cas de la grille Trz-H mais conserve l'orthogonalité des axes d'élongation comme dans la figure 55. La distance Cu-Cu au sein de la baguette dans la grille tétranucléaire est plus grande de 0.21 Å comparée à la baguette isolée (paragraphe II.2.1.). Ceci peut s'expliquer par la structure en 'S' de la baguette (fig. 24), par rapport à la relative planéité des ligands Trz-Ph dans la structure de la grille. Les contraintes, notamment structurales, imposées par la formation d'une grille tétranucléaire, étant moins importantes dans la baguette, les effets stériques liés au groupement phényle sont plus fortement ressentis et modifient la structure de la baguette au sein de la grille. La maille cristalline comprend quatre grilles inéquivalentes de Trz-Ph. Les ions triflates et les molécules de solvant occupent les espaces libres entre les grilles cationiques sans aucune interaction avec le complexe. L'ensemble représenté à la figure 60 forme une structure en zig-zag où les centres des grilles sont séparés de 15 Å. Les grilles peuvent être considérées comme isolées avec des interactions magnétiques intermoléculaires peu probables.

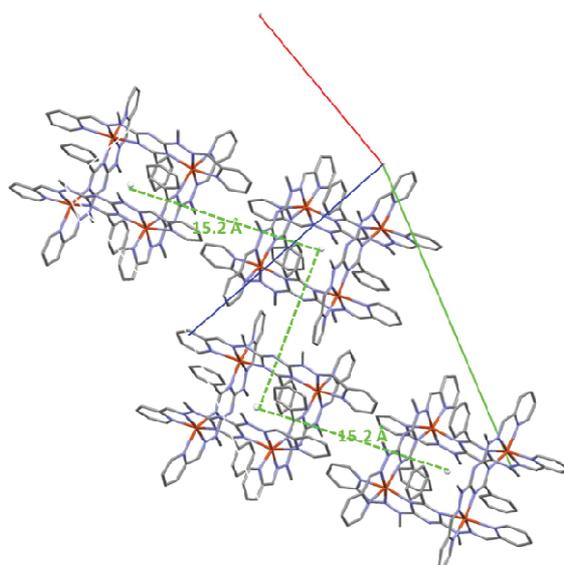


Figure 60 : Arrangement de la grille de Trz-Ph au sein du cristal.

III.1.2.b. Etude des complexes en solution

III.1.2.b.1. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Les résultats et les données associées sont présentés dans la figure 61 et dans le tableau 20, respectivement. Comme dans le cas de la grille de Trz-H, l'allure des spectres aux différentes concentrations est similaire et aucun déplacement significatif de la bande d'absorption principale n'est observé.

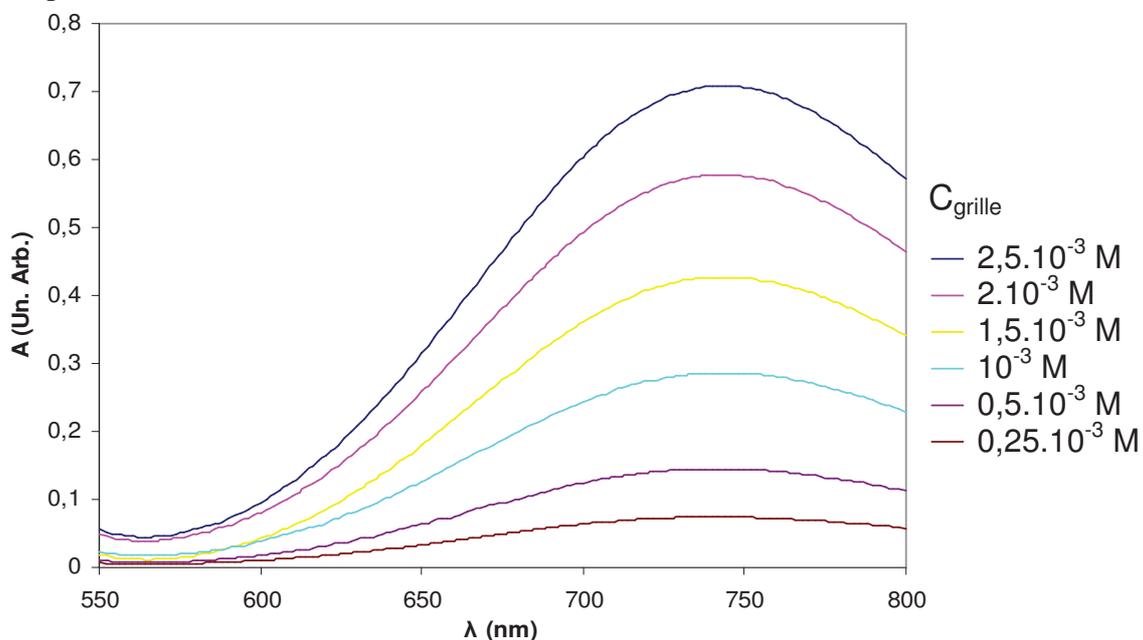


Figure 61 : Evolution des spectres UV-Visible de la grille de Trz-Ph en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
10^{-2}	$0,25 \cdot 10^{-2}$	744	283
$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	743	288
$6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	745	285
$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	744	286
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	744	289
10^{-3}	$0,25 \cdot 10^{-3}$	745	288

Tableau 20 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la grille de Trz-Ph.

Comme λ_{\max} et ϵ ne subissent pas de variation importante dans ce domaine de concentration, nous en déduisons que l'espèce formée est stable. De la même manière que la grille précédente on observe un effet bathochrome de 50 nm sur le maximum d'absorption.

III.1.2.b.2. Résultats de spectrométrie de masse

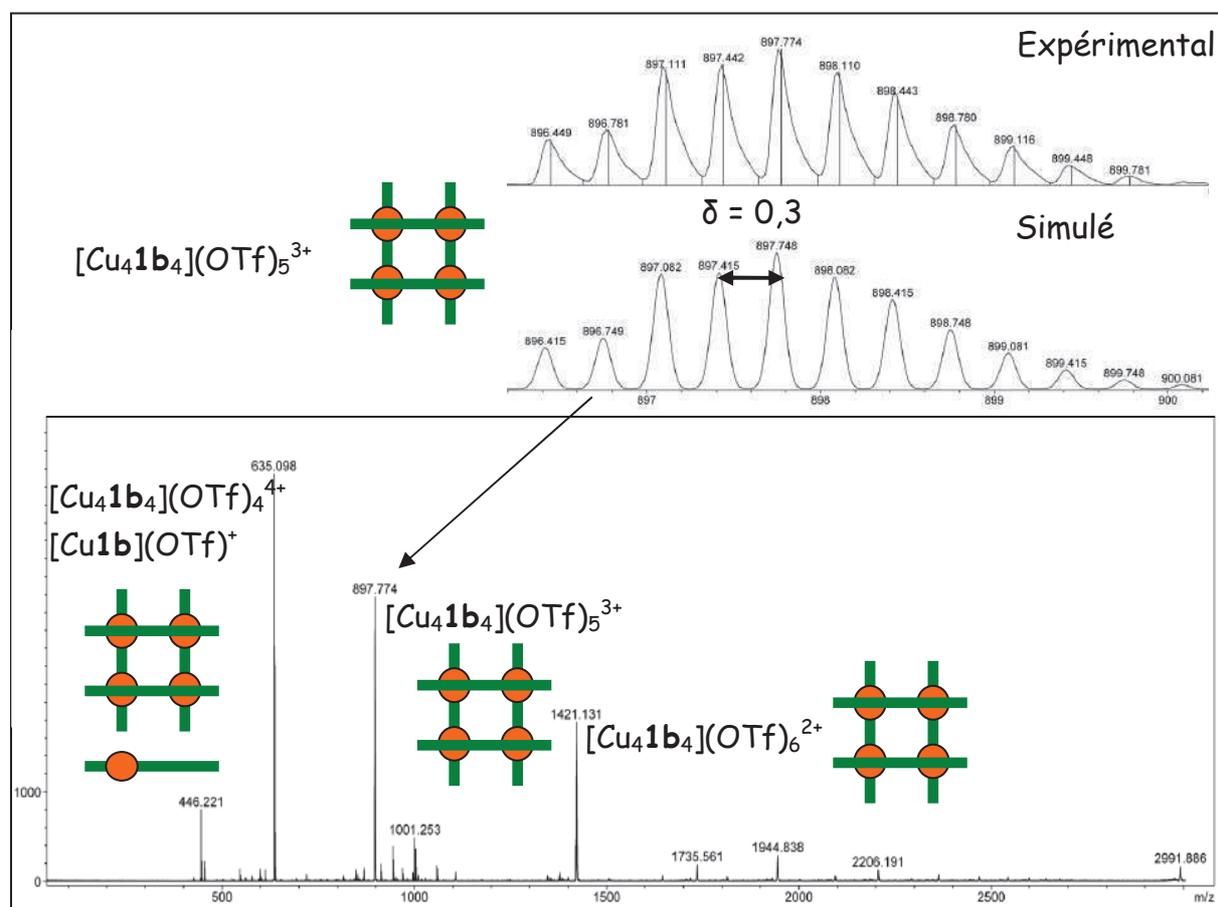


Figure 62 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de Trz-Ph et simulation du pic à 897.774 Th.

Les pics à 1421.131, 897.774 et 635.098 Th correspondent tous trois à des fragments de type grille. La simulation est donnée pour le pic à 897.774 Th, qui correspond à une grille trichargée, ayant donc perdu trois ions triflates. C'est le premier composé pour lequel nous observons la présence de trois pics correspondant à l'espèce voulue et ce de manière très nettement majoritaire. Il semble donc que la grille de Trz-Ph présente une stabilité accrue en solution.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
[Cu ₄ 1b ₄](OTf) ₆ ²⁺	C ₉₈ H ₈₄ Cu ₄ F ₁₈ N ₃₆ O ₁₈ S ₆	1421.099	1421.131
[Cu ₄ 1b ₄](OTf) ₅ ³⁺	C ₉₇ H ₈₄ Cu ₄ F ₁₅ N ₃₆ O ₁₅ S ₅	897.748	897.774
[Cu ₄ 1b ₄](OTf) ₄ ⁴⁺	C ₉₆ H ₈₄ Cu ₄ F ₁₂ N ₃₆ O ₁₂ S ₄	636.073	636.107
[Cu 1b](OTf) ⁺	C ₂₄ H ₂₁ CuF ₃ N ₉ O ₃ S	635.073	635.098

Tableau 21 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de Trz-Ph.

Cet échantillon contient donc trois fragments correspondants à l'espèce de type grille : [Cu₄**1b**₄](OTf)₆²⁺, [Cu₄**1b**₄](OTf)₅³⁺ et [Cu₄**1b**₄](OTf)₄⁴⁺. On relève toujours la présence d'une espèce monomérique de type [Cu**1b**](OTf)⁺.

III.1.3. Grille de Pym-Ph

III.1.3.a. Analyse structurale

La grille Pym-Ph (fig. 63) cristallise dans le groupe d'espace P₁ appartenant au système cristallin triclinique avec des paramètres de maille donnés à l'annexe III.

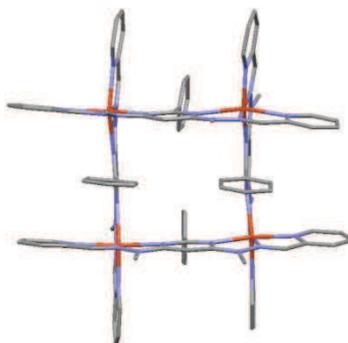


Figure 63 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de Pym-Ph. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Comme pour la grille Trz-Ph, la présence des groupements phényles induit un écart à la planéité du ligand bis-tridentate. Celui-ci est cependant comparativement moins important pour les angles des plans moyens (3° et 6° vs 2° et 9.6° pour Trz-Ph). Les distances Cu-Cu au sein des baguettes sont comparables (à 0.06 Å près), ainsi que les angles du quadrilatère qui sont très proches d'angles droits et la grille résultante est carrée. On observe des elongations Jahn-Teller (0.17 Å en moyenne) dans les mêmes directions que les grilles Trz-H et Trz-Ph. La maille contient deux grilles cationiques parallèles entourées de contre-ions et de molécules de solvant (fig. 64). La distance entre les grilles est de l'ordre de 26 Å, ce qui en fait des entités isolées.

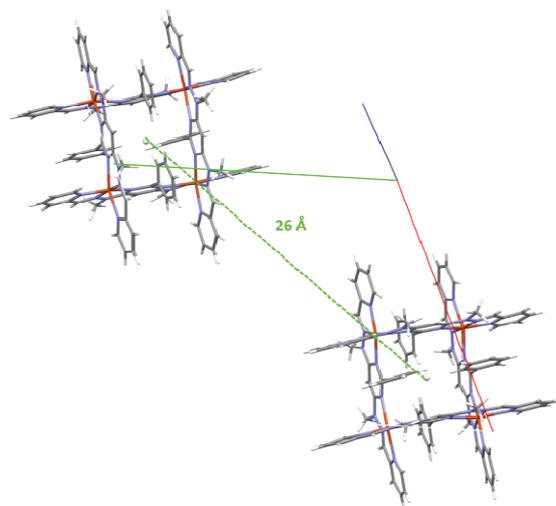


Figure 64 : Les deux grilles inéquivalentes dans la maille élémentaire de Pym-Ph. Les ions triflates et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

III.1.3.b. Etude des complexes en solution

III.1.3.b.1. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Comme pour les deux précédentes grilles, aucune variation de l'allure des spectres visible aux n'est observée dans la gamme de concentration $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M. Les résultats sont présentés dans la figure 65 et le tableau 22.

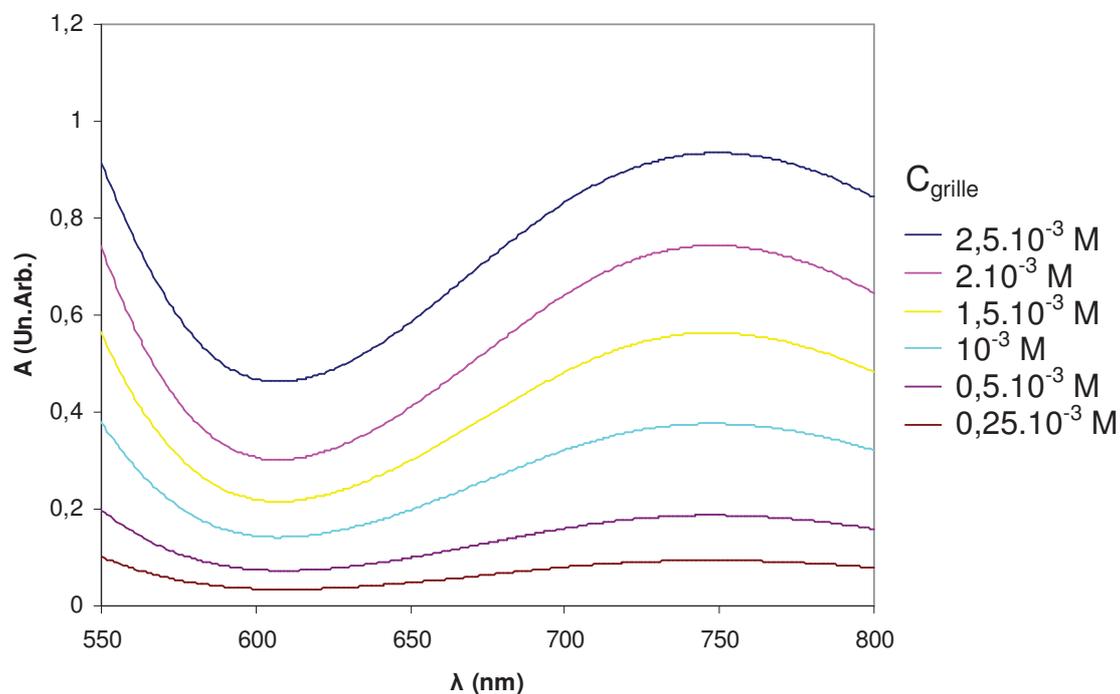


Figure 65 : Evolution des spectres UV-Visible de la grille de Pym-Ph en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
10^{-2}	$0,25 \cdot 10^{-2}$	750	374
$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	747	372
$6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	747	375
$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	747	376
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	747	374
10^{-3}	$0,25 \cdot 10^{-3}$	744	377

Tableau 22 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la grille de Pym-Ph.

L'espèce formée est donc stable dans ce domaine de concentration, qui est donc adéquat à une étude de l'édifice en solution. Le même déplacement de 50 nm vers les longueurs d'onde plus grande est observé quand on passe du complexe dinucléaire au complexe tétranucléaire.

III.1.3.b.2. Résultats de spectrométrie de masse

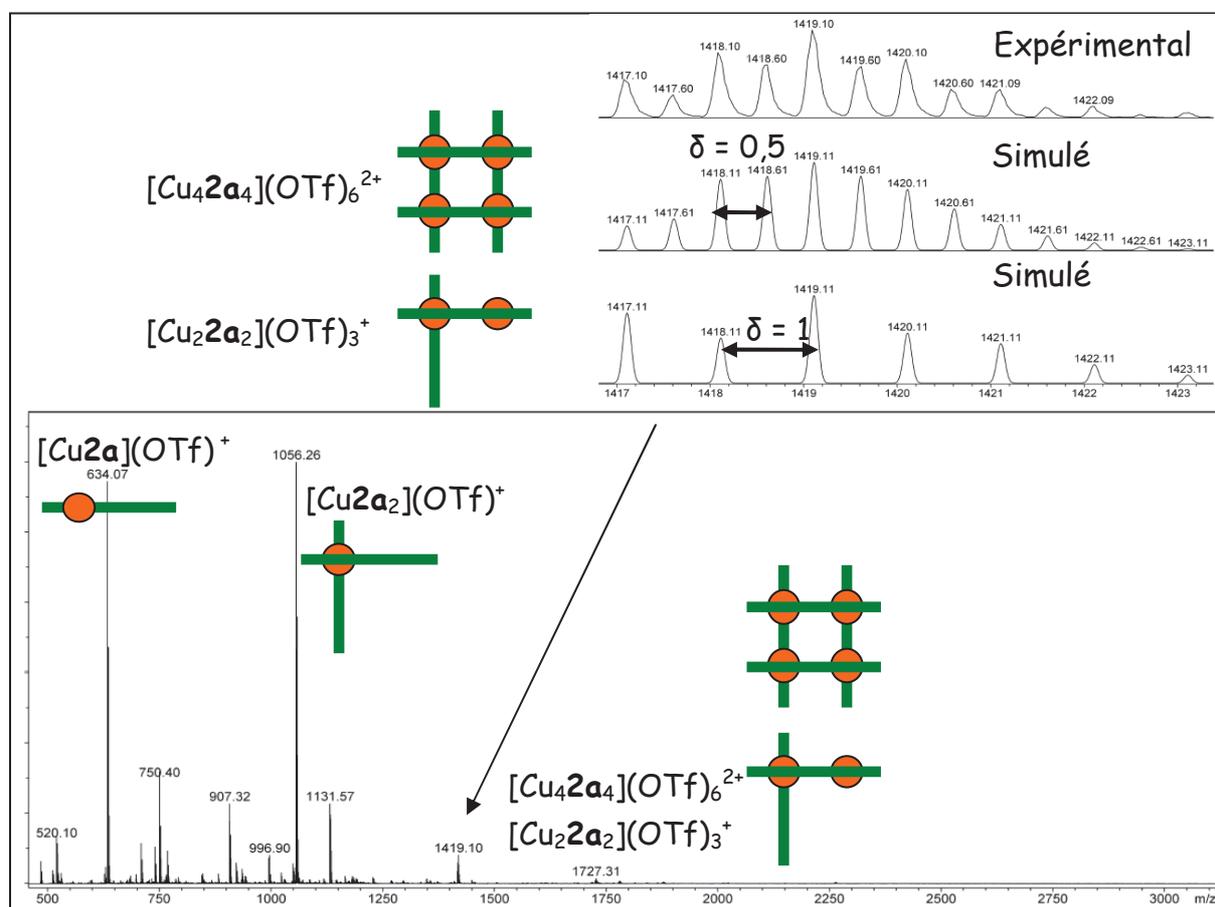


Figure 66 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de Pym-Ph et simulation du pic à 1419.10 Th.

Comme dans le cas de la grille de Trz-H, le pic correspondant au fragment de grille doublement chargée (1419.10 Th) est en réalité la somme de deux contributions : une espèce de type grille et une espèce de type « demi-grille ». On ne retrouve qu'un seul pic correspondant à la grille à cette concentration de l'ordre de 10^{-3} M. La nature du ligand joue ici un rôle sur la stabilité de la grille en solution.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
[Cu ₄ 2a ₄](OTf) ₆ ²⁺	C ₁₀₂ H ₈₈ Cu ₄ F ₁₈ N ₃₂ O ₁₈ S ₆	1419.11	1419.10
[Cu ₂ 2a ₂](OTf) ₃ ⁺	C ₅₁ H ₄₄ Cu ₂ F ₉ N ₁₆ O ₉ S ₃	1419.11	1419.10
[Cu ₂ a ₂](OTf) ⁺	C ₄₉ H ₄₄ CuF ₃ N ₁₆ O ₃ S	1056.21	1056.26
[Cu ₂ a](OTf) ⁺	C ₂₄ H ₂₂ CuF ₃ N ₈ O ₃ S	634.08	634.07

Tableau 23 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de Pym-Ph.

Cet échantillon contient donc un fragment de grille [Cu₄2a₄](OTf)₆²⁺, un fragment de « demi-grille » [Cu₂2a₂](OTf)₃⁺, un fragment de type « coin » [Cu₂a₂](OTf)⁺ et une espèce monomérique [Cu₂a](OTf)⁺.

III.1.4. Grille de Pym-H

III.1.4.a. Analyse structurale

La grille de Pym-H cristallise dans le groupe d'espace P_{nma} appartenant au système cristallin orthorhombique. La structure cristalline est décrite par la figure 67 et les distances et les angles importants sont listés dans les tableaux 16 et 17.

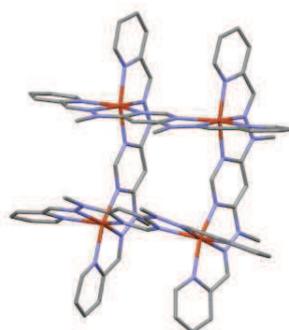


Figure 67 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de Pym-H. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Contrairement aux grilles décrites précédemment, une molécule d'acétonitrile est proche de l'intérieur de la cavité formée par les quatre atomes de cuivre(II). Il en résulte une interaction qui a une influence drastique sur l'angle formé par les plans moyens des ligands face à face avec une valeur de 27.2° et 5.5°. En conséquence, la grille se déforme en pince, ce qui induit deux distances Cu-Cu distinctes, avec une distance longue de 6.504(5) Å et une distance courte de 6.062(5) Å. Les angles successifs entre les atomes de cuivre restent proches de 90°, de telle sorte à former une unité rectangulaire. On constate aussi pour la grille de Pym-H des axes d'élongation correspondant respectivement aux liaisons Cu-N_{py} et Cu-N_{Pym} pour les quatre ions métalliques. Ainsi, les quatre axes d'élongation sont parallèles deux à deux, ils sont face à face le long de la distance la plus longue (figure 68).

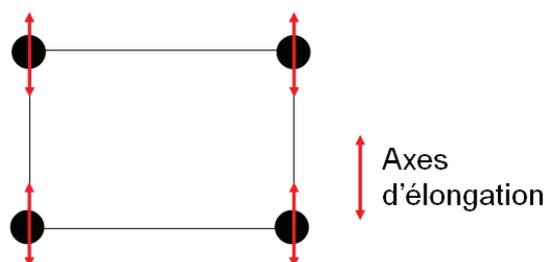


Figure 68 : Représentation schématique des axes d'élongation au sein de la grille de Pym-H.

La maille élémentaire contient quatre unités de grilles (fig. 69). Les ions triflates et les molécules de solvant occupent les espaces libres entre les grilles cationiques. Les grilles s'agencent deux à deux en tête-bêche et sont quasiment isolées au sein de la maille.

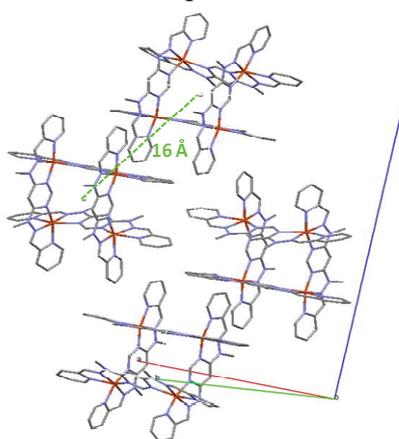


Figure 69 : Les quatre grilles dans la maille élémentaire de la grille de Pym-H. Les ions triflates et les molécules de solvant ont été omis pour plus de clarté.

III.1.4.b. Etude des complexes en solution

III.1.4.b.1. Résultats de spectroscopie UV-Visible

L'allure des spectres aux différentes concentrations est similaire, à savoir une seule bande d'absorption relativement large, mais on constate la présence d'un déplacement significatif vers les longueurs d'ondes plus basses en diminuant la concentration de la solution. Ce n'était pas le cas pour les précédentes grilles, où l'on observait une bonne stabilité des spectres visible. La figure 70 représente l'évolution des spectres UV-Visible et les paramètres pertinents issus de ces mesures sont donnés dans le tableau 24.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)
10^{-2}	$0,25.10^{-2}$	694	324
8.10^{-3}	2.10^{-3}	693	325
6.10^{-3}	$1,5.10^{-3}$	690	321
4.10^{-3}	10^{-3}	683	332
2.10^{-3}	$0,5.10^{-3}$	662	371
10^{-3}	$0,25.10^{-3}$	638	440

Tableau 24 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la grille de Pym-H.

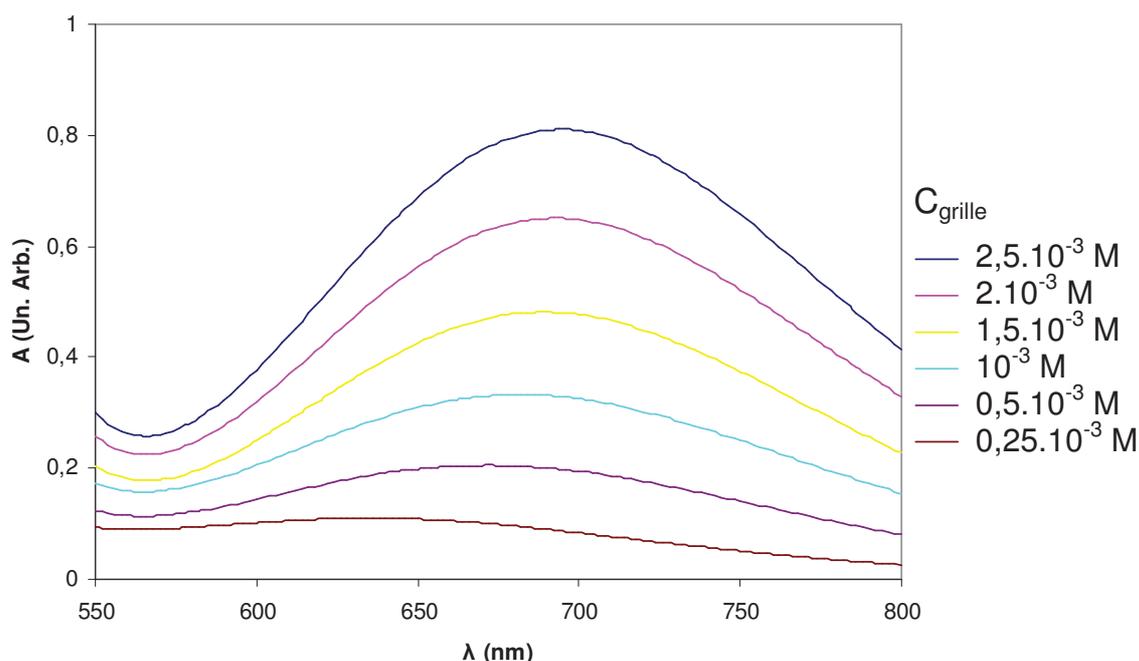


Figure 70 : Evolution des spectres UV-Visible de la grille de Pym-H en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

Il y a un déplacement significatif de l'ordre de 56 nm (pour un ordre de grandeur de concentration) de la position de la bande d'absorption principale en fonction de la concentration vers les longueurs d'onde plus basses. C'est un effet hypsochrome (ou déplacement vers le bleu). Le coefficient d'extinction molaire varie aussi fortement ($116 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Nous attribuons cette variation à un déplacement de l'équilibre des espèces présentes en solution et à un changement de l'espèce majoritaire présente dans l'échantillon en fonction de la concentration. De plus, cela souligne un problème de stabilité de la grille de Pym-H, car celle-ci ne sera présente majoritairement que pour des concentrations élevées ($> 6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

III.1.4.2.b. Spectrométrie de masse

On retrouve ici un spectre similaire aux grilles de Trz-H et Pym-Ph, à savoir que le pic correspondant au fragment de grille dichargé (1267.051 Th dans ce cas) est en réalité la somme de deux contributions : une espèce de type grille et une espèce de type « une demi-grille ». On n'obtient pas d'échantillon où seule la grille est en présence et on ne retrouve qu'un seul pic correspondant à la grille à cette concentration de l'ordre de 10^{-3} M .

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_4\mathbf{1a}_4](\text{OTf})_6^{2+}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{F}_{18}\text{N}_{32}\text{O}_{18}\text{S}_6$	1267.045	1267.051
$[\text{Cu}_2\mathbf{1a}_2](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_{16}\text{O}_9\text{S}_3$	1267.044	1267.051
$[\text{Cu}\mathbf{1a}_2](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{CuF}_3\text{N}_{16}\text{O}_3\text{S}$	904.212	904.223
$[\text{Cu}\mathbf{1a}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$	558.047	558.051

Tableau 25 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de Pym-H.

Cet échantillon contient donc un fragment de grille $[\text{Cu}_4\mathbf{1a}_4](\text{OTf})_6^{2+}$, un fragment de « demi-grille » $[\text{Cu}_2\mathbf{1a}_2](\text{OTf})_3^+$, un fragment de type « coin » $[\text{Cu}\mathbf{1a}_2](\text{OTf})^+$ (deux ligands joints par un ion cuivre) et une espèce linéaire monomérique de type CuL : $[\text{Cu}\mathbf{1a}](\text{OTf})^+$.

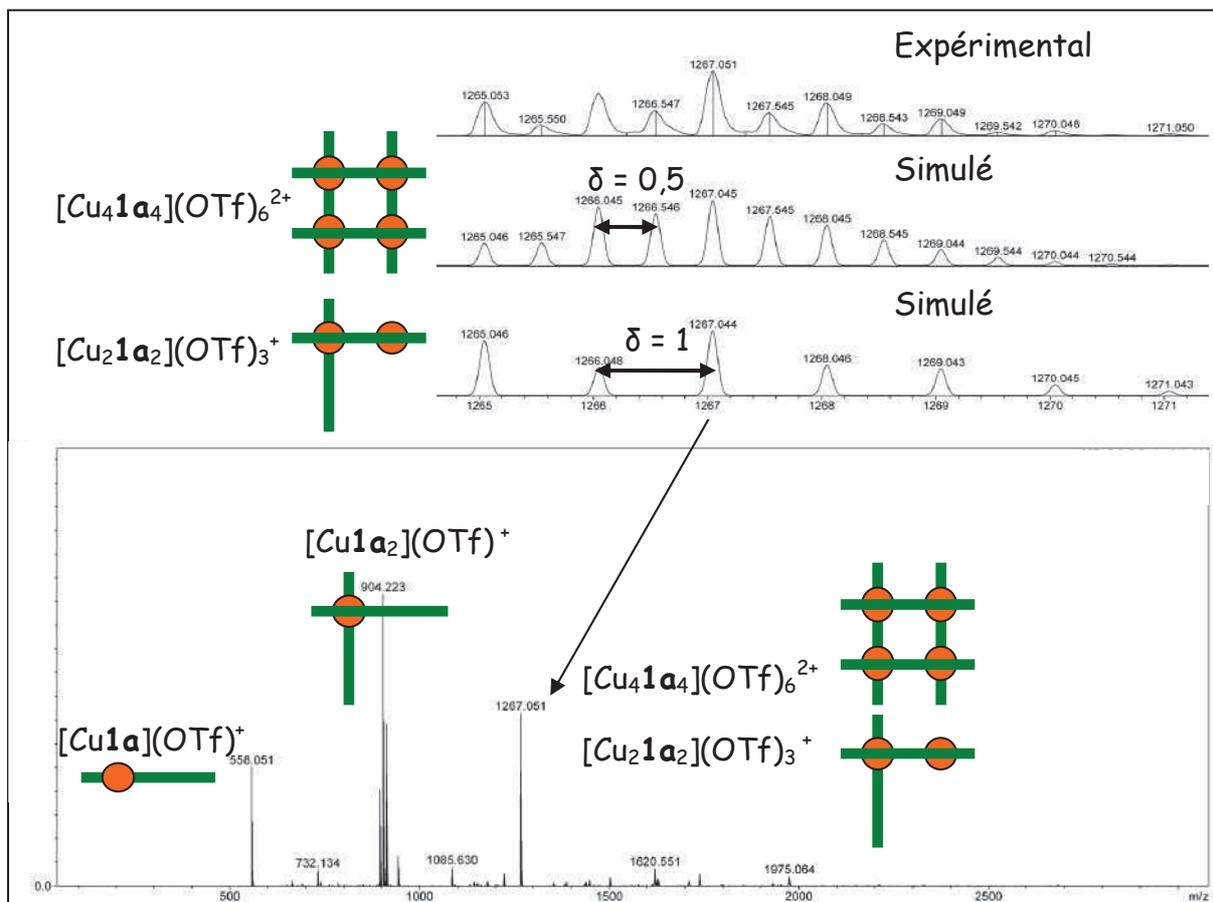


Figure 71 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de Pym-H et la simulation du pic à 1267.051 Th.

Au vu des données de spectroscopie UV-Visible et de spectrométrie de masse, il apparaît délicat de travailler sur un échantillon contenant uniquement des espèces de type grille et ce malgré des précautions de travail lors de la préparation des échantillons. En effet, de nombreuses espèces additionnelles apparaissent lors de la dilution, issues très probablement de la dissociation partielle de la grille. De fait, nous allons travailler sur des échantillons de concentration de 6, 4 et $2 \cdot 10^{-3}$ M, concentrations où l'espèce de type grille semble être majoritaire, mais aussi à une concentration de travail de 10^{-3} M, afin d'observer s'il y a un changement du comportement magnétique de ces solutions en fonction du type d'espèces présentes.

III.2. Propriétés magnétiques des grilles (magnétomètre à SQUID)

Pour des couplages magnétiques faibles devant la température ambiante, on s'attend en principe à un produit χT constant et correspondant à la constante de Curie attendue pour quatre spins $\frac{1}{2}$ indépendants avec un facteur g moyen de l'ordre de 2.10, soit $\chi T \sim 1.65$ emu.K.mol $^{-1}$. Les conditions de préparation des échantillons sont telles que des impuretés ferromagnétiques ont été involontairement introduites dans ceux-ci, entachant les mesures d'erreurs certaines quant à la valeur absolue de l'aimantation, pour de tels composés paramagnétiques. Néanmoins, ces contributions indésirables ont pu être estimées par des mesures d'aimantation et soustraites au signal mesuré, et permettent de lire des valeurs absolues du produit χT proches de la valeur 'théorique'.

III.2.1. Grille de Trz-H

L'impureté ferromagnétique ($1.42 \cdot 10^{-5}$ emu) qui a été soustraite à la susceptibilité magnétique est assez conséquente. La dépendance en température du produit χT de la susceptibilité corrigée et la courbe d'aimantation sont données sur la figure 72.

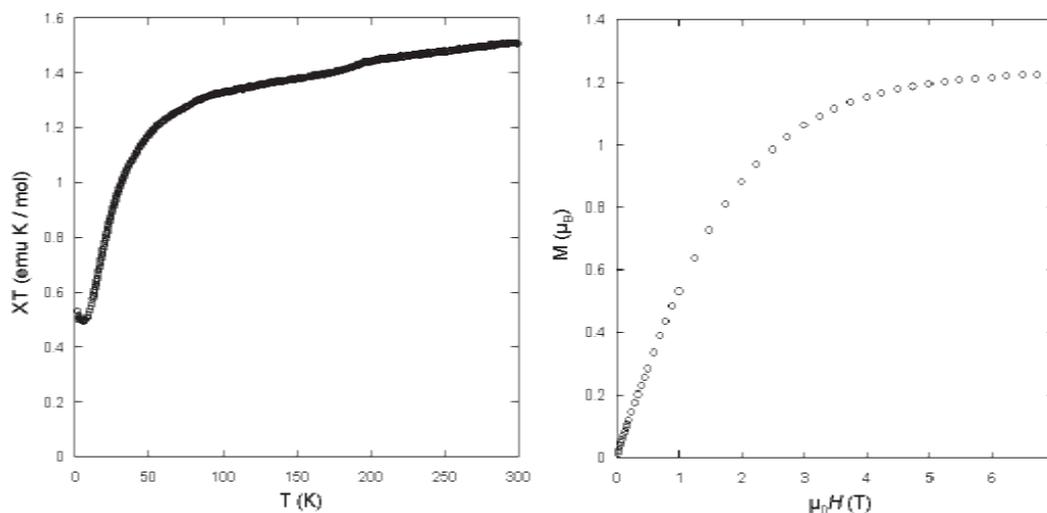


Figure 72 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température (à gauche) et courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K (à droite) pour la grille de Trz-H.

Un comportement antiferromagnétique est clairement distingué pour cette échantillon de poudre de grille Trz-H. Un décrochement est observé à environ 200 K, comme déjà mentionné pour l'échantillon de baguette de Trz-H. En l'absence d'indications sur la nature réelle de l'échantillon (nature des espèces en présence, dépendance en température de la structure cristalline), il n'est pas possible d'analyser l'origine de ce décrochement. Cependant, il n'est pas attribuable à un artefact de mesure car il est observé pour d'autres échantillons. Une hypothèse avancée serait celle d'un réarrangement structural des grilles aux alentours de 200 K, lié par exemple à une désolvatation et/ou à un réarrangement des contre-ions assurant la neutralité. Ces réarrangements induiraient des distorsions des grilles, qui à leur tour modifierait les interactions d'échange. En dessous de 10 K, le produit de la susceptibilité par la température croît contrairement à ce qui est attendu pour un composé paramagnétique ou antiferromagnétique, cela pourrait être une conséquence de la présence d'impuretés ferromagnétiques. La courbe d'aimantation à 1.8 K sature à $1.2 \mu_B$, ce qui correspond à environ un Cu(II). Un ajustement ne considérant que des grilles n'est donc pas du tout envisageable pour cet échantillon.

III.2.2. Grille de Trz-Ph

L'impureté ferromagnétique est estimée à $1.44 \cdot 10^{-5}$ emu, ce qui est comparable à l'impureté obtenue pour la grille de Trz-H.

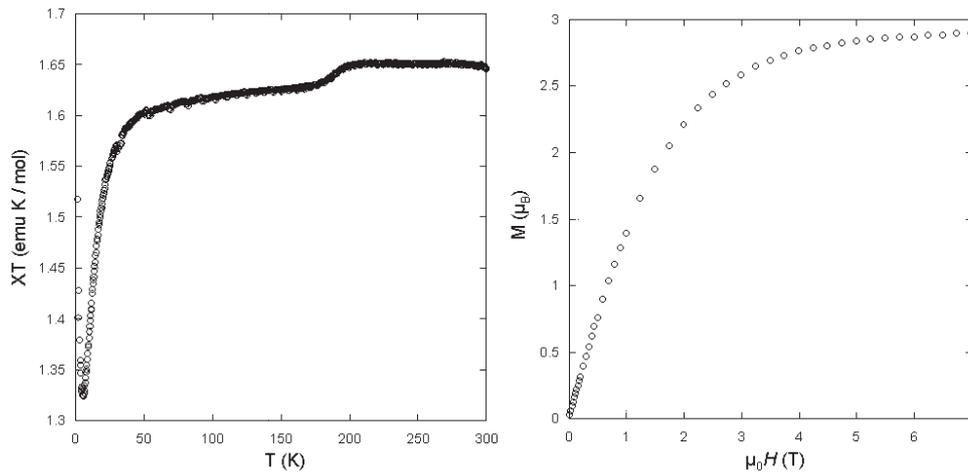


Figure 73 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température (à gauche) et courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K (à droite) pour la grille de Trz-Ph.

La dépendance en température du produit χT de la grille de Trz-Ph est qualitativement semblable à celle de la grille Trz-H. Elle est tout aussi difficilement explicable. De plus, la courbe d'aimantation sature vers $3 \mu_B$ à 1.8 K, ce qui correspond à environ trois ions Cu(II). Un ajustement considérant uniquement des espèces de type grille n'est donc pas cohérent. On note à nouveau la présence d'un décrochement à environ 200 K, plus marqué que dans le cas précédent.

III.2.3. Grille de Pym-Ph

La correction de l'impureté ferromagnétique est estimée à $3.04 \cdot 10^{-5}$ emu.

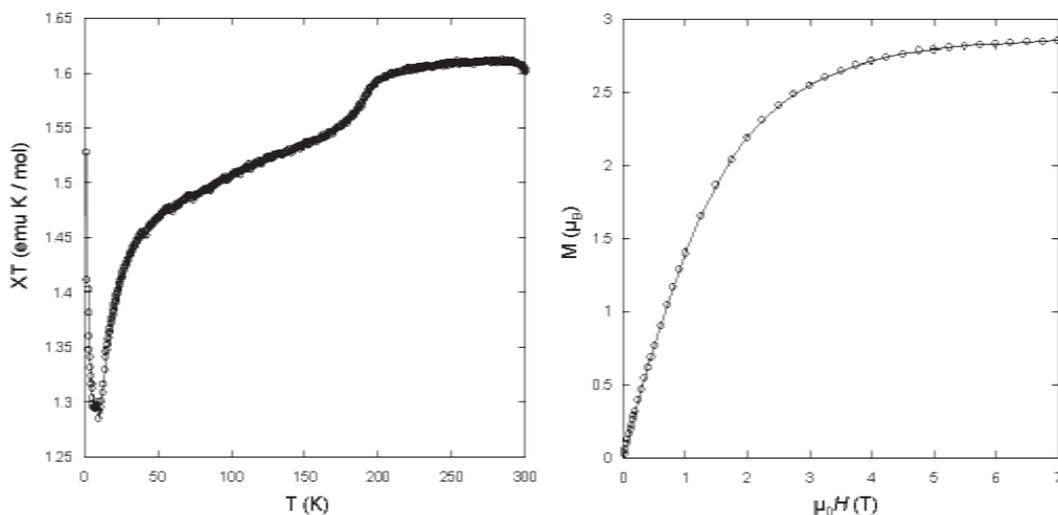


Figure 74 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température (à gauche) et courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K (à droite) pour la grille de Pym-Ph.

Le décrochement à 200 K, observé pour les deux précédents échantillons de grilles, est présent dans la poudre polycristalline de Pym-Ph. Ce décrochement apparaît ici comme étant du même ordre. Le comportement magnétique de cet échantillon est semblable aux deux complexes de grilles précédents : antiferromagnétique sur l'essentiel du domaine de température et une contribution ferromagnétique en dessous de 10 K. Par ailleurs, la courbe

d'aimantation à 1.8 K sature vers $3 \mu_B$ ce qui correspond à environ trois ions Cu(II). La réponse magnétique n'est donc pas imputable à une espèce de type grille.

III.2.4. Grille de Pym-H

La correction de l'impureté ferromagnétique ($7.94 \cdot 10^{-5}$ emu) est assez conséquente.

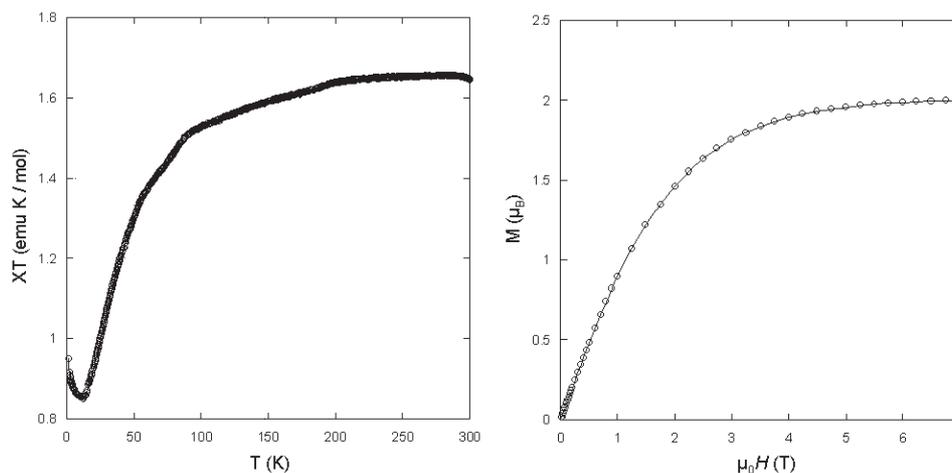


Figure 75 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité par la température (à gauche) et courbe d'aimantation en fonction du champ à 1.8 K (à droite) pour la grille de Pym-H.

A nouveau, le comportement est la somme de deux contributions antagonistes. Ce comportement est difficile à interpréter si on considère une grille tétranucléaire comme espèce majoritaire responsable du comportement magnétique. En effet, la courbe d'aimantation sature vers $2 \mu_B$ ce qui correspond à environ deux ions Cu(II).

En conclusion, malgré la présence malheureuse et systématique d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons de poudre étudiés, un comportement qualitativement identique est observé pour les quatre grilles : globalement antiferromagnétique, avec des températures de champ moyen de l'ordre de - 10 K et un couplage ferromagnétique à basse température, typiquement en dessous de 10 K, dont on ne sait s'il est attribuable à la présence indésirable d'impuretés ferromagnétiques ou à un comportement intrinsèque. Par ailleurs, le saut d'aimantation/susceptibilité est observé pour l'ensemble des échantillons à une température semblable, de l'ordre de 200 K, faisant ainsi penser à une désolvatation.

Compte tenu des analyses structurales, la stricte orthogonalité des axes Jahn-Teller observée dans trois des grilles (Trz-H, Trz-Ph, Pym-Ph) devrait se traduire par un couplage ferromagnétique. D'autre part, les structures cristallines sont telles que les entités grilles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir être considérées comme isolées. Les études des grilles 'à l'état natif' en solution, telles que permet de les réaliser la RPE dans la suite de cette étude, se révèlent donc particulièrement pertinentes pour élucider les propriétés magnétiques de ces objets. Il est également rappelé que ces études en solution sont les plus proches des conditions d'élaboration de nanostructures incorporant ces objets.

III.3. Propriétés magnétiques étudiées par spectroscopie RPE

Les ajustements des données expérimentales avec des lois théoriques sont effectués selon les schémas de couplage et les hamiltoniens décrits dans le §I.3.5.

III.3.1. Grille de Trz-H

III.3.1.a. Cristal

La très grande fragilité des cristaux de grille de Trz-H, ainsi que leur très petite taille, ne nous a pas permis de réaliser leur étude par RPE. En effet, l'obtention de cristaux de taille convenable pour la diffraction des rayons X s'était déjà avérée difficile. Il nous était impossible de les manipuler convenablement et de les placer sur le support adéquat sans les briser ou les émietter. En outre, à peine sortis de la liqueur de cristallisation, ils perdent tout éclat et se dessèchent au contact de l'air. La perte du solvant de constitution entraîne donc probablement pour cette grille une modification de la structure de l'édifice.

III.3.1.b. Solutions gelées

Au vu de l'analyse des complexes en solution, nous avons réalisé différents échantillons de concentration $6 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ M, afin de nous assurer de la reproductibilité des résultats. Nous avons extrait des spectres RPE la dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température (figure 76). Comme le comportement magnétique de la grille de Trz-H n'est pas dépendant de la concentration dans la gamme $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M, nous présentons la courbe moyenne des trois concentrations pour chaque température. L'ensemble des spectres RPE sur toute la gamme de température étudiée est constitué d'une seule raie asymétrique centrée sur $g \sim 2$.

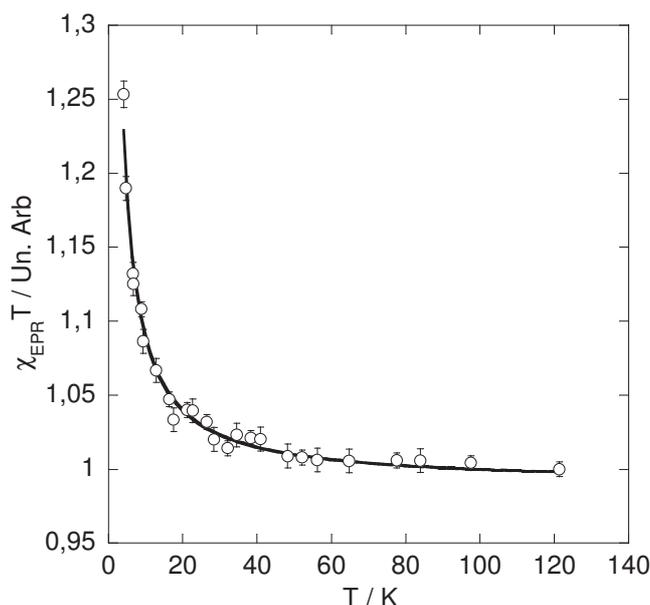


Figure 76 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de Trz-H dans la gamme de concentration $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique (voir texte)

La dépendance en température du produit χT indique un couplage ferromagnétique (fig. 76). L'ensemble des mesures correspondant aux trois expériences menées à des concentrations différentes désigne une courbe moyenne commune. L'ajustement est réalisé sur les valeurs moyennes calculées pour les trois expériences en tenant compte d'une incertitude calculée sur les écarts à la moyenne. Le comportement d'une grille $[2 \times 2]$ carrée et une unique interaction

d'échange intramoléculaire rend bien compte des résultats, avec un couplage d'échange ferromagnétique $J_F/k_B = 2.1 \pm 0.5$ K, résultant donc en un état fondamental de spin $S = 2$.

III.3.2. Grille de Trz-Ph

III.3.2.a. Cristal

La dépendance en température du signal de RPE d'un cristal de grille Trz-Ph a été déterminée entre 4 K et 160 K (fig. 77), température au-delà de laquelle le rapport S/N est trop faible pour autoriser un traitement correct des données. Ce cristal est issu du même batch de cristallisation que le cristal dont la structure RX a été déterminée. L'étude a été effectuée dans la liqueur de cristallisation car, comme observé pour les cristaux de grille de Trz-H, les cristaux se dessèchent et s'émiettent dès leur mise à l'air.

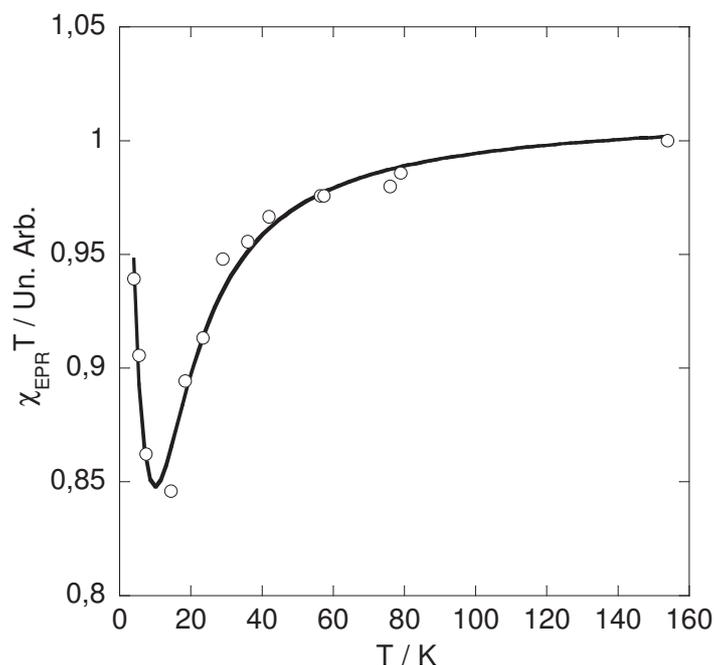


Figure 77 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour un cristal de grille de Trz-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique selon la loi décrite dans le texte.

La dépendance en température du produit $\chi T = f(T)$ indique la présence simultanée d'interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ce résultat est surprenant dans la mesure où l'analyse de l'empilement moléculaire ne suggère pas de contacts intermoléculaires suffisamment courts et efficaces, c.à.d. entre des sites supposés porteurs de fortes densités de spin, pour induire des interactions entre les grilles. Afin de vérifier que le comportement observé doit être attribué à des monocristaux de grille Trz-Ph, l'expérience a été reconduite avec d'autres lots de cristallisation. Un résultat identique est obtenu. La structure cristalline indique que toutes les unités de type grille dans la maille sont similaires. Ce comportement ne peut donc être interprété que par la présence dans la liqueur de cristallisation d'importantes quantités d'espèces autres que la grille cristallisée. La fragilité des cristaux hors de la liqueur mère peut aussi être à l'origine de la formation de plusieurs espèces. Nous avons considéré différents ajustements (tableau 26) pour rendre compte du comportement observé, à savoir deux grilles, l'une antiferromagnétique (indice 42) et l'autre ferromagnétique (indice 41), et la somme d'une grille ferromagnétique et d'une baguette antiferromagnétique. Ces hypothèses sont en relation avec l'analyse structurale qui indique l'orthogonalité des axes d'élongation

Jahn-Teller menant à l'orthogonalité des orbitales magnétiques entre ions Cu(II) voisins, résultant en un couplage ferromagnétique. Cette analyse sera reprise et approfondie lors de la discussion, en particulier en relation avec les calculs DFT. L'ajustement utilisé pour la figure 77 correspond à une grille ferromagnétique et une baguette antiferromagnétique.

4 spins				2 spins		R ²
J ₄₁ /k _B (K)	x ₄₁ (%)	J ₄₂ /k _B (K)	x ₄₂ (%)	J ₂ /k _B (K)	x ₂ (%)	
+8.6 ± 4.0	51.4 ± 6.1	-20.3 ± 1.8	49.6 ± 5.0	--	--	0.93584
+52.7 ± 13.4	42.2 ± 2.1	-30.3 ± 3.7	57.8 ± 2.1	--	--	0.96297
+12.9 ± 2.8	32.6 ± 1.7	--	--	-31.4 ± 2.5	67.4 ± 1.7	0.94607

Tableau 26 : Récapitulatif des ajustements pour le cristal de grille de Trz-Ph.

Selon que l'on fasse varier la force du couplage ou le pourcentage de l'espèce considérée, la constante de couplage ferromagnétique varie de $J_F/k_B = 8.6 \pm 4$ K à $J_F/k_B = 52.7 \pm 13.4$ K et la constante de couplage antiferromagnétique varie de $J_{AF}/k_B = -20.3 \pm 1.8$ K à $J_{AF}/k_B = -30.3 \pm 3.7$ K pour deux grilles. En l'absence d'informations complémentaires, les ajustements seuls ne permettent pas de trancher quant à l'origine de ces deux contributions antagonistes.

III.3.2.b. Solutions gelées

Les études physico-chimiques menées sur les solutions ont permis de déterminer la très bonne stabilité de la grille de Trz-Ph en solution. Par souci de reproductibilité, nous avons réalisé des solutions de concentration 6.10^{-3} ; 4.10^{-3} ; 2.10^{-3} M. Comme le comportement magnétique de la grille de Trz-Ph n'est pas dépendant de la concentration dans la gamme $[2, 4, 6].10^{-3}$ M, nous présentons la courbe moyenne $\chi_{RPE}T = f(T)$ déduite des études des trois concentrations, comme déjà effectué pour la grille Trz-H (fig. 78).

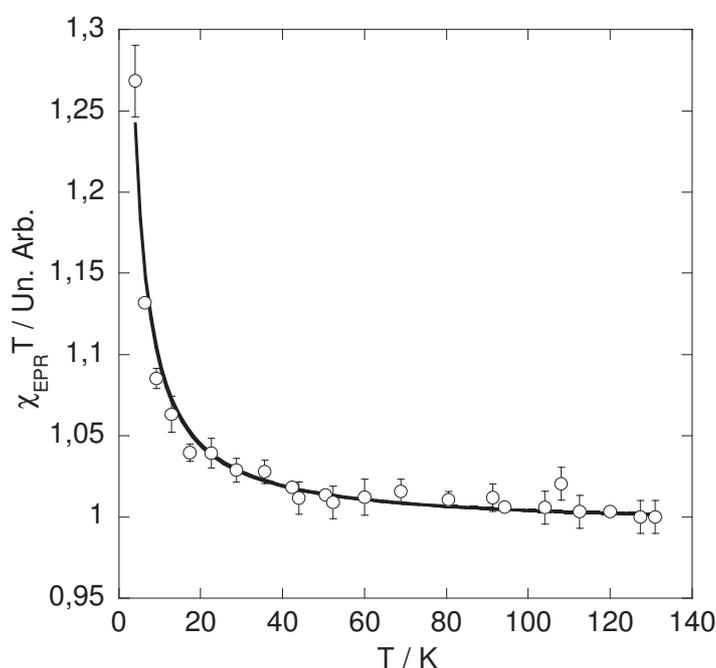


Figure 78 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de Trz-Ph dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique (voir texte).

Un comportement monotone croissant est observé lorsque la température diminue, contrairement à ce qui a été observé pour un monocristal. La spectroscopie visible et la spectrométrie de masse indiquent la présence (majoritairement) de la grille tétranucléaire. Nous avons donc considéré un ajustement avec une grille [2x2] carrée et une seule interaction d'échange. Celui-ci désigne un quintet fondamental ($S = 2$) avec $J_F/k_B = 1.7 \pm 0.2$ K. Ce résultat ne permet pas de résoudre l'énigme posée par l'étude du monocristal, car si l'intensité du couplage est proche de la valeur estimée pour la grille de Trz-H, elle est éloignée des valeurs positives suggérées par les ajustements mixtes effectués pour un monocristal.

III.3.3. Grille de Pym-Ph

III.3.3.a. Cristal

L'étude d'un cristal de la grille Pym-Ph a pu être menée entre 4 K et 160 K (fig. 79) comme celle présentée pour un cristal de Trz-Ph (III.1.3.2.a.). Le cristal n'a pas été lavé et il a été laissé dans sa liqueur de cristallisation. La manipulation de ce cristal s'est avérée extrêmement délicate. Les tentatives d'examen à la loupe binoculaire, même sous huile, ont été infructueuses car une fois sorti de sa liqueur mère, le cristal fond en quelques minutes.

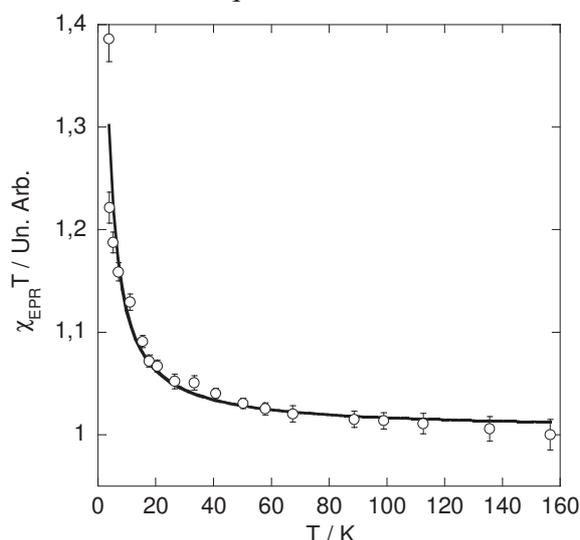


Figure 79 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour le cristal de grille de Pym-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Les données expérimentales sont très bien représentées par le comportement d'une grille [2x2] carrée avec un état fondamental de spin $S = 2$ et un couplage d'échange $J_F/k_B = 1.8 \pm 0.5$ K. Ce résultat est en accord avec les observations structurales faites précédemment, notamment l'orientation relative des axes d'élongation.

III.3.3.b. Solutions gelées

Les résultats obtenus sur les deux autres grilles attestaient de la bonne stabilité de la grille et de la reproductibilité des résultats en solution. Un protocole identique est retenu pour l'étude de cette grille en solution. Un comportement ferromagnétique est observé pour la dépendance en température du produit $\chi_{RPE} T$ moyen déduit de l'étude des trois concentrations [2 ; 4 ; 6] millimolaires (fig. 80).

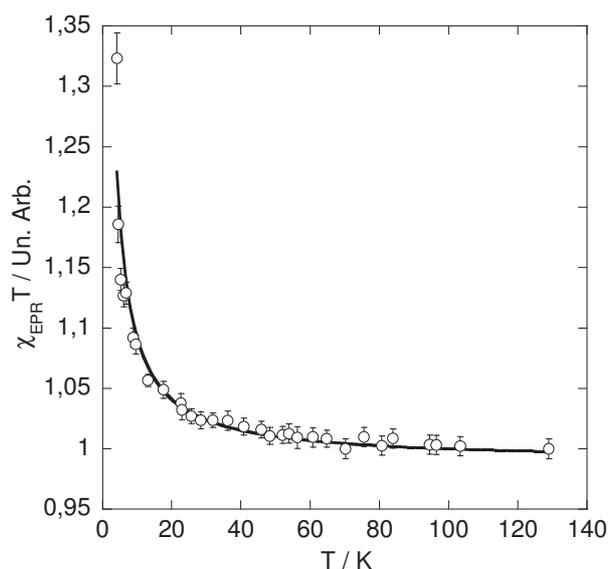


Figure 80 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de Pym-Ph dans la gamme de concentration $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Un ajustement identique à celui effectué pour la même grille cristallisée désigne un quintet fondamental avec un couplage d'échange $J_F/k_B = 2.3 \pm 0.2$ K. Il y a concordance des résultats entre l'état solide cristallisé et la solution.

III.3.4. Grille de Pym-H

III.3.4.a. Cristal

Les mesures RPE ont été réalisées en suivant le même protocole expérimental que pour les deux précédentes grilles, tenant compte des mêmes difficultés d'observation et de manipulation des cristaux. Un comportement antiferromagnétique est observé pour la dépendance en température du produit $\chi_{RPE} T$ d'un cristal de Pym-H (fig. 81).

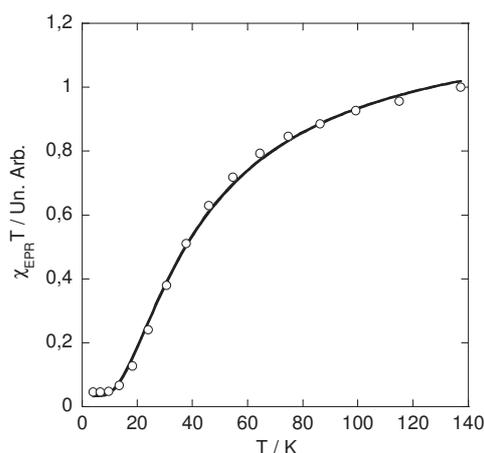


Figure 81 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour un cristal de grille de Pym-H. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

L'ajustement obtenu en considérant une grille carrée avec un couplage d'échange unique a indiqué un singulet fondamental pour $J_{AF}/k_B = -54.4 \pm 1.8$ K, avec une constante de Curie de

l'ordre de 9.5 %. Ce résultat est à corréliser avec l'analyse structurale et l'orientation parallèle, et non perpendiculaire, des axes d'élongation Jahn-Teller pour cette grille. La valeur du couplage est identique à celle observée pour la baguette de Pym-H en solution ($J_{AF}/k_B = -55.6 \pm 0.7$ K).

III.3.4.b. Solutions gelées

Conformément au protocole établi pour l'étude des complexes en solution, des solutions de concentration $[2,4,6].10^{-3}$ M de la grille de Pym-H ont été étudiées. On constate que le comportement de $\chi_{RPE}T = f(T)$ dépend de la concentration de la solution (fig. 82). Celui-ci consiste en deux composantes antagonistes : ferro- et antiferromagnétique et doit être considéré comme résultant de la compétition de plusieurs espèces présentes en solution comme indiqué par les analyses UV-Visible et de spectrométrie de masse. Néanmoins, il n'est pas possible d'attribuer avec certitude l'origine du signal à une espèce donnée (tétranucléaire ou dinucléaire de cuivre). En effet, plusieurs ajustements sont acceptables d'un point de vue numérique, mais ne permettent pas de conclure quant à la nature des espèces présentes en solution aux différentes concentrations étudiées.

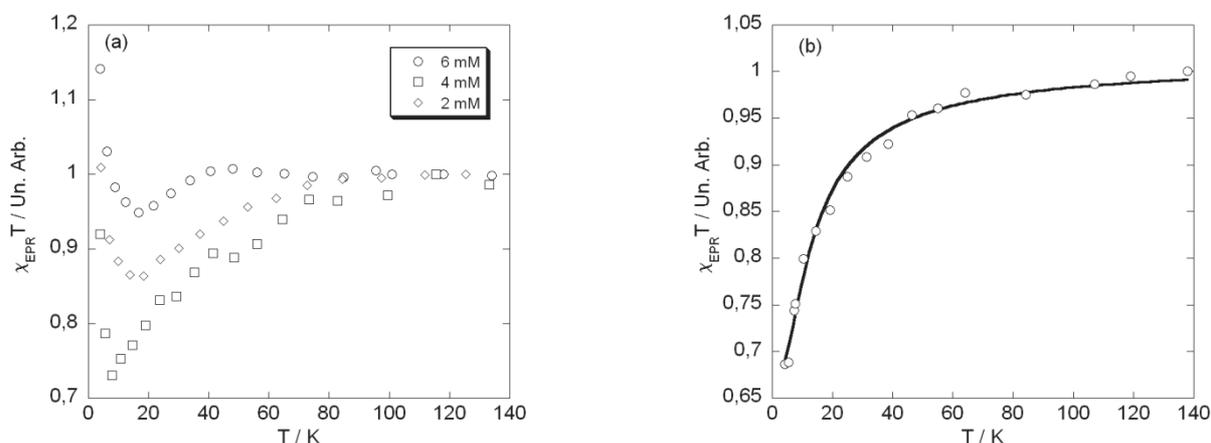


Figure 82 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de Pym-H (a) à 6, 4 et 2.10^{-3} M ; et (b) à 10^{-3} M. Le trait continu représente l'ajustement théorique (voir texte) .

Le tableau 27 résume l'ensemble des ajustements effectués (espèces à 4 spins, à 2 spins, mélange de ces espèces en considérant alternativement l'une ferromagnétique et l'autre antiferromagnétique) selon les expressions et les contraintes décrites dans le §I.3.5. A noter que l'espèce à deux spins doit correspondre à une entité 'demi-grille' de type Cu_2L_2 et non pas à une baguette, car la formation de la baguette nécessite un rapport molaire 2 :1, tandis que la formation de la demi-grille respecte le ratio 1:1 de la grille.

Solution	4 spins				2 spins		R ²
	J ₄₁ /k _B [K]	x ₄₁ [%]	J ₄₂ /k _B [K]	x ₄₂ [%]	J ₂ /k _B [K]	x ₂ [%]	
6 mM	+10.5±1.3	43.7±1.7	—	—	-31.9±1.6	56.3±1.7	0.96613
	+3.4±0.5	67.5±3.5	—	—	-37.9±4.0	32.5±3.5	0.96847
	+2.65±0.16	73.5±3.5	-47.0±2.2	26.5±0.7	—	—	0.99433
4 mM	+4.4±2.0	41.7±6.3	—	—	-44.4±5.7	58.3±6.3	0.94769
	-45.5±17.8	21.2±12.5	—	—	+5.6±15.2	78.8±12.5	0.91005
	+6.7±3.2	66.3±8.9	-20.8±1.1	33.7±8.9	—	—	0.95729
2 mM	+2.4±0.1	61.6±0.7	—	—	-65.3±2.2	38.4±0.7	0.99467
	+5.5±5.6	53.9±14.6	-31.4±7.5	46.1±14.6	—	—	0.963

Tableau 27 : Récapitulatif des ajustements possibles pour rendre compte du comportement des solutions de grille de Pym-H dans la gamme de concentration [2,4,6].10⁻³M dans l'acétonitrile.

A 10⁻³ M, le produit $\chi_{\text{RPE}}T$ de la grille de Pym-H présente un comportement monotone décroissant lorsque la température diminue (fig. 82.b), signant ainsi un comportement majoritairement antiferromagnétique avec un singulet fondamental. L'espèce responsable du comportement ferromagnétique dans les échantillons plus concentrés n'est donc plus présente à 10⁻³ M. Pour rappel, la baguette de Pym-H a un état singulet fondamental avec un couplage J_{AF}/k_B de - 56 K en solution (RPE) et de - 65 K en poudre (SQUID). Bien que les possibles espèces à deux spins ne puissent être formellement des baguettes, le comportement des demi-grilles devrait être proche de celui des baguettes. Pour cette concentration de 10⁻³ M, plusieurs ajustements sont numériquement acceptables : en considérant une espèce à 4 spins de type grille ou une espèce à 2 spins de type baguette, dans l'hypothèse où la dilution dissocie complètement la grille tétranucléaire. Avec une espèce à 2 spins, on obtient une constante de couplage $J_{2\text{sp}}/k_B = - 17.9 \pm 1.5$ K et avec une espèce à 4 spins, on obtient une constante de couplage $J_{4\text{sp}}/k_B = - 25.7 \pm 2.3$ K. Dans les deux cas, on ajoute une constante de Curie pour rendre compte de la présence d'ions cuivre 'isolés'. D'après la spectrométrie de masse, cela correspond dans le cas de cette grille à des coins $[\text{CuL}_2]^{2+}$, des quarts de grille $[\text{CuL}]^{2+}$ et/ou du sel de cuivre. Cette contribution est ici très importante à hauteur de 80 %. La simulation seule ne permet pas de trancher quant aux espèces représentées par les différents comportements magnétiques, mais la forte quantité de cuivre isolé tend davantage vers une dissociation de la grille.

III.4. Comparaison des comportements magnétiques observés par RPE et par SQUID

De manière surprenante, il n'y a pas de comparaison possible quant au comportement magnétique des grilles déduit des mesures sur poudre effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID et celui déduit des expériences de RPE menées sur des monocristaux et/ou des solutions diluées. On a observé que pour les baguettes, la nature du couplage est identique et l'intensité des couplages est comparable pour les différents échantillons. Dans tous les cas, la contribution principale à l'aimantation des poudres 'supposées de grille' ne provient pas d'une espèce tétranucléaire, ainsi que révélé par le déficit à la saturation à basse température. Le solvant ayant un rôle accru dans la formation des édifices supramoléculaires et dans leur

stabilité, le séchage des solutions de grilles semble provoquer la dissociation des grilles ou la formation d'entités mono ou binucléaires. Il est à noter que ces expériences ont été reprises mais n'ont pas produit les mêmes résultats, tant dans la valeur de l'aimantation à saturation que dans la nature des comportements observés. Des mesures de diffraction RX sur poudre ont été envisagées pour déterminer si les poudres sont cristallines ou amorphes, mais les quantités disponibles n'ont pas permis de réaliser les expériences. Il apparaît que les études des grilles de triazine et de pyrimidine avec le cuivre nécessitant des quantités importantes de complexes, avec une méthode d'obtention des poudres par séchage, sont biaisées par la probable dissociation des complexes. Pour atteindre les propriétés de ces entités, il est nécessaire de considérer un cristal ou une solution, mais dans ce dernier cas, encore faut-il s'assurer de la nature des édifices présents.

III.5. Analyse des spectres de RPE des grilles

La même procédure que celle utilisée pour l'étude des baguettes (§II.8) est exploitée ici pour analyser les spectres des grilles. Les spectres sont considérés à une température proche du maximum de la susceptibilité en solution gelée. En bande X, ils sont constitués d'une seule raie large asymétrique ne permettant pas l'extraction directe de données pertinentes. Nous avons par conséquent enregistré les spectres en bande Q. L'expérience acquise dans l'étude des baguettes nous conduit à travailler directement en bande Q pour extraire les paramètres RPE des grilles en les simulant à l'aide du logiciel EasySpin. Contrairement aux baguettes, les grilles sont toutes ferromagnétiques, à l'exception près de la Pym-H qui, suivant la concentration, montre un comportement soit purement antiferromagnétique (10^{-3} M) soit ferromagnétique et antiferromagnétique ($6 \cdot 10^{-3}$ M). L'allure générale des spectres obtenus en bande Q et à basse température reflète une même tendance pour les grilles ferromagnétiques (Pym-Ph, Trz-H et Trz-Ph) comme l'atteste la figure 83. La grille de Pym-H présente un spectre différent et dépendant de la concentration de la solution (fig. 84). Comparativement aux baguettes, il devrait y avoir moins d'espèces parasites en solution car le rapport stœchiométrique pour l'auto-assemblage des grilles ($\text{Cu/L} = 1$) est plus faible que dans le cas des baguettes ($\text{Cu/L} = 2$).

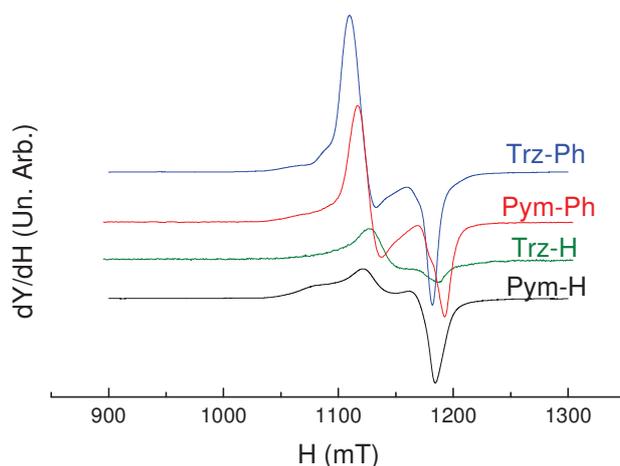


Figure 83 : Spectres en bande Q à 6 K des grilles ferromagnétiques ($6 \cdot 10^{-3}$ M/ CH_3CN).

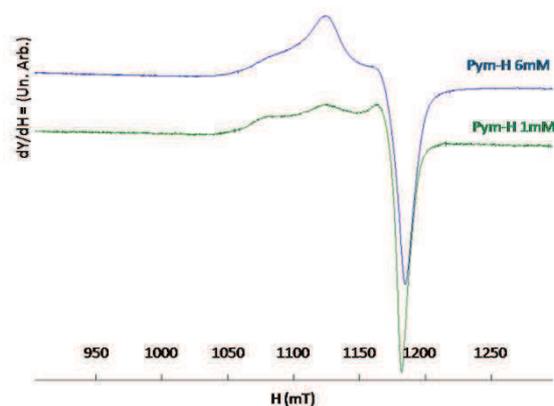


Figure 84 : Spectres en bande Q à 50 K de la grille de Pym-H dans l'acétonitrile à 6.10^{-3} M (bleu) et 10^{-3} M (vert).

III.5.1. Simulations des spectres des grilles ferromagnétiques

Les spectres des grilles ferromagnétiques (6.10^{-3} M/ CH_3CN) enregistrés en bande Q (32 GHz) à une température comprise entre 5 K et 6 K ont été simulés pour un état triplet ($S = 1$). Les paramètres RPE issus de la modélisation sont donnés dans le tableau 28. Les tentatives faites pour exploiter un modèle avec un état quintuplet se sont avérées infructueuses, car incompatibles avec le spectre expérimental, sauf pour la grille Trz-H comme discuté ci-après.

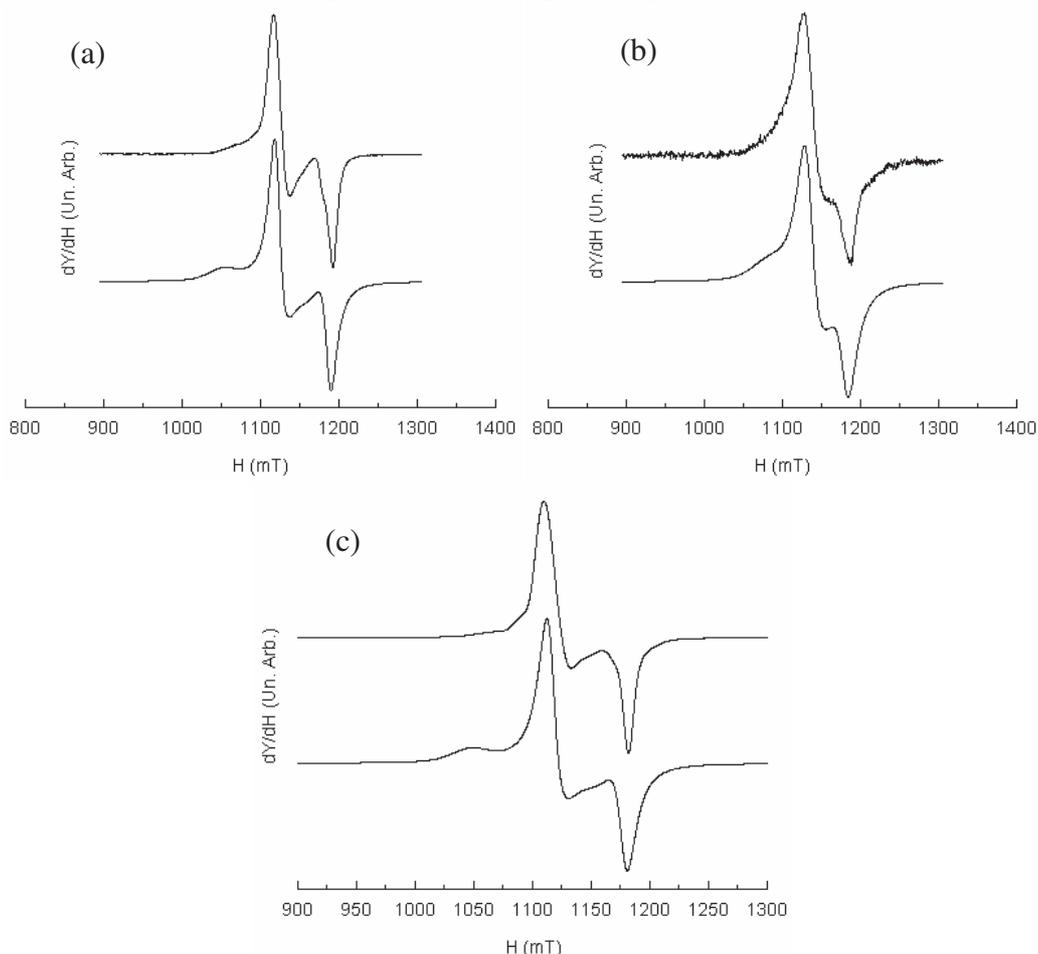


Figure 85 : Spectres RPE (bande Q) expérimental (en haut) et simulé (en bas) pour les grilles ferromagnétiques (6.10^{-3} M/ CH_3CN) : (a) Pym-Ph ($T = 6$ K) ; (b) Trz-H ($T = 6$ K) ; (c) Trz-Ph ($T = 5$ K).

Grille ferromagnétique	g_{\perp}	g_{\parallel}	D (cm^{-1})	D (MHz)	HStrain $_{\parallel}$ (MHz)	Lwpp (mT)
Pym-Ph	2.104	2.184	0.0631	1892	1000	12
Trz-H	2.097	2.160	0.0443	1330	1024	17
Trz-Ph	2.113	2.195	0.0620	1859	808	12

Tableau 28 : Paramètres RPE issus des simulations des spectres à 6 K des grilles ferromagnétiques pour un modèle avec $S = 1$.

Seule la grille de Trz-H pourrait être considérée avec un état de spin $S = 2$ (fig. 86), essentiellement en raison de l'absence de structure du spectre de RPE avec les paramètres suivants : $g_x = 2.024$; $g_y = 2.132$; $g_z = 2.187$; $D = 0.0262 \text{ cm}^{-1}$; $Lwpp = 19 \text{ mT}$.

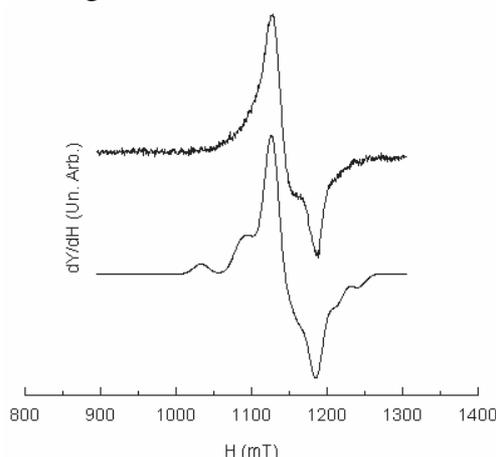


Figure 86 : Spectre expérimental (en haut) en bande Q de la grille de Trz-H ($6.10^{-3} \text{ M/CH}_3\text{CN}$) à 6 K et sa modélisation avec un spin total $S = 2$ (en bas).

Nous avons volontairement laissé apparaître les transitions sur la figure 86. Il est évident qu'en jouant un peu avec les largeurs de raies, l'ajustement serait lissé et le spectre expérimental mieux simulé. On note cependant que le tenseur g n'est pas axial alors que la grille est parfaitement symétrique avec un axe d'ordre 4. Il est clair qu'avec des spectres larges et peu structurés plusieurs solutions sont acceptables pour les ajustements. Il est intéressant de noter ici que l'absence de signature de l'état de spin $S = 2$ a déjà été mentionnée comme surprenante pour des grilles de Cu(II) formée à partir de ligands tridentate azotés, assez proches de ceux utilisés ici,²⁹ alors qu'un état quintet est mentionné pour la réponse de RPE d'une autre grille de Cu(II) comprenant également des ligands dérivés d'imidazole.²⁴ En ce qui nous concerne, nous ne pouvons pas l'exclure totalement pour la grille de Trz-H. Le ZFS de la grille de Trz-H obtenu pour $S = 2$ est proche de celui estimé pour la baguette correspondante (§ II.8.2.c.). Pour tenter de détecter l'éventuelle présence d'un multiplet $S = 2$, une étude a été effectuée en bande Q en fonction de la température pour une solution de grille de Trz-H (fig. 87).

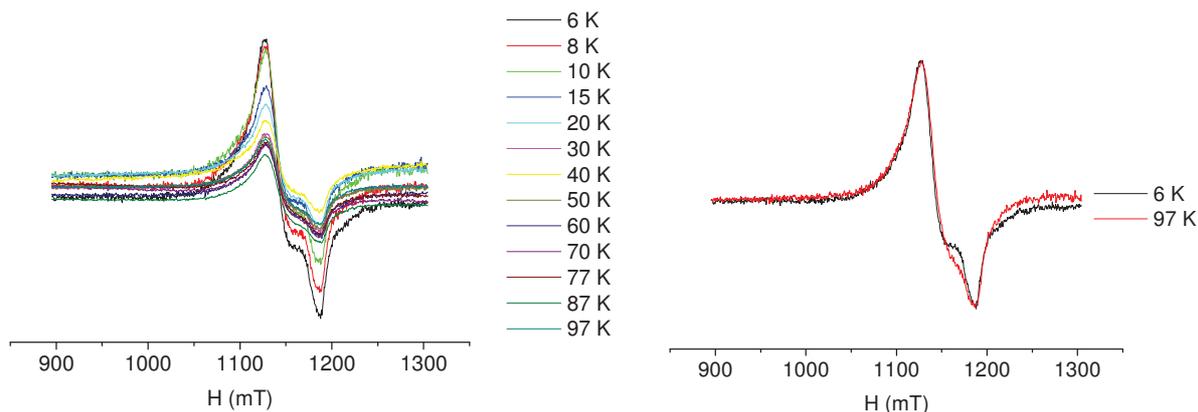


Figure 87 : Evolution en température du spectre RPE en bande Q de la grille de Trz-H (6.10^{-3} M/CH₃CN) à gauche et zoom sur les spectres enregistrés à 6 et 97 K à droite.

Le spectre à 97 K a été multiplié par un facteur d'échelle afin que les pics aient la même hauteur. On peut ainsi aisément constater que l'allure du signal RPE ne change pas en fonction de la température et qu'une recherche de différentes contributions est vaine.

III.5.2. Grille de Pym-H

Les deux concentrations limites présentant également des comportements magnétiques limites lors des études précédentes sont retenues pour analyser les spectres de RPE en bande Q.

III.5.2.a. Concentration 6.10^{-3} M/CH₃CN

L'évolution en fonction de la température du spectre en bande Q de la grille de Pym-H à 6.10^{-3} M (figure 88) ne montre pas de changements. On peut donc supposer que la solution contient peu ou pas d'espèces parasites de spin $S = 1/2$.

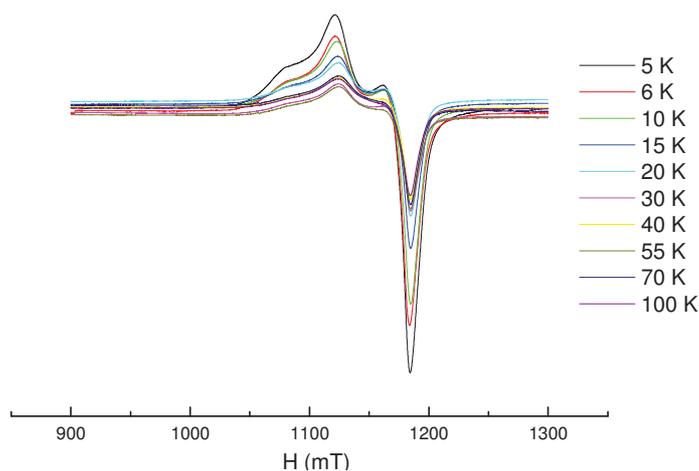


Figure 88 : Evolution en température du spectre RPE en bande Q de la grille de Pym-H (6.10^{-3} M/CH₃CN).

Le comportement magnétique de cette grille à cette concentration a été attribué qualitativement à des contributions ferromagnétique et antiferromagnétique, sans pouvoir distinguer la nature des espèces mises en jeu, binucléaires et/ou tétranucléaires. On doit tenir compte d'au moins deux espèces distinctes de spin supérieur à 1/2 (deux espèces de spin $S =$

1, ou une espèce de spin $S = 1$ et une espèce de spin $S = 2$, ou deux espèces de spin $S = 2$) pour rendre compte de l'évolution de χT avec la température. Cependant, le spectre à basse température (6 K) devrait pour l'essentiel signer une 'entité ferromagnétique', que l'on prendra de spin total égal à 1 par souci d'homogénéité avec le reste du traitement des grilles, car les autres espèces seraient muettes, étant de spin fondamental singulet. Suivant cette ligne, une simulation acceptable est obtenue (fig. 89). La position des différents pics est bien restituée mais il reste un problème de ligne de base et de largeur de raie qui provient certainement du fait que la solution contient plusieurs espèces. Les paramètres RPE issus de cette simulation pour un état triplet sont : $g_{\perp} = 2.107$; $g_{\parallel} = 2.145$; $D = 0.0506 \text{ cm}^{-1}$ (1517 MHz); $Lwpp = 11 \text{ mT}$.

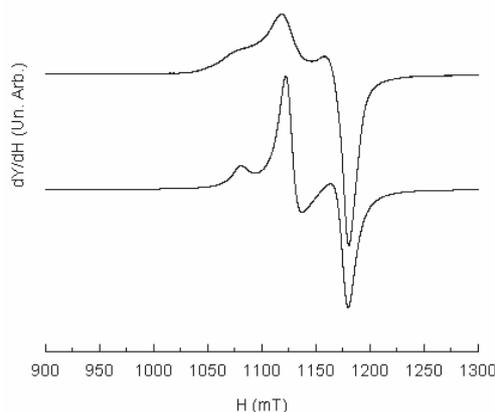


Figure 89 : Spectre expérimental (en haut) en bande Q de la grille de Pym-H ($6 \cdot 10^{-3} \text{ M/CH}_3\text{N}$) à 6 K et son spectre simulé (en bas).

On constate que les paramètres obtenus sont comparables à ceux des grilles ferromagnétiques. Ce peut être une indication de la présence d'une grille ferromagnétique dans cette solution. Il n'est cependant pas possible d'exploiter ce résultat plus avant, dans la mesure où il est certain que plusieurs espèces de nature inconnue sont présentes dans la solution. A nouveau, en l'absence de structure résolue du spectre RPE, les différentes contributions sont inaccessibles, étant occultées 'sous l'enveloppe'.

III.5.2.b. Concentration $10^{-3} \text{ M/CH}_3\text{CN}$

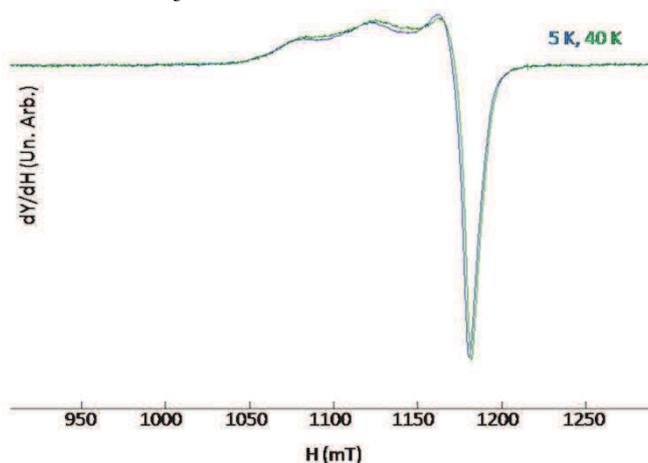


Figure 90 : Comparaison des spectres RPE en bande Q de la grille de Pym-H (10^{-3} M) à 6 K et à 40 K. Les amplitudes sont normalisées.

La solution étudiée était telle que le rapport S/N est mauvais au-delà de 40 K. Nous nous contentons de l'intervalle [4 K, 40 K] dans la mesure où on a compris l'importance des spectres à basse température lorsque, comme ici, coexistent des espèces muettes ($S = 0$ fondamental) avec des espèces de spin non nul. On remarque de plus que l'allure des spectres est inchangée lorsque la température varie (fig. 90). Ils sont représentatifs d'une espèce majoritaire de spin $S = 1$, donc d'une entité dinucléaire. De fait, nous pourrions analyser le spectre de la solution de concentration $6 \cdot 10^{-3}$ M (fig. 84) comme résultant de la superposition des contributions de l'espèce à 10^{-3} M et d'une grille. Ces résultats corroborent les mesures de χT vs T par RPE où à 10^{-3} M nous avons une interaction antiferromagnétique liée à la présence d'une espèce dinucléaire et à plus fortes concentrations un comportement magnétique provenant d'un mélange de deux espèces. L'hypothèse d'une grille ferromagnétique, en accord avec la structure cristalline, et d'entités dinucléaires d'état fondamental singulet est favorisée.

En conclusion de cette partie concernant les grilles, il est intéressant de noter que la connaissance des entités constitutives 'baguettes' est ici particulièrement intéressante pour aider à la compréhension des comportements observés pour les solutions de Pym-H. Par ailleurs, on a pu constater également la pertinence du protocole utilisé pour cerner le comportement des espèces tétranucléaires formées, permettant de confronter les résultats des mesures obtenues pour diverses phases : poudres, cristaux, molécules en solution. Sans ces recoupements rendus ainsi possibles, peu de résultats fiables auraient été obtenus. Les résultats expérimentaux sont discutés dans la partie suivante avec l'éclairage qu'apportent les calculs d'orbitales moléculaires, menés selon la méthode de la fonctionnelle densité (DFT).

III.6. Calculs des constantes de couplage magnétique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée à la méthode de la symétrie brisée (BS)

L'opportunité nous a été offerte, au cours de ce travail, d'engager une collaboration avec Jean-Marie Mouesca et Nicolas Onofrio du Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique (LCIB) de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Grenoble (UMR_E 3 CEA UJF et FRE 3200 CNRS). Les complexes supramoléculaires étudiés, en particulier les bâtonnets, étaient tout à fait en relation avec les travaux de thèse de Nicolas Onofrio.^{34,35} Je n'ai pas personnellement contribué à ces travaux de chimie théorique, mais j'ai participé aux discussions confrontant les résultats expérimentaux aux résultats des calculs et permettant d'affiner les interprétations. Ainsi qu'exposé dans la partie introductive (chap. 1, § II.3.3), il est possible de calculer les constantes de couplage magnétique, pour des systèmes discrets dont le hamiltonien est exprimé au sens de Heisenberg (&Dirac-van Vleck), par la théorie de la fonctionnelle densité couplée à la méthode de la symétrie brisée, selon le schéma proposé par Noodleman.³⁶ Outre leur intérêt *per se*, ces calculs requièrent la connaissance de la structure électronique des systèmes étudiés et permettent par conséquent de visualiser les orbitales moléculaires incriminées dans les interactions d'échange, les 'orbitales magnétiques', pour utiliser la terminologie introduite par Olivier Kahn, ainsi qu'exposé dans le premier chapitre (§ II.3.1). Les calculs ont été menés pour l'ensemble des grilles et baguettes dont la structure cristalline a pu être déterminée. Dans les cas de Pym-H et de Trz-Ph, un modèle de demie-grille/baguettes a été adopté comme étape intermédiaire pour approcher au plus près la géométrie de la grille. Ces résultats et la discussion qu'ils amènent sont exposés ci-après.

III.6.1. Méthodologie et résultats des calculs

La méthode suivie est décrite dans la thèse de Nicolas Onofrio.³⁴ Le code ADF (Amsterdam Density Functional) 2009³⁷ avec la fonctionnelle VBP³⁸ pour l'échange et la corrélation avec une correction du gradient non local de l'énergie d'échange par Becke³⁹ et une correction de la corrélation par Perdew⁴⁰ ont été utilisés. Les orbitales atomiques sont construites à partir des orbitales de type Slater avec une base triple- ζ et une fonction de polarisation pour d et f (TZ2P). Tous les calculs portant sur les grilles ont été effectués à partir de la géométrie donnée dans la structure cristalline sans optimisation.

D'après les analyses structurales, trois grilles (Trz-H, Trz-Ph, et Pym-Ph) sont rigoureusement ou presque carrées, avec des distances quasi identiques entre les quatre atomes de cuivre(II). Nous rappelons l'hamiltonien utilisé pour décrire l'interaction d'échange de quatre spin $S = 1/2$ avec une symétrie S_4 , tel que défini dans le chapitre 1 :

$$H_{ech} = J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_1) + J'(S_1S_3 + S_2S_4)$$

avec $J = J_{12} = J_{23} = J_{34} = J_{41}$ et $J' = J_{13} = J_{24}$ selon le schéma ci-dessous.

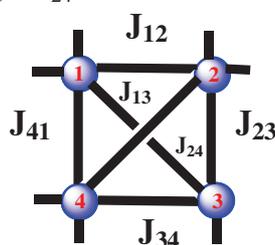


Figure 91 : Schéma des différents chemins de couplage dans un carré.

Comme pour l'analyse des résultats expérimentaux, une unique interaction d'échange J moyenne est calculée pour les deux états de spin – haut spin ($S = 2$) et bas spin de symétrie brisée (BS) – en négligeant les termes croisés qui ne sont pas pertinents expérimentalement. Les couplages d'échange des grilles ($J = E_{BS} - E_{HS}$) et des baguettes [$J = 2(E_{BS} - E_{HS})$] sont donnés dans le tableau 29. La grille Pym-H étant rectangulaire, deux constantes de couplage d'échange sont calculées, telles que : $J = J_{12} = J_{34}$ et $j = J_{23} = J_{41}$ (voir tableau 29).

Complexe*	Etat de spin	J_{ij} (cm ⁻¹)
G-Trz-H	HS : ↑↑↑↑ BS : ↓↑↑↑	$J = +147$ [$J/k_B = +211$ K]
G-Trz-Ph	HS : ↑↑↑↑ BS : ↓↑↑↑	$J = +148$ [$J/k_B = +212$ K]
G-Pym-H	HS : ↑↑↑↑ BS1 : ↓↑↑↑ BS2 : ↓↓↑↑	$J = -294$ [$J/k_B = -423$ K] $j = +69$ [$J/k_B = +99$ K]
G-Pym-Ph	HS : ↑↑↑↑ BS : ↓↑↑↑	$J = +132$ [$J/k_B = +190$ K]
B-Trz-Ph	HS : ↑↑ BS : ↓↑	$J = +37$ [$J/k_B = +53$ K]
B-Pym-H	HS : ↑↑ BS : ↓↑	$J = -249$ [$J/k_B = -358$ K]

* G pour 'grille' ; B pour 'baguette' : il s'agit ici d'un modèle de baguette insérée dans une grille (voir texte)

Tableau 29 : Couplages d'échange pour les grilles et les baguettes calculées avec la fonctionnelle VBP.

III.7. Discussion générale : synthèse des résultats

Les couplages d'échanges estimés par le potentiel VBP indiquent des constantes de couplage ferromagnétique très proches respectivement pour les grilles de Trz-H (147 cm^{-1}) et Trz-Ph (148 cm^{-1}) et légèrement plus faible pour la grille Pym-Ph (132 cm^{-1}).

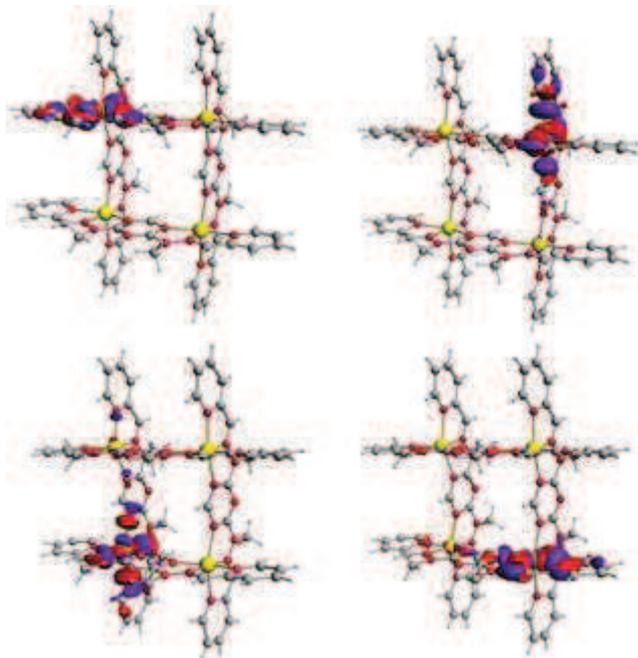


Figure 92 : Représentation des orbitales magnétiques de la grille de Trz-H. La valeur de la surface iso-énergétique est de 0.02 u.a.

Afin d'interpréter ces résultats, on visualise les orbitales magnétiques qui sont calculées à partir des états de symétrie brisée en observant les orbitales inoccupées. Les orbitales α -LUMO des états de symétrie brisée correspondent aux orbitales magnétiques centrées sur les quatre ions Cu(II) (fig. 92 pour la grille Trz-H). L'analyse structurale avait noté pour les grilles carrées l'orthogonalité des axes d'élongation Jahn-Teller. Celle-ci est traduite ici par l'orthogonalité des orbitales magnétiques sont un mélange d'orbitales moléculaires $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} des ions Cu(II) avec un faible recouvrement. En accord avec le modèle de Kahn-Briat (chap 1. § II.3.1) cette orthogonalité est responsable du couplage ferromagnétique observé et confirmé par le calcul. On observe ce schéma pour les trois grilles 'carrées'.

Le cas de la grille Pym-H est différent dans la mesure où les quatre centres métalliques cuivre(II) décrivent un rectangle. L'analyse de sa géométrie a montré que les plans moyens de chaque jeu de ligands formaient un angle de 27.2° et 5.5° à l'image d'une « pince » autour d'une molécule de solvant. Cette contrainte géométrique diminue les angles β ($\beta_{23} = \beta_{41} = 172.7^\circ$) et les angles α ($\alpha_{23} \sim \alpha_{41} \sim 113.8^\circ$) de manière à former une grille rectangulaire (voir fig. 53, §III.1 pour la définition des angles). Consécutivement à cet étirement selon une seule direction, les quatre axes d'élongation Jahn-Teller s'alignent parallèlement entre eux. On observe que les orbitales magnétiques suivent cet alignement et sont parallèles les unes aux autres (fig. 93 pour la grille Pym-H). Le long du côté le plus grand de la grille, un arrangement face à face induit un couplage ferromagnétique faible ($j = 69 \text{ cm}^{-1}$) et le recouvrement partiel observé selon la distance la plus courte résulte en un couplage antiferromagnétique fort ($J = -294 \text{ cm}^{-1}$). Cette première étape de calcul a permis de faire une analyse qualitative du calcul du couplage d'échange des différentes grilles. En effet, le signe et la hiérarchie des couplages calculés sont en accord avec les observations issues de

l'expérience. Il faut remarquer que les valeurs calculées sont très supérieures aux valeurs expérimentales et proviennent de la fonctionnelle VBP qui est connue pour surestimer le couplage d'échange, en accentuant la délocalisation électronique.⁴¹ Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'orientation des axes d'élongation Jahn-Teller qui dépend de la nature des ligands, les contraintes géométriques étant imposées par ceux-ci.

Afin de confirmer les chemins d'échanges responsables des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques au sein des grilles, des calculs ont été menés sur des systèmes modèles pour les baguettes Pym-H et Trz-Ph. Le but est de s'approcher de la géométrie des entités binucléaires dans la grille, soit à reproduire des demi-grilles en remplaçant les extrémités des ligands par des groupements méthyles. Les longueurs de liaison ainsi que les angles sont extraits des structures cristallines des grilles correspondantes. Deux calculs ont été effectués, l'un correspondant à l'état de plus haut spin (HS) c'est-à-dire un état triplet et l'autre à un état de symétrie brisée (BS). Les résultats du tableau 29 indiquent un couplage antiferromagnétique pour cette 'baguette' Pym-H, comparable à celui qui est calculé pour la grille correspondante, alors qu'un couplage ferromagnétique est calculé pour la 'baguette' Trz-Ph. Les orbitales magnétiques (contenant les électrons non appariés) de ces deux complexes (fig. 93) sont un mélange d'orbitales moléculaires $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} des ions Cu(II). Les deux orbitales magnétiques pour la 'baguette' Pym-H sont presque symétriques et localisées entre le ligand pyrimidine et perpendiculaires aux axes d'élongation des deux ions métalliques octaédriques. On observe aussi un recouvrement au milieu du ligand central pyrimidine. La contribution antiferromagnétique calculée est en accord avec le modèle de Hay, Thibault et Hoffmann⁴² décrit dans le premier chapitre (§II.3.2) dont la formulation de l'échange est rappelée (équ. [28] du chapitre 1, §II.3.2) :

$$J^{HTH} = J_{Ferro}^{HTH} + J_{AF}^{HTH} = 2J_{AB} - \frac{\Delta^2}{U} \quad [1]$$

Dans ce modèle, le couplage antiferromagnétique (J_{AF}^{HTH}) est proportionnel au carré de la différence entre les énergies des deux SOMO (Δ^2) et la contribution ferromagnétique est $2J_{AB}$. Il conduit ici à un couplage antiferromagnétique car l'intégrale de recouvrement des orbitales LUMO dans l'état de symétrie brisée est de 0.207 eV, alors que la différence d'énergie entre les orbitales SOMO dans l'état triplet est de 0.199 eV.

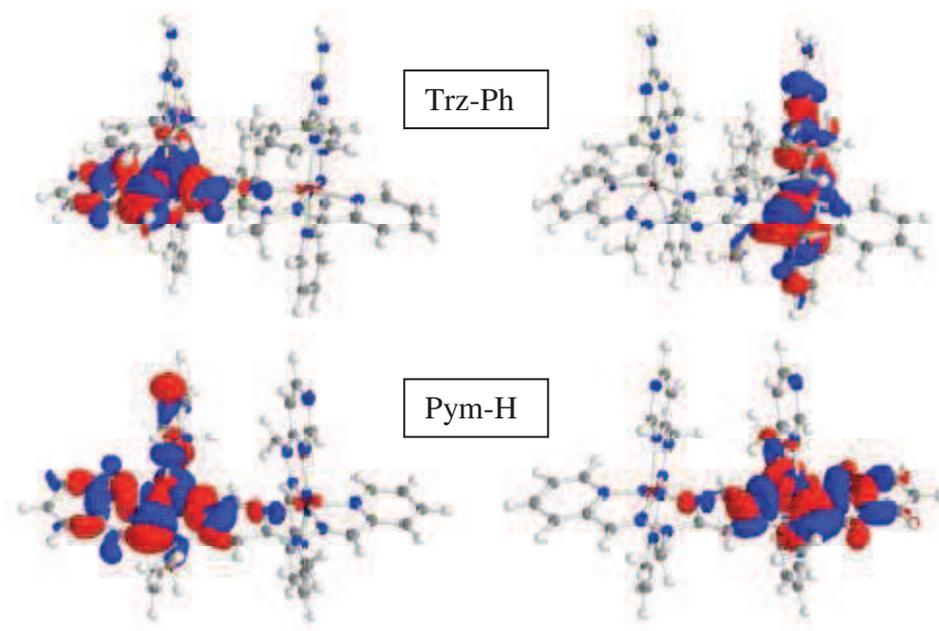


Figure 93 : Représentation des orbitales magnétiques des ‘baguettes-modèles’ de Trz-Ph (haut) et de Pym-H (bas) calculées à partir de l’état de symétrie brisée avec la fonctionnelle VBP. La valeur de l’isosurface est de 0.02 u.a.

Dans le cas de la ‘baguette’ Trz-Ph, le faible recouvrement entre les orbitales portées par les atomes de cuivre diminue considérablement la contribution antiferromagnétique. Dans ce cas, le terme $2J_{AB}$ prédomine dans l’équation [1] et conduit à un couplage ferromagnétique. La topologie des orbitales SOMO (assimilables aux orbitales magnétiques) et la carte de densité de spin indiquent que les deux centres Cu(II) sont quasi orthogonaux conduisant à un couplage ferromagnétique. Les deux axes d’élongation ne sont plus parallèles et se retrouvent perpendiculaires l’un à l’autre. L’orbitale magnétique suit le même mouvement et conduit à une orientation perpendiculaire et à recouvrement nul (fig. 93). Ces résultats corroborent l’analyse structurale et les propriétés magnétiques observées et mettent en évidence le lien entre les distorsions dues à l’effet Jahn-Teller et le signe du couplage d’échange. On peut noter que la grille Pym-H peut être considérée du point de vue magnétique comme deux ‘baguettes/demi-grilles’ indépendantes et singulet de spin.

L’étude des grilles Trz-Ph et Pym-H ayant permis de définir l’approche méthodologique, celle-ci a été utilisée pour effectuer les calculs pour les grilles Trz-H et Pym-Ph. Pour résumer cette partie du travail, les spécificités de chacune des grilles étudiées sont résumées dans le tableau 30 (distances entre les atomes de cuivre et comportements magnétiques) et les conclusions des études précédentes sont rappelées. Le tableau 29 est rappelé pour une lecture plus agréable de la comparaison des résultats des calculs et des résultats expérimentaux.

Grilles	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	Couplage magnétique au sein du cristal (K)	Couplage magnétique en solution (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	D (cm^{-1})
Trz-H	6.432(5)	—	$J_F/k_B = 2.1 \pm 0.5$	2.097	2.160	0.0443
Trz-Ph	6.542(5)	Deux composantes : $8.6 \pm 4 \leq J_F/k_B \leq 52.7 \pm 13.4$ et $-31.4 \pm 2.5 \leq J_{AF}/k_B \leq -20.3 \pm 1.8$	$J_F/k_B = 1.7 \pm 0.2$	2.113	2.195	0.0620
Pym-Ph	6.511(5)	$J_F/k_B = 1.8 \pm 0.5$	$J_F/k_B = 2.3 \pm 0.2$	2.104	2.184	0.0631
Pym-H	6.504(5) 6.062(5)	$J_{AF}/k_B = -54.4 \pm 1.8$	$[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M deux composantes : $2.4 \pm 0.1 \leq J_F/k_B \leq 10.5 \pm 1.3$ et $-65.3 \pm 2.2 \leq J_{AF}/k_B \leq -20.8 \pm 1.1$ 10^{-3} M : $-25.7 \pm 2.3 \leq J_{AF}/k_B \leq -17.9 \pm 1.5$	2.107	2.145	0.0506
Baguettes	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	Couplage magnétique au sein du cristal (K)	Couplage magnétique en solution (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	D (cm^{-1})
Trz-H	-	-	-37.6 ± 0.3	2.054	2.212	0.0215
Trz-Ph	6.226(5)	-28.9 ± 1.4	-20.7 ± 1.2	-	-	~ 0.0200
Pym-Ph	-	-	-42.0 ± 0.3	-	-	-
Pym-H	6.072(4)	-	-55.6 ± 0.7	2.043	2.250	0.0103

Tableau 30 : Distances inter Cu(II) et propriétés magnétiques (RPE) de l'ensemble des complexes étudiés (grilles et baguettes).

Complexe*	Etat de spin	J_{ij} (cm^{-1})
G-Trz-H	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow$ BS : $\downarrow\uparrow\uparrow$	$J = +147$ [$J/k_B = +211$ K]
G-Trz-Ph	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow$ BS : $\downarrow\uparrow\uparrow$	$J = +148$ [$J/k_B = +212$ K]
G-Pym-H	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow$ BS1 : $\downarrow\uparrow\uparrow$ BS2 : $\downarrow\downarrow\uparrow$	$J = -294$ [$J/k_B = -423$ K] $J = +69$ [$J/k_B = +99$ K]
G-Pym-Ph	HS : $\uparrow\uparrow\uparrow$ BS : $\downarrow\uparrow\uparrow$	$J = +132$ [$J/k_B = +190$ K]
B-Trz-Ph	HS : $\uparrow\uparrow$ BS : $\downarrow\uparrow$	$J = +37$ [$J/k_B = +53$ K]
B-Pym-H	HS : $\uparrow\uparrow$ BS : $\downarrow\uparrow$	$J = -249$ [$J/k_B = -358$ K]

* G pour 'grille' ; B pour 'baguette' : il s'agit ici d'un modèle de baguette insérée dans une grille (voir texte)

Tableau 29 : Couplages d'échange pour les grilles et les baguettes calculées avec la fonctionnelle VBP.

La structure cristalline déterminée par DRX montre que l'environnement des ions cuivre dans les quatre grilles est similaire : c'est un octaèdre déformé présentant une élancement le long de l'axe z perpendiculaire au plan de la grille, conformément à la distorsion de Jahn-Teller. Les distances métal-ligand le long de l'axe d'élancement sont de l'ordre de $2.2 \sim 2.3$ Å, alors que

les quatre autres liaisons Cu-N sont de l'ordre de 2.0 Å. La différence notable entre les trois grilles présentant un comportement ferromagnétique et la grille de Pym-H réside dans l'arrangement mutuel de ces axes d'élongation. Ces axes sont orthogonaux entre eux dans le cas des grilles ferromagnétiques, à savoir les grilles de Trz-Ph (en solution), Pym-Ph et Trz-H. A l'inverse, ces axes sont parallèles deux à deux pour la grille de Pym-H.

Trz-H. Compte tenu de l'existence d'un axe d'ordre 4 (groupe quadratique), la grille de Trz-H présente la structure la plus régulière des quatre grilles, avec des distances Cu-Cu 6.432(5) Å rigoureusement égales et des angles autour des cuivre de 89.80°. Cette distance est plus faible (0.11 Å) que pour la grille de Trz-Ph. Nous attribuons cela à l'absence du groupement phényle sur l'unité centrale de triazine. En effet, le groupement phényle impose une gêne stérique qui se répercute probablement sur l'ensemble de la grille. En son absence, les distances entre les ions cuivre sont plus faibles. Cela étant, ce groupement ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité de la grille ou sur l'orthogonalité des axes d'élongation Jahn-Teller. La stabilité de cette grille en solution a permis de déterminer un comportement ferromagnétique unique, avec une constance de couplage de l'ordre de 2.1 K. Les études sur le cristal n'ont malheureusement pas pu aboutir, en raison de la trop faible stabilité des cristaux.

Trz-Ph. La grille de Trz-Ph est globalement carrée, avec une distance Cu-Cu moyenne de 6.542 Å. Cette distance est légèrement plus importante que pour les autres grilles, étant au moins partiellement dû à la présence du groupement phényle, comme discuté ci-dessus. Cette grille présente une stabilité accrue par rapport aux autres grilles, comme le montrent les résultats de spectrométrie de masse. Ceci peut être attribué à la présence du groupement phényle, qui assure une bonne rigidité globale de l'édifice, jouant en quelque sorte le rôle d'un verrou central. L'étude des solutions indique un comportement ferromagnétique unique dans la gamme de concentration étudiée, avec une constante de couplage du même ordre que pour la grille de Trz-H : +1.7 K. Par contre, le cristal de grille de Trz-Ph pose problème, car il présente la somme de deux comportements antagonistes, ferro- et antiferromagnétique. Ce comportement a été reproduit avec différents cristaux, appartenant à des lots de cristallisation différents, sans qu'une explication autre que la présence d'espèces parasites dans la liqueur de cristallisation puisse être avancée. Notons que cette hypothèse est partiellement invalidée par la grande stabilité à laquelle les études de spectrométrie de masse et de spectroscopie UV-visible permettent de conclure.

Pym-Ph. La grille de Pym-Ph est apparentée à un carré avec des distances moyennes Cu-Cu de 6.511(5) Å. Cette distance est légèrement plus faible (0.031 Å) que pour la grille de Trz-Ph et est comparable à la distance « longue » de la grille de Pym-H.

Le rôle du phényle est ici bien illustré, car il joue un rôle capital pour la rigidité de la grille car contrairement à la grille de Pym-H, la stabilité relative de cette grille en solution est correcte dans la gamme de concentration étudiée. Il en résulte un comportement unique pour toutes les concentrations étudiées. Comme pour les autres grilles ferromagnétiques, le comportement ferromagnétique observé, de l'ordre de 2.3 K, est interprétable par l'orthogonalité des axes d'élongation Jahn-Teller. D'autre part, l'étude du cristal a elle aussi permis d'identifier un couplage ferromagnétique unique au sein de la grille, de l'ordre de 1.8 K. C'est le seul complexe 'grille' pour lequel il y a un accord entre les mesures réalisées en solution et à l'état cristallin. C'est un résultat important, car il démontre que la transposition directe des propriétés observées à l'état cristallin aux entités mises en solution est fortement conditionnée par la stabilité des espèces en solution.

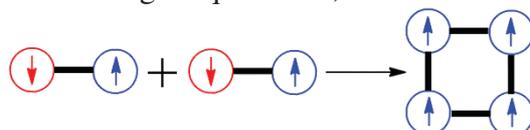
Pym-H. La grille de Pym-H est rectangulaire avec deux distances Cu-Cu : une distance longue de 6.504(5) Å et une distance courte de 6.062(5) Å. L'étude en solution a révélé un problème de stabilité de cette grille, ce qui résulte en un comportement différent selon la concentration de la solution. La compétition entre deux comportements antagonistes a été proposée pour interpréter le comportement des solutions de plus forte concentration – [2, 4, 6].10⁻³ M – alors que la solution de concentration 10⁻³ M présente un comportement qui peut être analysé comme purement antiferromagnétique ($- 25.7 \pm 2.3 \leq J/k_B \leq - 17.9 \pm 1.5$ K). L'hypothèse envisagée est celle de la dissociation de l'espèce de type grille ainsi que proposé par la spectrométrie de masse. Pour un rapport molaire de 1:1, on peut obtenir deux coins de grille mononucléaires et deux équivalents de sel de cuivre, ou deux demi-grilles, ou quatre unités mononucléaires CuL ou une dissociation complète de la grille en ses éléments constitutifs que sont quatre ligands et quatre équivalents de sel de cuivre.

Tenant compte du fait que la grille au sein du cristal présente un comportement antiferromagnétique avec une constante de couplage proche de celle de la baguette, tout à fait en accord avec les calculs DFT, on peut s'interroger sur la présence dans la solution d'une espèce apportant une contribution ferromagnétique, que nous observons dans la gamme de concentration [2, 4, 6].10⁻³ M. On remarque que cette contribution ferromagnétique est en moyenne du même ordre de grandeur que le couplage mesuré pour les grilles ferromagnétiques (2 ~ 6 K). La structure cristalline suggère la présence d'une interaction spécifique avec une molécule de solvant qui induit une grille en forme de « pince » avec un angle d'environ 27° et des axes Jahn-Teller parallèles deux à deux. Compte tenu de l'apparente 'flexibilité' de cette grille, avec une tendance à la dissociation' nettement plus marquée que pour les autres complexes, on peut supposer qu'une structure moyenne 'grille carrée' est possible aux plus fortes concentrations en solution. Cette hypothèse n'a pu être complètement validée par la présence d'une éventuelle dissociation de la grille même à des concentrations élevées mais l'examen des spectres de RPE en bande Q à basse température ne permet pas d'écarter la coexistence d'une espèce tétranucléaire de haut spin avec une espèce dinucléaire de bas spin. Parallèlement, on note que la valeur du couplage antiferromagnétique proposé par les ajustements effectués pour les différentes solutions est assez différente de celle obtenue pour le cristal et la grille. L'hypothèse émise pour justifier l'existence statistique d'une 'grille carrée' dans les solutions de plus forte concentration tient à la flexibilité de ce ligand complexé. Cette propriété peut tout autant s'exprimer pour des espèces dinucléaires de singulet fondamental, ou des 'grilles rectangulaires'

IV. Conclusion

Le potentiel des architectures supramoléculaires ‘grilles’ fonctionnalisées pour l’élaboration de systèmes nanostructurés est certain. Cette utilisation nécessite la mise en solution avant toute manipulation telle que dépôt ou greffage. Nos études démontrent la nécessité d’études préalables de stabilité, lorsque des fonctionnalités magnétiques sont visées. Il doit en être d’ailleurs de même pour des propriétés impliquant des transferts électroniques. En effet, on a vu que dans certains cas, l’objet en solution n’est pas nécessairement celui qu’on a eu la chance de visualiser au sein d’un cristal. En particulier, un résultat central de nos études est que le comportement magnétique étudié par SQUID ne peut être corrélé à celui des objets véritablement visés, tels que nous les avons étudiés par RPE en solution ou au sein d’un cristal.

Partant de ce constat, la mise au point d’un protocole d’étude adapté à ce type d’assemblages supramoléculaires a permis l’obtention de manière systématique de baguettes dinucléaires et de grilles tétranucléaires d’une famille de ligands bishydrazone. Le contrôle direct de l’édifice obtenu se fait par modulation du rapport molaire Cu/L. L’étude des propriétés magnétiques de ces composés suggère également le contrôle de la nature du couplage entre les grilles ferromagnétiques et de leurs précurseurs dinucléaires antiferromagnétiques. On constate que, par le seul jeu de l’orientation relative des axes d’élongation Jahn-Teller, l’assemblage d’entités dinucléaires en couplage antiferromagnétique relativement élevé peut résulter en l’obtention de complexes supramoléculaires d’ordre plus élevé, des grilles, au sein desquelles le couplage résultant devient ferromagnétique faible, selon l’amusante équation :



On note que les couplages ferromagnétiques sont peu différents d’une grille à l’autre, avec une valeur moyenne de 2 K (à 0.5 K près), bien que la géométrie rigoureusement carrée n’est attestée que pour la grille Trz-H. Il en ressort que le paramètre clé n’est pas la distance entre les ions cuivre et la régularité du quadrilatère formé, mais bien l’orientation respective des axes d’élongation Jahn-Teller de chacun des centres cuivre⁴³. Des études antérieures portant sur des ligands centraux pyrimidine ont montré²⁹ que l’angle formé par un ion cuivre et les deux atomes d’azote la pyrimidine ont un effet drastique sur l’interaction d’échange, conséquence directe de la substitution par des groupements de type méthyle ou phényle dans cette étude. Nous observons également un changement radical du couplage en fonction de la substitution, mais cette substitution s’accompagne ici d’un changement radical de la géométrie de la grille.

V. Références bibliographiques

-
- ¹ G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 765-766 ; G. S. Hanan, U. S. Schubert, D. Volkmer, E. Rivière, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 169-182.
- ² D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1845-1857 ; D. M. Bassani, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 897-906.
- ³ M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3471-3481.
- ⁴ M. Barboiu, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5201-5206 ; M. Barboiu, G. Vaughan, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 763-769.
- ⁵ J.-L. Schmitt, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1598-1624.
- ⁶ G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baumand, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **99**, *5*, 1803-1808 ; M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *34*, 10257-10265 ; S. T. Onions, A. M. Frankin, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, C. J. Matthews, *Chem. Commun.* **2003**, 2864-2865 ; M. Ruben, J.-M. Lehn, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2003**, 1338-1339.
- ⁷ J. Ramirez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2007**, 237-239.
- ⁸ Thèse E. Leize, *Caractérisation d'édifices supramoléculaires par spectrométrie de masse avec ionisation électrospray*, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1994**.
- ⁹ Thèse H. Nierengarten, *Nouvelles approches pour l'étude de supramolécules synthétiques par spectrométrie de masse*, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, **2001**.
- ¹⁰ R. G. Cooks, A. L. Rockwood, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 93.
- ¹¹ A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2812-2815.
- ¹² E. B. Fleischer, M. B. Lawson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2772-2775 ; E. B. Fleischer, D. Jeter, R. Florian, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1042-1047.
- ¹³ D. S. Cati, J. Ribas, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1021-1030.
- ¹⁴ J. Ramírez, A.-M. Stadler, G. Rogez, M. Drillon, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2456-2463.
- ¹⁵ L. N. Dawe, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2008**, 3610-3618.
- ¹⁶ J. Klingele (Hausmann), A. I. Prihod'ko, G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2007**, 2003-2013.
- ¹⁷ Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2462-2466.
- ¹⁸ K. G. Strothkamp, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 852-853.
- ¹⁹ L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, *J. Magn. Res.* **1982**, *48*, 9-16.
- ²⁰ K. Mohanan, B. Murukan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2005**, *35*, 837-844.
- ²¹ B. Murukan, B. S. Kumari, K. Mohanan, *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 1607-1617.
- ²² L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 761-764.

-
- ²³ A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 700-703.
- ²⁴ G. Kolks, S. J. Lippard, J. V. Waszczak, H. R. Lilienthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 717-725.
- ²⁵ A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 398-400.
- ²⁶ P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, M. Lengen, C. Butzlaff, E. Bill, A. X. Trautwein, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 888-894.
- ²⁷ G. Christou, S. P. Perlepes, E. Libby, K. Folting, J. C. Huffman, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3657-3666.
- ²⁸ L. Gutiérrez, G. Alzuet, J. Borrás, A. Castiñeiras, A. Rodríguez-Forteza, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3089-3096.
- ²⁹ W. A. Gobeze, V. A. Milway, J. Olguín, G. N. L. Jameson, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9056-9065.
- ³⁰ M. Martínez-Grau, J. García-Lozano, R. Ballesteros, J.-V. Folgado, E. Escrivá, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 601-605.
- ³¹ W. Bietsch, A. Mirea, T. Kamleiter, M. Weiss, U. S. Schubert, C. H. Weidl, C. Eschbaumer, I. Ovchinnikov, N. Domracheva, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 1957-1968.
- ³² A. Bencini, D. Gatteschi, "EPR of Exchange Coupled Systems ". Springer Verlag, Berlin, **1990**.
- ³³ A. Bencini, A. C. Fabretti, C. Zanchini, P. Zannini, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1445-1449.
- ³⁴ Nicolas Onofrio, 'Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée. Application aux dimères de cuivre.', thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, soutenue le 23/09/2011, direction : Jean-Marie Mouesca.
- ³⁵ N. Onofrio, J.-M. Mouesca, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5577-5586.
- ³⁶ L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737-5743.
- ³⁷ In *Amsterdam Density Functional*; ADF2009.01 ed.; SCM, Ed.; Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, **2009**.
- ³⁸ S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- ³⁹ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- ⁴⁰ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- ⁴¹ B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612-5626.
- ⁴² P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884-4899.
- ⁴³ L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, T. L. Kelly, L. K. Thompson, D. O. Miller, L. Zhao, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2645-2659.

Chapitre III :

Etude de grilles analogues

Chapitre III : Etude de grilles analogues

L'influence des paramètres structuraux liés à la topologie du ligand impliqué dans l'auto-assemblage des unités binucléaires et tétranucléaires et leur influence sur la nature du couplage d'échange ont été relevés dans le chapitre bibliographique et dans le chapitre II. Notamment, les angles entre les métaux et le ligand central, tels que définis au chapitre 2 (§ III.1) jouent un rôle important puisqu'en fonction de leurs valeurs l'interaction d'échange peut varier fortement et passer d'antiferromagnétique à ferromagnétique. La nature de la liaison entre le métal et le ligand (σ ou π) ainsi que les distances intermétalliques sont aussi impliquées dans le type de couplage observé. Cependant, le paramètre clé retenu dans le chapitre II est l'orientation des axes de distorsion Jahn-Teller pour les grilles donnant lieu à un couplage ferromagnétique lorsque ces axes sont perpendiculaires. Nous avons entrepris l'étude d'édifices de même type, baguettes et grilles formés par auto-assemblage d'un ligand bishydrazone ayant pour unité centrale une pyrazine. L'objet de ce chapitre est d'étudier les propriétés magnétiques en solution et à l'état solide de ces nouveaux complexes avec un protocole opératoire identique à celui du chapitre II. Nous concluons ce chapitre par l'étude d'une grille formée à partir d'ions manganèse, car les exemples de grilles [2x2] de ce type sont assez rares.

I. Ligand pyrazine

Les ligands bishydrzones à base de pyrazine (figure 1) synthétisés par le Dr. M. Stadler ont été utilisés pour générer des complexes de cuivre de type baguettes et grilles sous forme cristalline et en solution. La géométrie du ligand pyrazine autorise seulement une complexation où la position de l'atome de cuivre(II) est alternée par rapport au ligand central. Cette disposition va induire des grilles que nous appellerons grilles « entrecroisées » où un même ligand va coordiner un ion métallique par-dessus le carré Cu_4 formé par les quatre ions cuivre et par-dessous. Cet assemblage est différent de celui des ligands triazine et pyrimidine, où il y a une alternance entre les ligands situés au-dessus du plan carré Cu_4 et ceux situés en-dessous de ce plan. La géométrie globale reste la même, à savoir une grille [2x2] carrée, mais les paramètres structuraux sont sensiblement différents, comme nous allons le voir dans cette partie.

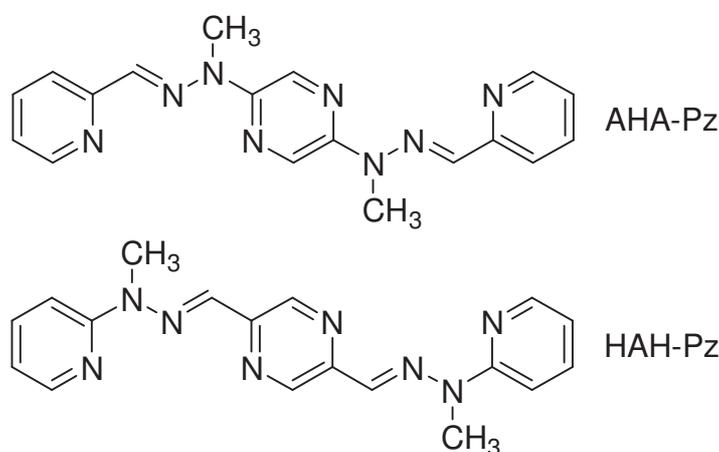


Figure 1 : Formule topologique des ligands AHA-Pz et HAH-Pz utilisés.

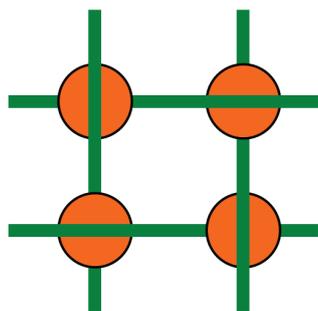


Figure 2 : Représentation d'une grille 'entrecroisée'.

Dans la figure 1, l'acronyme utilisé se réfère à l'enchaînement du motif aldéhyde-hydrazone (AHA) et hydrazone-aldéhyde (HAH). Nous allons voir si cette isomérisation a une influence sur les propriétés magnétiques des grilles formées, car le mode de coordination est a priori similaire.

Le protocole expérimental mis en place au chapitre II (§ I.3) est adopté, car d'une part il s'avère adéquat pour l'obtention et l'étude de ce type de composés, et d'autre part nous aurons une base commune afin de comparer les données expérimentales ainsi obtenues.

I.1. Baguette de AHA-Pz

I.1.1. Analyse structurale

Malgré de nombreux essais de cristallisation, aucun cristal n'a été obtenu pour cette baguette. Nous avons essayé avec différents non-solvants, en ajoutant différents contre-ions, mais aucune méthode n'a abouti à l'obtention de cristaux. Nous avons rencontré des difficultés similaires pour les baguettes de Trz-H et de Pym-Ph. Faute de structure résolue, ce sont la spectroscopie visible et la spectrométrie de masse qui permettront d'évaluer la stabilité en solution.

I.1.2. Etude des complexes en solution

I.1.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

L'acquisition des données est effectuée dans la même gamme de longueurs d'onde que dans le chapitre II. Toutefois, nous avons rencontré une difficulté supplémentaire lors de l'acquisition des spectres visible, car l'absorbance pour la baguette de AHA-Pz est bien moindre à 700 nm que les valeurs d'absorbance relevées pour les différentes baguettes de Pym&Trz. La présence des bandes d-d est avérée dans la gamme de concentration [10^{-3} ; 10^{-2}] M mais il est délicat d'attribuer avec précision la position exacte de la bande d'absorption principale située aux alentours de 700 nm. Les résultats sont présentés en figure 3.

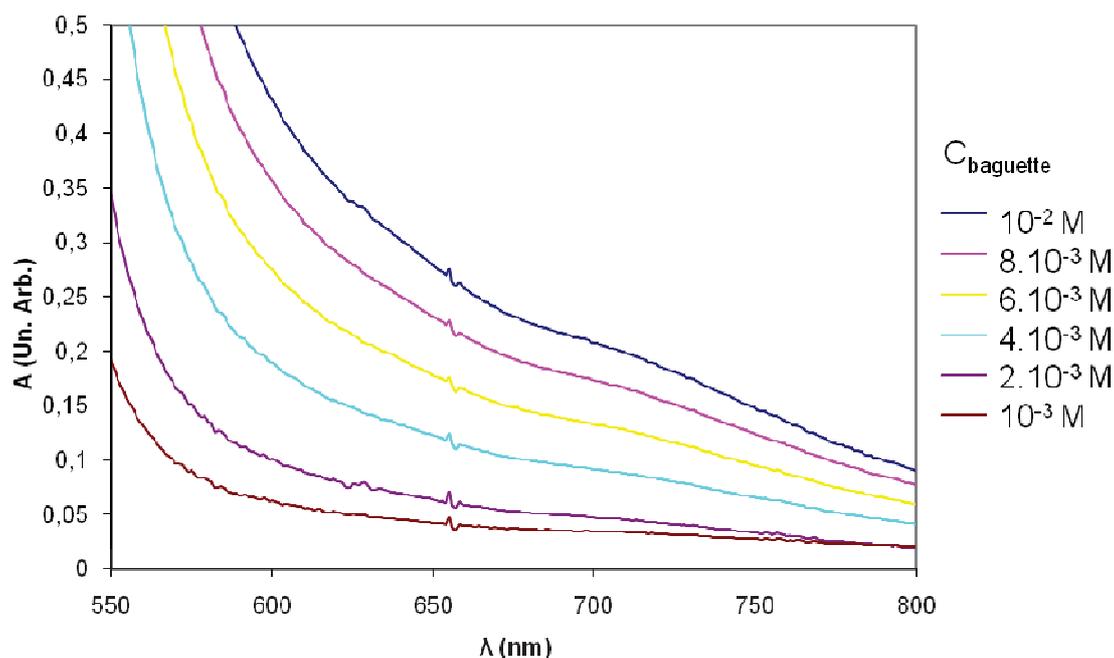


Figure 3 : Evolution des spectres UV-Visible de la baguette de AHA-Pz en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M.

On n'observe pas de déplacement significatif de la bande d-d pour les plus hautes concentrations. Néanmoins, en-dessous de $4 \cdot 10^{-3}$ M, il devient difficile de relever la position de la bande d-d. Dès lors, on peut supposer que la baguette de AHA-Pz est présente aux plus hautes concentrations et présente une stabilité relative correcte, qui va permettre son étude en solution. Les résultats de spectrométrie de masse vont permettre de garantir la présence de l'espèce en solution.

1.1.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

Les spectres de masse de cet échantillon ont été enregistrés à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M au lieu des 10^{-3} M utilisés pour les complexes à base de Pym et de Trz. La solution analysée en spectrométrie de masse devant être claire ou très légèrement colorée (facteur qualitatif établi pour garantir le bon fonctionnement du spectromètre) la coloration intense de l'échantillon doit être compensée par une dilution conséquente par rapport aux complexes précédemment étudiés. Les résultats sont présentés en figure 3 et tableau 1.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_2\mathbf{3a}](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_8\text{O}_9\text{S}_3$	920.878	920.881
$[\text{Cu}\mathbf{3a}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$	558.047	558.047

Tableau 1 : Données de la spectrométrie de masse de la baguette de AHA-Pz.

Le zoom effectué sur le pic à 920.86 Th révèle la présence d'un fragment Cu_2L correspondant à la baguette AHA-Pz. L'autre pic correspond à un fragment mononucléaire CuL , observé jusqu'à présent pour tous les échantillons analysés en spectrométrie de masse. Nous avons donc observé la présence de la baguette AHA-Pz à une concentration de 10^{-4} M, nous pouvons donc supposer que cette baguette est présente à des concentrations plus élevées mais nous ne savons pas en quelle quantité.

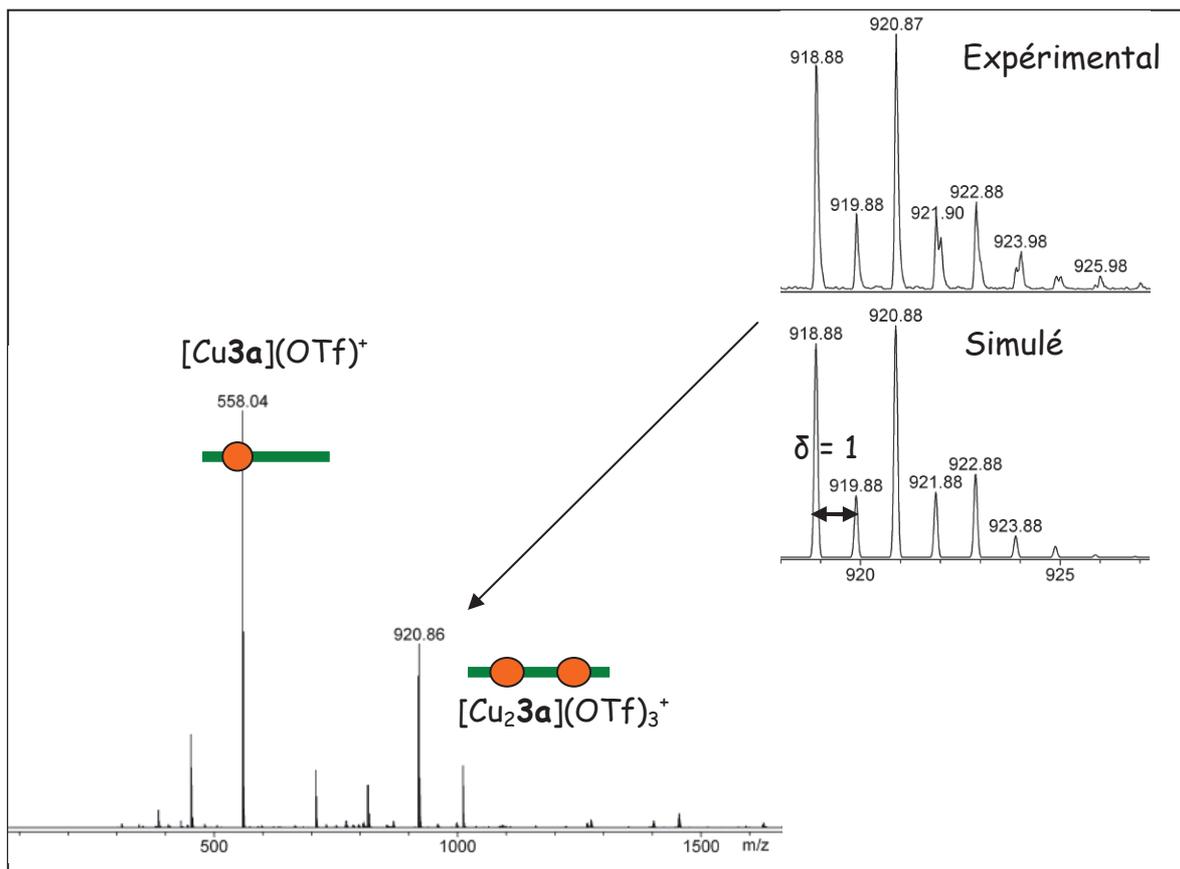


Figure 4 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de AHA-Pz et simulation du pic à 920.86 Th.

I.1.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X

I.1.3.a. Solutions gelées

Les résultats de spectrométrie de masse ont montré la présence de baguettes pour une concentration de l'ordre de 10^{-4} M et nous supposons que cette espèce est présente à des concentrations plus élevées. Nous avons alors réalisé des mesures RPE à trois concentrations différentes : $6 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$ M, afin d'étudier l'espèce qui nous intéresse et de nous assurer de sa stabilité dans cette gamme de concentration. Nous présentons sur la figure 5 le spectre RPE de la solution de concentration $6 \cdot 10^{-3}$ M enregistré à 4 K.

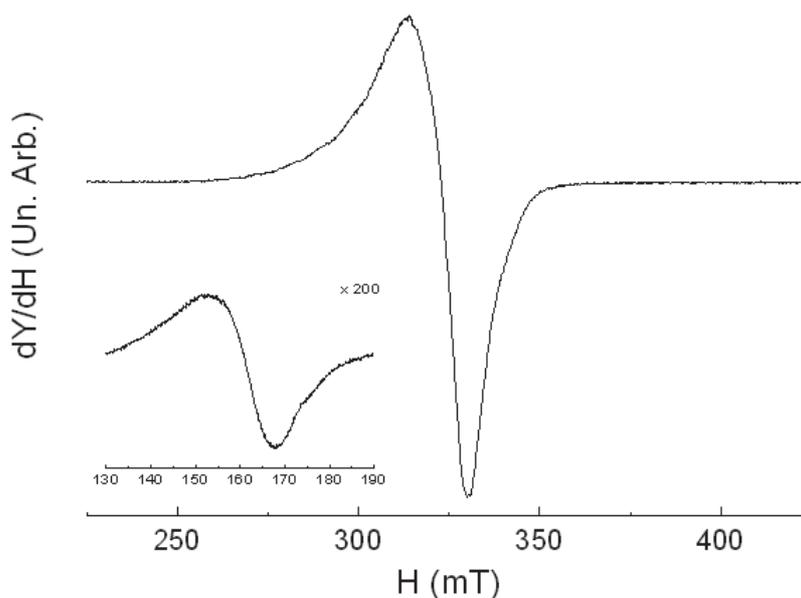


Figure 5 : Spectre de RPE (bande X) en solution gelée (6.10^{-3} M) à 4 K de la baguette de AHA-Pz dans l'acétonitrile et son signal à champ moitié.

Le signal composé d'une raie unique n'évolue pas en température dans la gamme étudiée, ce qui est différent en comparaison des autres baguettes étudiées jusqu'à présent. Le signal a une largeur de raie d'environ 160 G, sans structure résolue, centré autour de $g = 2.080$. Le spectre est semblable à celui observé pour les baguettes de Pym-H et Pym-Ph à des températures plus élevées (§ II.8.2.b), mais contrairement aux autres baguettes, on observe un signal à champ moitié ($H \approx 160$ mT) ce qui correspond à une transition 'interdite' $\Delta m_S = \pm 2$. La présence de ce signal conforte la présence d'une baguette dinucléaire, car elle signe une multiplicité de spin supérieure au doublet. Le facteur d'échelle entre les signaux à 3400 G et champ moitié est de 200. L'obtention de ce signal a nécessité de modifier les paramètres RPE comme la modulation d'amplitude, le gain du récepteur, le temps de conversion et la puissance micro-onde.

La figure 6 présente la dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE de la baguette de AHA-Pz par la température. Nous avons réalisé l'ajustement des résultats expérimentaux en utilisant les mêmes expressions que pour les autres baguettes, à savoir une loi de Bleaney Bowers corrigée d'une contribution de Curie. Le meilleur ajustement conduit à un état fondamental singulet avec $J_{AF}/k_B = -19 \pm 5$ K pour un pourcentage de l'ordre de 85 ± 5 % de spins $1/2$ isolés. Ces résultats indiquent la présence de deux cuivre(II) $S = 1/2$ non couplés ou d'espèces mononucléaire de cuivre(II) $S = 1/2$ majoritaire. Cependant, comme le signal à champ moitié atteste de l'existence dans la solution d'espèces $S > 1/2$, et qu'à basse température la signature d'une espèce $S = 1/2$ résiduelle est absente, nous en déduisons que le signal provient de la baguette de cuivre(II). Il aurait été très instructif de pouvoir suivre l'évolution du signal à champ moitié en fonction de la température, malheureusement ce signal devient très vite inexploitable de par sa très faible intensité malgré l'optimisation des différents paramètres RPE.

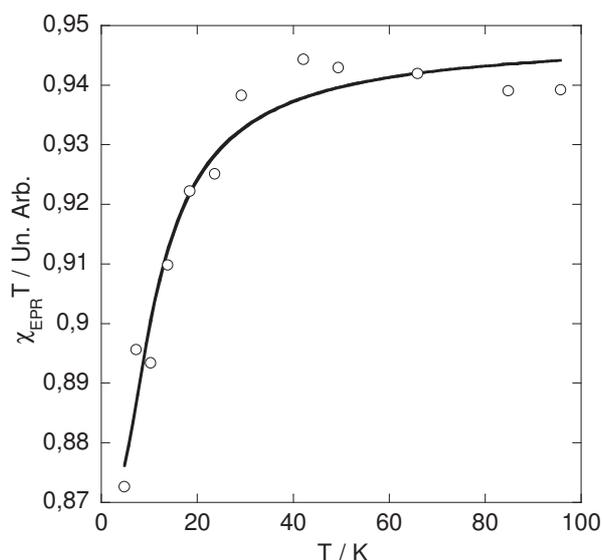


Figure 6 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de AHA-Pz dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3} M$. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Ces mesures ont été répétées plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats. En absence de mesures en bande Q, nous n'avons pas pu observer une éventuelle sous-structure de la raie centrale à $g = 2$ liée à un couplage dipôle-dipôle.

I.2. Baguette de HAH-Pz

I.2.1. Analyse structurale

L'isomère HAH du ligand pyrazine a permis l'obtention de cristaux de qualité cristallographique. La baguette de HAH-Pz-SbF₆ cristallise dans le groupe d'espace P₁ appartenant au système cristallin triclinique avec deux unités cationiques contenant deux ions cuivre(II) et huit ions SbF₆⁻ qui assurent la neutralité de l'entité. La première unité contient des atomes de cuivre(II) dans une sphère de coordination octaédrique distordue construite à partir de trois molécules d'acétonitrile, une pyridine, une pyrazine et une hydrazone. La deuxième unité contient aussi deux atomes de cuivre(II) mais dans un environnement de type pyramide à base carrée avec deux molécules d'acétonitrile, une pyridine, un pyrazine et une hydrazone. La géométrie de la baguette, obtenue par diffraction des RX, est présentée dans la figure 7 et les distances et les angles importants sont listés dans le tableau 2.

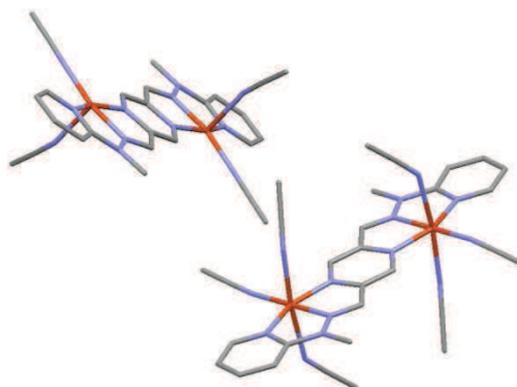


Figure 7 : Structure déterminée par diffraction des RX de la baguette de HAH-Pz-SbF₆. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

Distances (Å)	
	Cu1-Cu2 6.827(5)
	Cu1-N _{Py} 1.967(5)
	Cu1-N _{Hyz} 1.957(5)
	Cu1-N _{Pz} 2.049(5)
	Cu1-N _{ax} 1.953(5)
	Cu1-N _{éq} 2.491(5)
	Cu1-N _{éq} 2.350(5)
	Cu2-N _{Py} 1.987(5)
	Cu2-N _{Hyz} 1.957(5)
	Cu2-N _{Pz} 2.049(5)
	Cu2-N _{ax} 1.953(5)
	Cu2-N _{éq} 2.350(5)
	Cu2-N _{éq} 2.491(5)

Tableau 2 : Distances importantes pour la baguette de HAH-Pz-SbF₆.

La distance Cu-Cu est de 6.827 Å, ce qui est très nettement supérieur aux distances obtenues pour les baguettes de Trz-Ph (6.226 Å) et de Pym-H (5.945 Å). On s'attend donc à voir un changement assez important dans la valeur du couplage au sein de cette baguette. On distingue neuf grilles dans la maille cristalline sans interactions intermoléculaires proches (> 4.3 Å).

I.2.2. Etude des complexes en solution

I.2.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Contrairement aux résultats obtenus par spectroscopie visible pour la baguette de AHA-Pz, nous n'observons pas la présence de la bande d-d dans la gamme de concentration [10^{-3} ; 10^{-2}] M pour la baguette de HAH-Pz. Nous avons dilué davantage l'échantillon et avons enregistré plusieurs spectres dans le domaine du visible dans la gamme de concentration [$5 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-4}$] M. Dans cette gamme de travail, on constate que λ_{max} et ϵ ne varient pas en fonction de la concentration ($\lambda_{\text{max}} = 523$ nm). Ces résultats sont donnés en annexe V.1. Toutefois, nous n'avons aucune information quant à la stabilité de cette espèce aux concentrations d'étude. Nous allons donc nous référer aux résultats de la spectrométrie de masse pour déterminer si la baguette est présente ou non en solution aux concentrations d'étude.

I.2.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

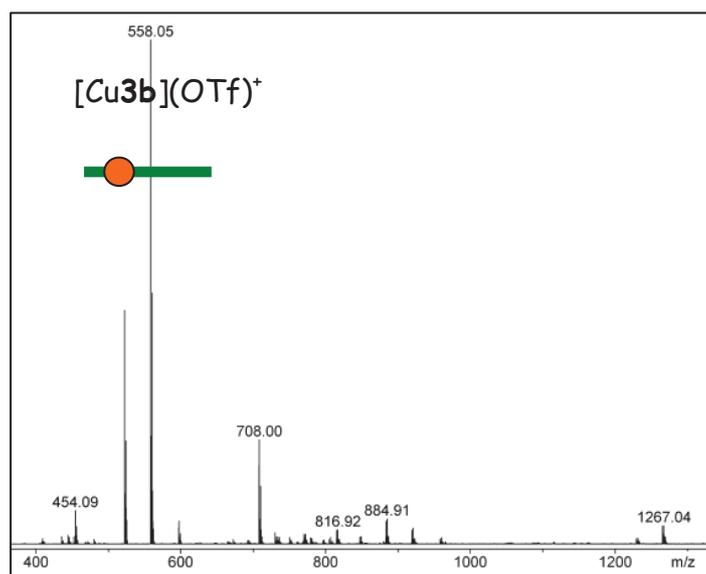


Figure 8 : Spectre de masse pour l'échantillon de la baguette de HAH-Pz-SbF₆.

Aucun pic correspondant à la baguette HAH-Pz n'est identifié sur le spectre de masse. On retrouve un fragment monomérique CuL, présent pour toutes les solutions, mais aucune trace de la baguette. Dès lors, nous en déduisons que la baguette ne s'est pas formée ou possède un domaine de stabilité très faible dans la gamme de concentration explorée.

I.2.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X

I.2.3.a. Cristal

Nous avons réalisé l'étude des propriétés magnétiques d'un cristal issu du batch de cristallisation dont la structure a été déterminée. Au-delà de 120 K le signal est trop peu intense pour en permettre l'acquisition. Le cristal n'a pas été lavé et a été laissé dans sa liqueur de cristallisation.

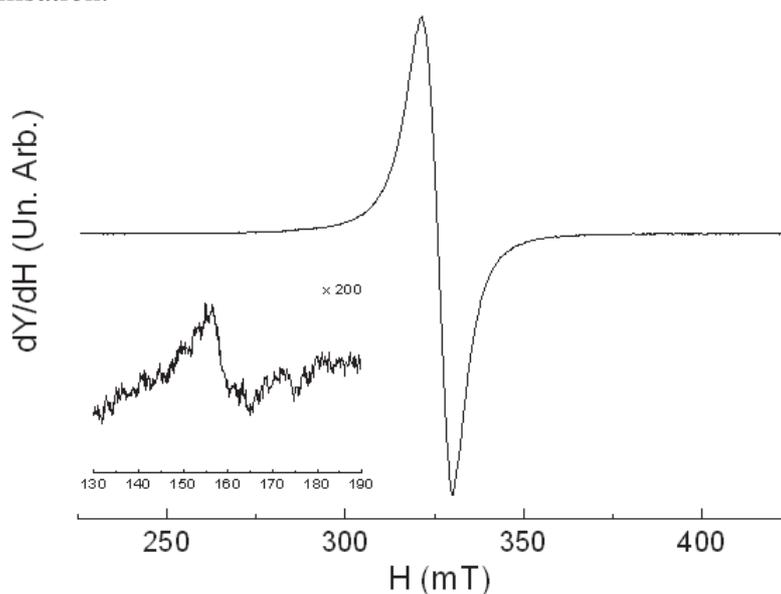


Figure 9 : Spectre de RPE (bande X) à 4 K d'un cristal de baguette de HAH-Pz et son signal à champ moitié.

Le spectre RPE présente une raie unique symétrique, sans sous-structure, centrée autour de $g = 2.059$ et son allure n'évolue pas dans la gamme de température étudiée. La largeur de raie qui est de 80 G ne varie pas non plus. On observe un signal à champ moitié pour ce cristal de baguette HAH-Pz, ce qui est attendu pour une espèce dinucléaire pour laquelle les spins électroniques des ions cuivre(II) sont couplés. Nous avons extrait la susceptibilité RPE et le produit $\chi T(T)$ est représenté en figure 10.

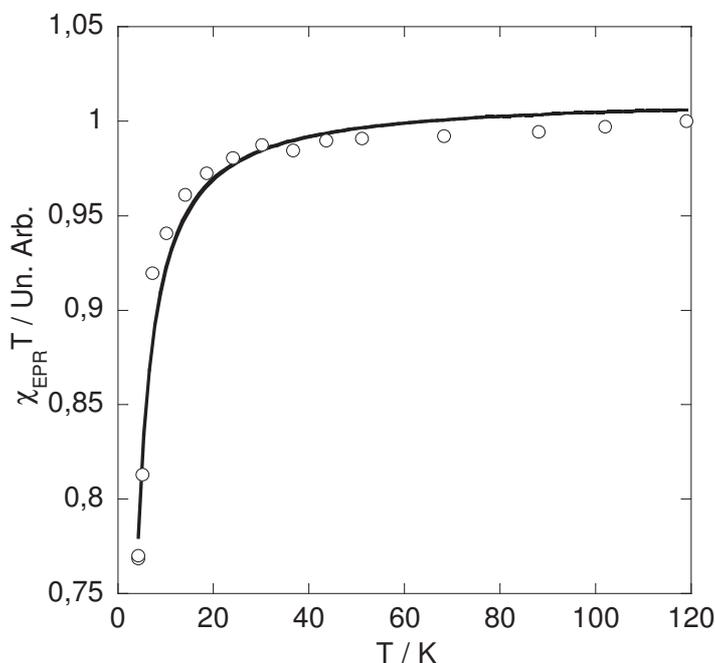


Figure 10 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour le cristal de baguette de HAH-Pz. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

L'ajustement des résultats expérimentaux donne un singulet fondamental avec $J_{AF}/k_B = - 3.4 \pm 0.4$ K et 40 % de spins $\frac{1}{2}$ isolés (queue de Curie). La proportion d'espèce paramagnétique est relativement importante en comparaison aux autres baguettes étudiées sous forme de cristaux. La cristallisation à l'aide du sel de cuivre seul n'a pas pu aboutir. Il a été nécessaire d'ajouter des contre-ions SbF_6^- pour que celle-ci ait lieu. Comme le cristal est immergé dans sa liqueur de cristallisation, cela pourrait expliquer la forte contribution des espèces paramagnétiques.

On constate que la valeur du couplage est nettement inférieure aux baguettes de Trz-Ph et Pym-H. Le faible couplage observé peut être attribué à une distance entre les deux atomes de cuivres(II) plus importante que dans le cas des baguettes étudiées au chapitre II. Tout comme la baguette précédente, en absence de mesures en bande Q, seule la raie à mi-champ signe la présence d'espèces dinucléaires.

1.2.3.b. Solutions gelées

Au vu des mesures de spectroscopie visible et de spectrométrie de masse, la présence de la baguette dinucléaire n'est pas démontrée de façon pertinente, mais nous avons vu au chapitre II que le facteur dilution était un facteur clé de la stabilité des auto-assemblages et les mesures de spectrométrie de masse ont été faites à des concentrations de plusieurs ordres de grandeur inférieures à notre concentration de travail en RPE. C'est pourquoi nous avons réalisé une mesure RPE en température sur un échantillon de concentration 6.10^{-3} M. Le spectre RPE enregistré à 4 K est donné sur la figure 11.

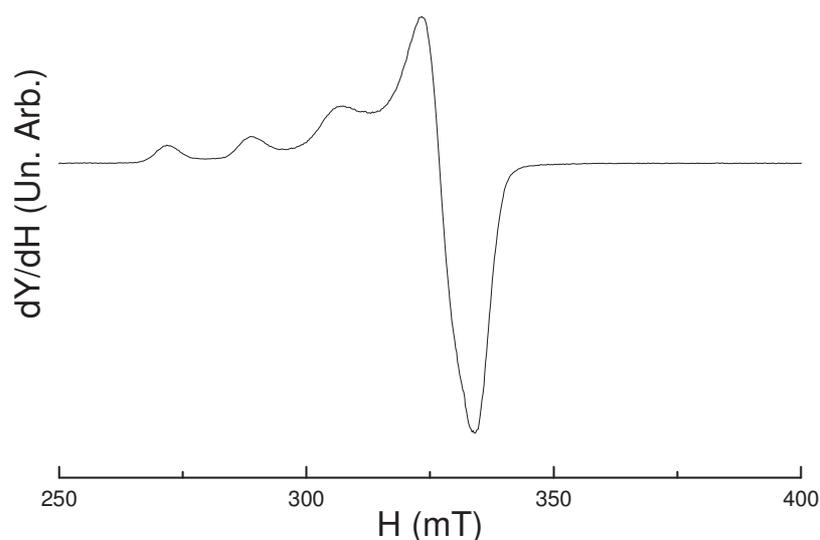


Figure 11 : Spectre de RPE (bande X) en solution gelée (6.10^{-3} M) à 4 K de la baguette de HAH-Pz dans l'acétonitrile.

Sur ce spectre RPE, on identifie la composante parallèle du couplage hyperfin du noyau de Cu(II) pour un complexe mononucléaire. Le signal est donc attribué à des ions Cu(II) isolés, qui sont les seuls fragments identifiés par spectrométrie de masse. Nous n'observons pas de couplage à champ moitié à cette concentration de travail. Le produit de la susceptibilité par la température, donné dans la figure 12, est caractéristique d'une loi de Curie. Par l'ensemble des techniques d'analyse, nous supposons que la baguette HAH-Pz en solution aux concentrations entre 10^{-4} et 6.10^{-3} M ne s'est très certainement pas formée. Par ailleurs, les spectres RPE enregistrés en bande X n'évoluent pas en température, ce qui conforte l'hypothèse que la baguette ne se forme pas en solution.

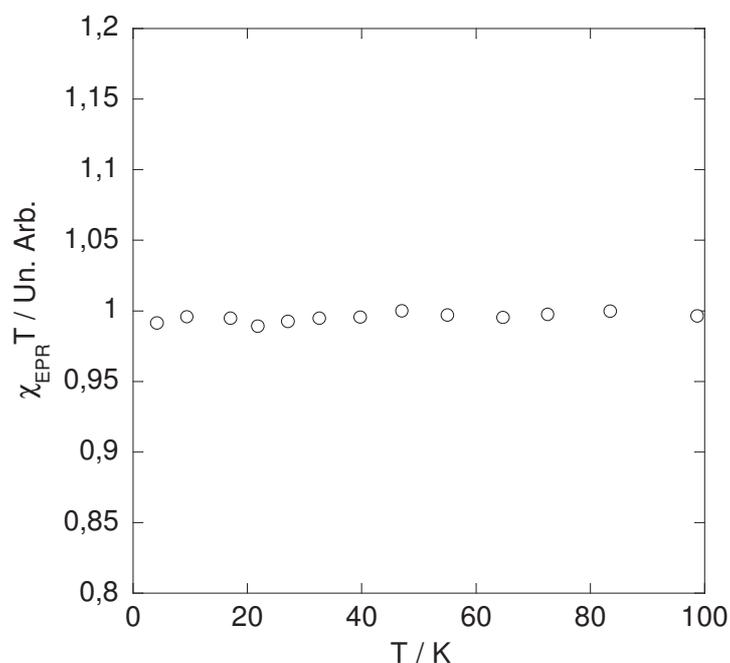


Figure 12 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la baguette de HAH-Pz à 6.10^{-3} M.

L'obtention de baguettes à partir des ligands pyrazine n'est pas aussi évidente et directe qu'avec leurs analogues Pym et Trz. En effet, nous rencontrons des limites instrumentales d'une part (domaines de concentration couverts par la spectroscopie visible et la spectrométrie de masse), et des limites expérimentales d'autre part, car ces deux baguettes présentent des stabilités radicalement différentes. L'étude de leurs propriétés magnétiques est donc limitée, car une proportion importante voire majoritaire du signal provient d'espèces paramagnétiques issues de la dissociation des entités en solution. Toutefois, nous avons recueilli une évidence incontestable de la formation des baguettes par l'observation du signal à champ moitié pour les solutions AHA-Pz et le cristal HAH-Pz. Le couplage obtenu pour la baguette AHA-Pz en solution est comparable aux autres baguettes ($J_{AF}/k_B = -19 \pm 5$ K), mais nous n'avons pas d'informations structurales. Le couplage du cristal HAH-Pz est lui bien inférieur ($J_{AF}/k_B = -3.4 \pm 0.4$ K) à celui observé sur les autres baguettes. Cette différence peut-être reliée, en premier lieu, à l'augmentation de la distance Cu-Cu dans ce type de systèmes dinucléaires.

I.3. Grille de AHA-Pz

I.3.1. Analyse structurale des grilles entrecroisées

Dans les grilles entrecroisées, les ligands bis-tridentates sont arrangés parallèlement deux à deux de chaque côté du cœur central formé par les quatre atomes de cuivre(II). Les ligands parallèles sont situés de part et d'autre du plan moyen formé par les quatre ions Cu(II) avec une architecture en croix due à la topologie de la pyrazine centrale du ligand. L'angle dièdre γ ($N_{py}Cu-CuN_{py}$) mesure cette distorsion. Les paramètres cristallographiques pertinents des quatre grilles de pyrazine, à savoir les angles et distances particuliers, sont donnés dans les tableaux 3 et 4. Les paramètres de maille sont donnés dans l'annexe III.

I.3.1.a. Grille de AHA-Pz-OTf-PF₆

Il nous a été impossible d'obtenir des cristaux de la grille AHA-Pz en présence des contre-ions triflates uniquement. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs essais en ajoutant des contre-ions différents. Nous avons pu obtenir une structure par ajout d'hexafluorophosphate d'ammonium en quantité stœchiométrique des ions triflates et du sel de cuivre. La grille de AHA-Pz-OTf-PF₆ cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/c}$ appartenant au système cristallin monoclinique.

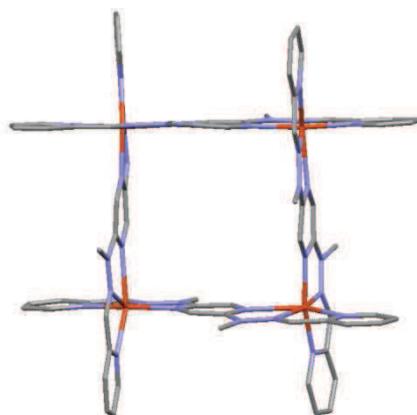


Figure 13 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de AHA-Pz-OTf-PF₆. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

Grilles	<i>i-j</i>	d(Cu-N _{py})		d(Cu-N _{cent})		d(Cu-N _{hyz})	
		<i>i</i> → <i>j</i>	<i>j</i> → <i>i</i>	<i>i</i> → <i>j</i>	<i>j</i> → <i>i</i>	<i>i</i> → <i>j</i>	<i>j</i> → <i>i</i>
AHA-Pz-OTf-PF ₆	1-2	2.010(4)	2.189(4)	2.026(4)	2.411(4)	1.956(4)	2.118(4)
	2-3	1.997(4)	2.212(4)	2.020(4)	2.414(4)	1.950(4)	2.079(4)
	3-4	2.010(4)	2.189(4)	2.026(4)	2.411(4)	1.956(4)	2.118(4)
	4-1	1.997(4)	2.212(4)	2.020(4)	2.414(4)	1.950(4)	2.079(4)
HAH-Pz-PF ₆	1-2	2.084(3)	1.991(3)	2.554(3)	2.027(3)	2.196(3)	1.977(3)
	2-3	2.099(3)	1.983(3)	2.521(3)	2.007(3)	2.173(3)	1.975(3)
	3-4	2.098(3)	1.984(3)	2.529(3)	2.029(3)	2.199(3)	1.974(3)
	4-1	2.110(3)	1.991(3)	2.548(3)	2.012(3)	2.159(3)	1.973(3)
HAH-Pz-SbF ₆	1-2	2.033(11)	2.026(10)	2.210(12)	2.239(14)	2.039(13)	1.998(16)
	2-3	2.032(12)	2.022(10)	2.314(15)	2.314(15)	2.113(17)	2.113(17)
	3-4	2.028(12)	2.033(11)	2.239(14)	2.210(12)	1.998(16)	2.039(13)
	4-1	2.030(12)	2.030(12)	2.244(10)	2.244(10)	2.087(12)	2.087(12)
HAH-Pz-OTf	1-2	2.023(4)	2.000(4)	2.098(4)	2.023(4)	1.974(5)	1.962(5)
	2-3	2.049(4)	2.757(5)*	2.660(4)	3.116(5)	2.218(4)	2.313(4)
	3-4	1.985(4)	2.033(5)	-	2.112(4)	1.955(4)	1.962(4)
	4-1	2.122(6)	2.090(6)	2.340(5)	2.342(5)	2.045(5)	2.088(5)

*Le cuivre est relié à un atome d'oxygène de l'ion triflate.

Tableau 3 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) des grilles entrecroisées.

Grilles	<i>i-j</i>	d(Cu _{<i>i</i>} -Cu _{<i>j</i>})	α _{<i>i</i>→<i>j</i>}	α _{<i>j</i>→<i>i</i>}	φ _{<i>i</i>→<i>j</i>}	γ _{<i>i</i>→<i>j</i>}
AHA-Pz-OTf - PF ₆	1-2	7.142(9)	115.0(4)	116.3(4)	55.9	90.0(3)
	2-3	7.145(8)	116.3(4)	116.0(4)	58.3	89.9(3)
	3-4	7.142(9)	116.1(5)	116.3(3)	55.9	90.0(3)
	4-1	7.145(8)	115.3(4)	116.0(4)	58.3	89.9(3)
HAH-Pz-PF ₆	1-2	7.309(7)	116.1(3)	113.9(3)	63.4	90.4(1)
	2-3	7.255(5)	115.9(3)	113.6(3)	65.1	89.7(1)
	3-4	7.299(7)	115.8(3)	114.3(3)	64.0	90.4(1)
	4-1	7.269(5)	115.8(3)	114.3(3)	64.9	89.5(1)
HAH-Pz-SbF ₆	1-2	7.178(4)	113.9(16)	114.4(10)	60.3	90.5(4)
	2-3	7.312(6)	119.9(13)	119.9(13)	66.2	89.5(5)
	3-4	7.178(4)	114.9(10)	113.9(16)	64.9	89.5(5)
	4-1	7.247(4)	115.6(10)	115.6(10)	66.2	90.5(4)
HAH-Pz-OTf	1-2	6.850(9)	114.4(4)	113.5(5)	89.1	89.1(1)
	2-3	8.394(5)	114.9(4)	116.8(5)	33.2	81.9(1)
	3-4	6.890(9)	113.7(4)	115.7(5)	99.5	96.3(1)
	4-1	7.412(2)	113.8(5)	115.9(6)	33.9	89.9(1)

Tableau 4 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) des grilles entrecroisées.

La grille AHA-Pz présente une géométrie parfaitement carrée avec des distances Cu-Cu égales et des angles égaux autour des atomes de cuivre. Un point intéressant est que la grille contient à la fois des ions triflates et des ions PF₆⁻ et cristallise avec deux inclusions de part et d'autre de la grille de PF₆⁻ avec des contacts de l'ordre de 3 Å. La neutralité de la grille est assurée par les contre-ions OTf⁻ et PF₆⁻. Les distances Cu-Cu au sein de cette grille sont sensiblement plus grandes que dans les grilles de Trz et Pym, avec une différence allant de 0.6 à 0.71 Å, soit une augmentation de l'ordre de 10 %. C'est une conséquence directe de l'unité pyrazine centrale et de la topologie du ligand. Toutefois, on constate pour cette grille la présence d'axes d'élongation Cu-N pour les quatre ions métalliques et ces quatre axes d'élongation sont perpendiculaires entre eux. Ceci a été observé pour trois des grilles discutées dans le chapitre précédent avec pour conséquence un couplage ferromagnétique au

sein de ces grilles. Nous nous attendons donc à observer un couplage ferromagnétique pour cette grille. L'empilement moléculaire de la maille cristalline est constitué de six unités indépendantes sans interactions intermoléculaires entre-elles. Les ions triflates et PF_6^- ainsi que les molécules de solvant occupent les espaces libres entre les grilles cationiques.

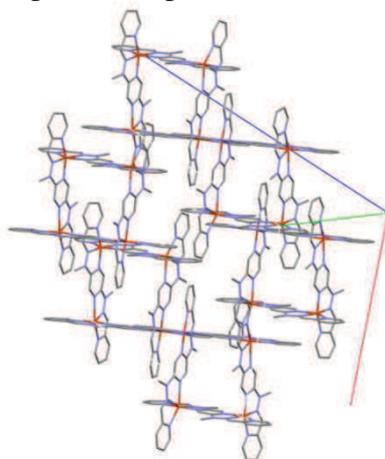


Figure 14 : Structure de la maille cristalline de la grille de AHA-Pz-OTf-PF₆.

I.3.2. Etude des complexes en solution

Les solutions ont été réalisées uniquement à partir de contre-ions triflates, contrairement au cristal où il a été nécessaire d'ajouter des ions PF_6^- . L'échantillon en solution sera donc noté AHA-Pz.

I.3.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Comme dans le cas de la baguette de AHA-Pz, les valeurs d'absorbance obtenues dans la gamme de concentration [10^{-3} ; 10^{-2}] M sont très faibles, ce qui rend l'attribution de la bande d'absorption principale délicate. On relève toutefois la présence d'une bande d'absorption située entre 700 et 750 nm, correspondant à la bande d-d. A nouveau, à de plus faibles concentrations, il n'est plus possible de suivre l'évolution de cette bande d'absorption. Les spectres enregistrés sont présentés dans la figure 15.

Dans cette gamme de concentration, l'allure des spectres ne change pas et la longueur d'onde de la bande d'absorption principale et le coefficient d'extinction molaire ne subissent pas de variation importante. Nous pouvons déduire que l'espèce majoritaire en présence est stable dans cette gamme de concentration. La spectrométrie de masse va permettre de déterminer la présence de la grille ou non.

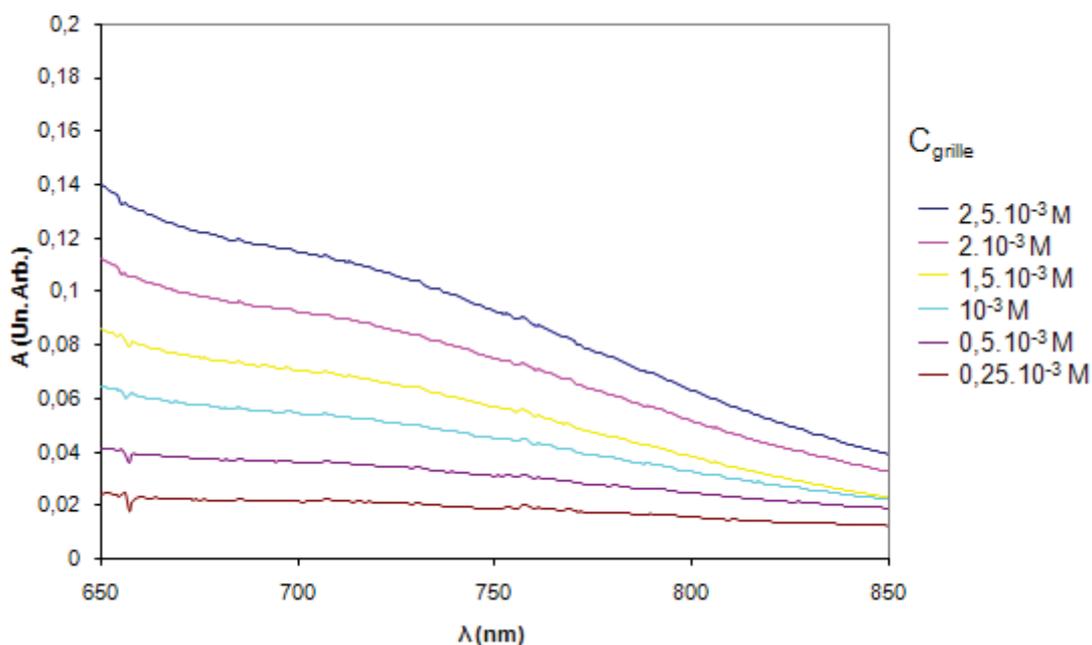


Figure 15 : Evolution des spectres UV-Visible de la grille de AHA-Pz en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M dans l'acétonitrile.

I.3.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

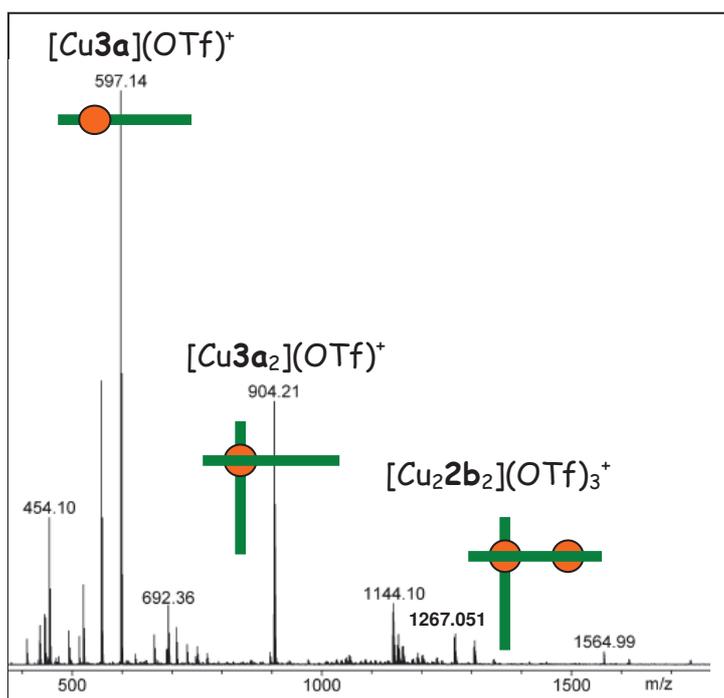


Figure 16 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de AHA-Pz et simulation du pic à 1269.04 Th.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_2\mathbf{3a}_2](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{F}_3\text{N}_{16}\text{O}_9\text{S}_3$	1267.044	1267.051
$[\text{Cu}\mathbf{3a}_2](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{CuF}_3\text{N}_{16}\text{O}_3\text{S}$	904.212	904.223
$[\text{Cu}\mathbf{3a}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$	558.047	558.051

Tableau 5 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de AHA-Pz.

Aucun fragment correspondant à la grille AHA-Pz n'est identifié en spectrométrie de masse. Cet échantillon contient un fragment de demi-grille $[\text{Cu}_2\mathbf{3a}_2](\text{OTf})_3^+$, un fragment de type « coin » $[\text{Cu}\mathbf{3a}_2](\text{OTf})^+$ et une espèce monomérique $[\text{Cu}\mathbf{3a}](\text{OTf})^+$ qui est présente dans tous nos échantillons. Il y a donc deux hypothèses : la grille ne s'est pas formée en solution ou son domaine de stabilité est faible et à cette concentration l'espèce de type grille s'est dissociée.

I.3.3. Mesure des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X

I.3.3.a. Cristal

Les mesures en température ont été faites sur des cristaux de grille AHA-Pz-OTf-PF₆ dont la structure a été déterminée. Les cristaux ont été laissés dans la liqueur de cristallisation afin d'en préserver la structure et d'éviter au maximum de les manipuler. Le spectre enregistré à 4 K est présenté en figure 17.

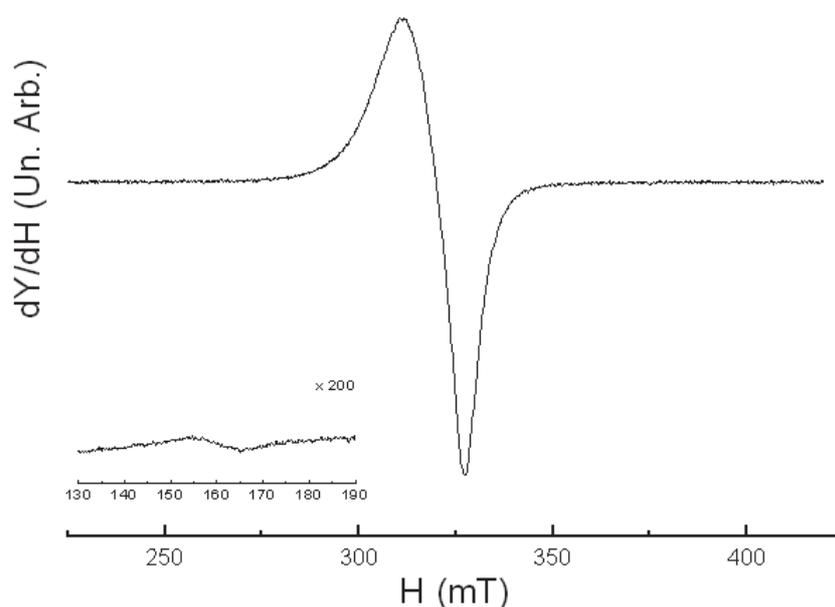


Figure 17 : Spectre de RPE (bande X) à 4 K d'un cristal de grille de AHA-Pz-OTf-PF₆ et son signal à champ moitié.

Le signal est constitué d'une raie unique asymétrique centrée autour de $g_{\text{iso}} = 2.062$, avec une largeur de raie de 80 G. On note l'absence de signature d'espèces $S=1/2$ et il n'y a aucune évolution du signal en fonction de la température. La présence d'un signal à champ moitié est relevée à basse température, ce qui est attendu pour une grille tétranucléaire ou, du moins, pour toute espèce de spin $S > 1/2$. Nous avons extrait de ces spectres la susceptibilité RPE et le produit par la température χT est donné en figure 18.

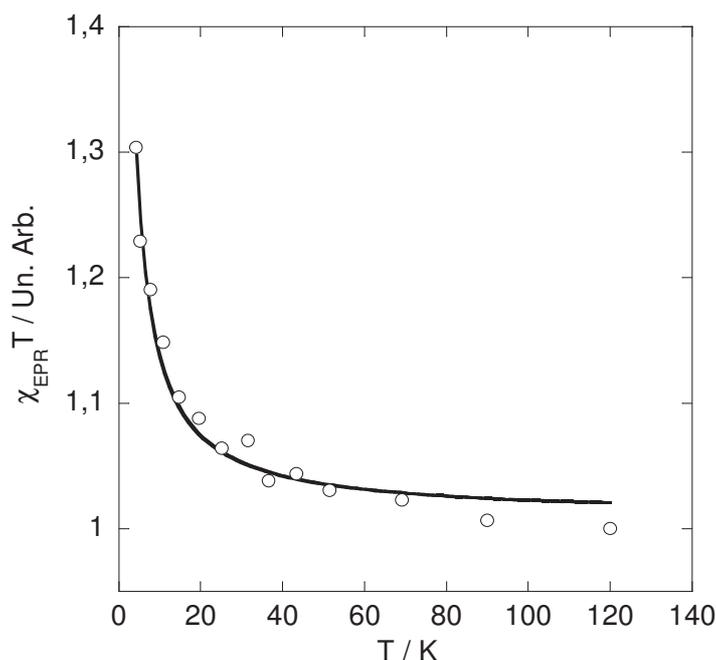


Figure 18 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour le cristal de grille AHA-Pz-OTf-PF₆. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

L'ajustement des résultats expérimentaux avec le modèle de grille [2x2] carrée donne un quintuplet fondamental avec $J_F = 2.6 \pm 0.3$ K. Le comportement magnétique est bien celui attendu, c'est-à-dire un couplage ferromagnétique.

1.3.3.b. Solutions gelées

Les analyses en spectroscopie UV-vis et MS sur la solution n'ont pas permis de conclure sur la présence de la grille en solution. Néanmoins, ces mesures ont été faites à des concentrations inférieures à notre concentration de travail en RPE. Nous avons fait des mesures en température dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3}$ M. Le spectre de la grille à 6.10^{-3} M enregistré à 4 K est présenté dans la figure 19. La largeur de raie est de 160 G autour de $g = 2.098$. L'allure du spectre RPE en solution est similaire au spectre enregistré pour le cristal.

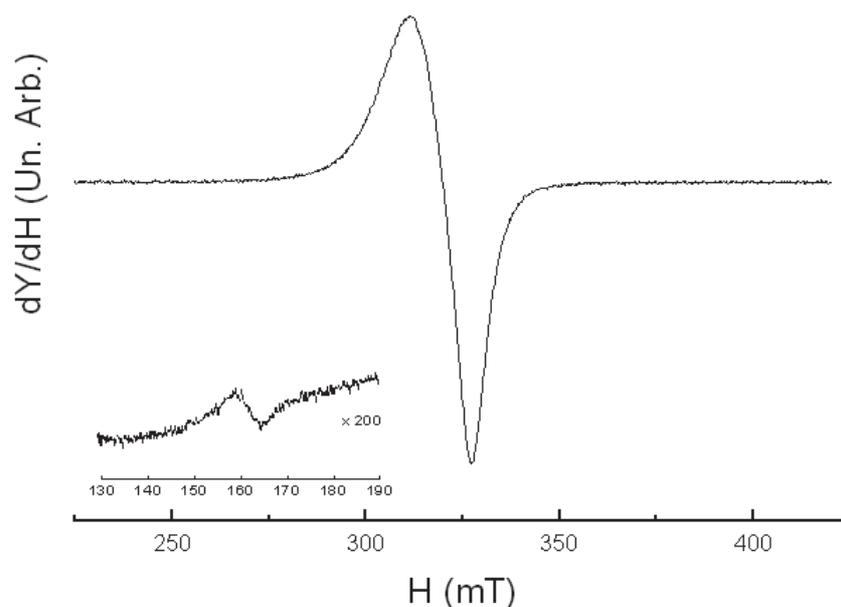


Figure 19 : Spectre de RPE (bande X) en solution gelée (6.10^{-3} M) à 4 K de la grille de AHA-Pz dans l'acétonitrile.

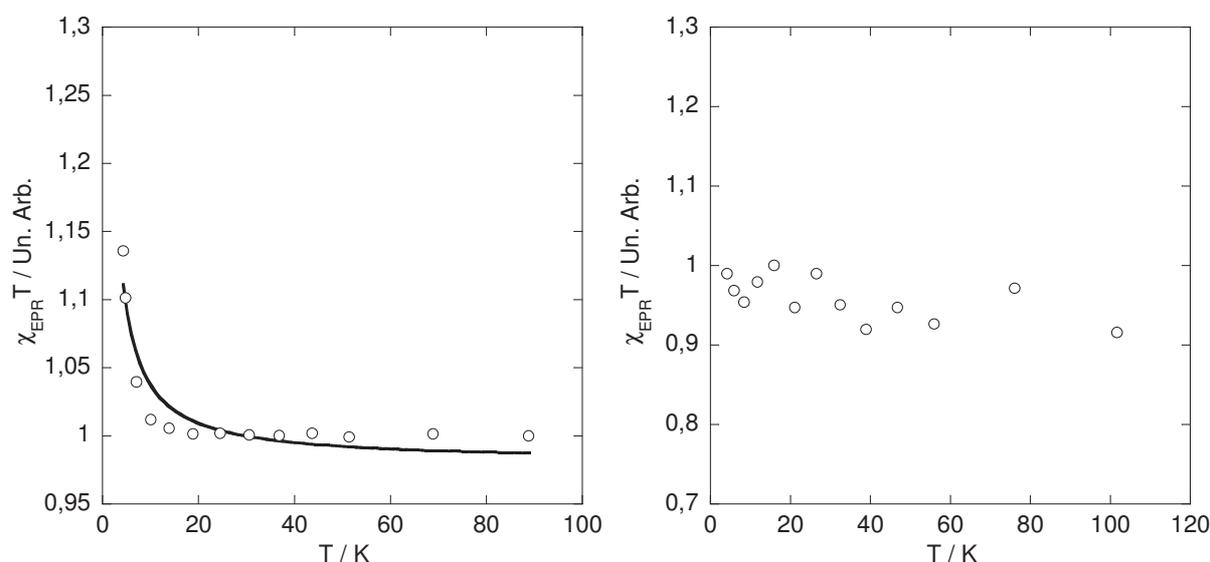


Figure 20 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de AHA-Pz à 6.10^{-3} M (gauche) et à 2 et 4.10^{-3} M (droite). Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Au vu des analyses sur les solutions, une différence de comportement est observée liée probablement à une dissociation de la grille à partir de 4.10^{-3} M. Ces résultats ne sont pas surprenants et corroborent ceux de la spectrométrie de masse où aucun fragment de grille n'a été détecté. Cependant, nous avons un comportement ferromagnétique à une concentration 6.10^{-3} M et un signal RPE identique à celui du cristal avec un couplage d'échange faible ferromagnétique, $J_F/k_B = 1.1 \pm 0.3$ K. Cette valeur est du même ordre que celle obtenue sur le cristal. Comme le signal RPE à champ moitié atteste de la présence d'une entité $S > 1/2$ et que nous obtenons un accord entre les résultats en solution et sur le cristal on peut supposer qu'il s'agit bien la grille en solution à 6.10^{-3} M.

I.4. Grilles de HAH-Pz

I.4.1. Analyse structurale

Par analogie avec la grille de AHA-Pz, nous avons réalisé différents essais de cristallisation avec le ligand HAH-Pz. Par ajout de contre-ions différents, nous avons obtenu différentes structures pour cette grille. Mais dans ce cas, nous sommes parvenus à substituer en intégralité les ions triflates par les contre-ions PF_6^- et SbF_6^- . Les grilles HAH-Pz-OTf⁻ (ions triflates uniquement) et HAH-Pz- PF_6^- cristallisent dans le groupe d'espace $P_{21/c}$; et la grille HAH-Pz- SbF_6^- cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/c}$. Ces trois groupes d'espace appartiennent au système cristallin monoclinique. La neutralité de charge est assurée par la présence de huit ions PF_6^- et SbF_6^- , respectivement. Les valeurs des distances et des angles les plus pertinents sont données aux tableaux 3 et 4.

I.4.1.a. Grille HAH-Pz- PF_6^-

Les ligands bis-tridentates sont arrangés parallèlement deux à deux de chaque côté du cœur central Cu_4 carré de manière à former une grille croisée. L'angle dièdre γ a une valeur moyenne proche de 65° qui est supérieure à la grille AHA-Pz-Tf- PF_6^- . La géométrie autour des atomes de Cu(II) imposée par la structure du ligand bis-tridentate est octaédrique avec des déformations non symétriques. Une des distances du métal relié aux azotes des pyrazines et hydrazones est plus longue, respectivement 2.53 \AA et 2.18 \AA en moyenne par rapport aux autres distances cuivre azote ($\sim 2.0 \text{ \AA}$). Ces deux élongations ne sont pas symétriques et ne forment pas un axe d'élongation comme dans le cas des grilles décrites au précédent chapitre. Les angles des sites de complexation N-Cu-N du ligand bis-tridentate sont de 75° environ entre l'azote de la pyridine et de l'hydrazone adjacente et sont de l'ordre de 100° entre l'azote central et celui de l'hydrazone et éloignent de ceux d'un octaèdre idéal.

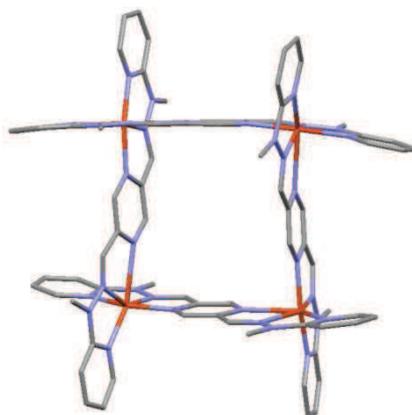


Figure 21 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de HAH-Pz- PF_6^- . Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

La maille cristalline (figure 22) est constituée de quatre unités grille avec des interactions faibles de type π -stacking entre deux pyridines extérieures situées à 3.85 \AA .

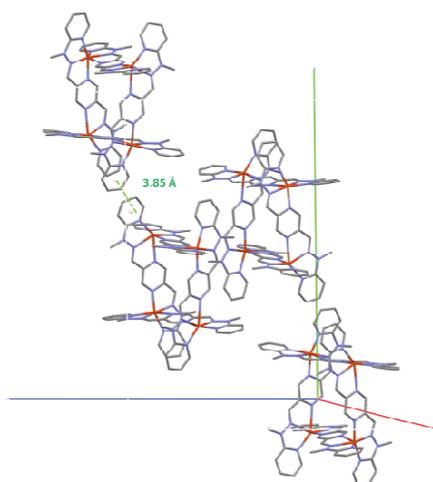


Figure 22 : Structure de la maille cristalline de la grille de HAH-Pz-PF₆.

I.4.1.b. Grille HAH-Pz-SbF₆

La grille AHA-Pz présente une géométrie presque carré avec des distances et des angles proches de ceux de la grille HAH-Pz-PF₆. On ne note aucune inclusion de contre-ions à l'intérieur de la grille. L'environnement de l'atome de cuivre(II) est octaédrique distordu avec des distances cuivre(II) azotes différentes de celles de la grille HAH-Pz-PF₆. Ces différences structurales peuvent être attribuées à la géométrie des contre-ions utilisés. En effet, les ions SbF₆⁻ et PF₆⁻ sont globalement sphériques, avec un rayon atomique plus important pour l'antimonate (145 pm vs. 100 pm). La présence d'ions PF₆⁻ de part et d'autre de la grille modifie probablement la sphère de coordination du cuivre(II) et les distances cuivre(II) azote.

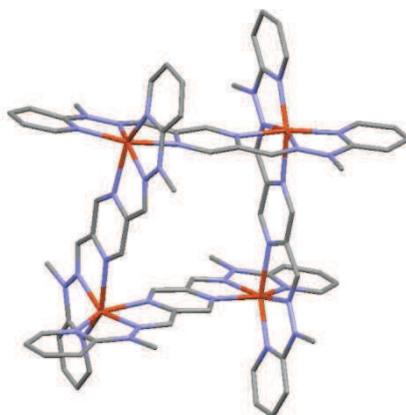


Figure 23 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de HAH-Pz-SbF₆. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

L'empilement moléculaire de la maille cristallographique est constitué six grilles sans interactions intermoléculaires.

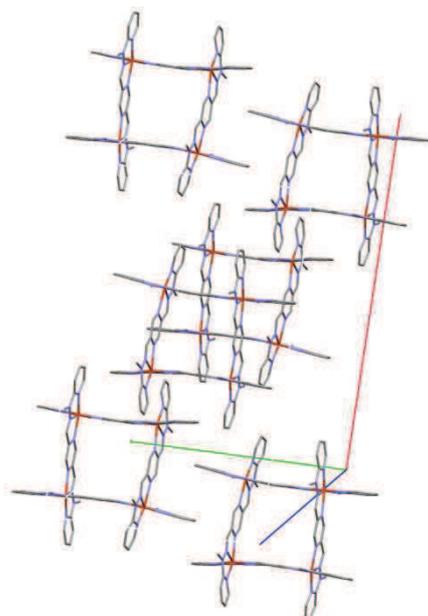


Figure 24 : Structure de la maille cristalline de la grille de HAH-Pz-SbF₆.

1.4.1.c. Grille HAH-Pz-OTf

La grille HAH-Pz-OTf présente une structure davantage trapézoïdale que carrée, avec des distance 'courtes' Cu-Cu de l'ordre 6.850 Å, une distance de 7.412 Å et la dernière de plus de 8.4 Å. En conséquence les angles divergent aussi fortement de plus ou moins 10° d'un carré. On note aussi des angles dièdres γ très différents des structures précédentes (30° et ~ 90°). L'élongation de la distance Cu-Cu (8.4 Å) provient de la sphère de coordination d'un des atomes de cuivre(II) qui est relié à cinq azotes des deux ligands bis-tridentates. La coordinence du cuivre(II) est complétée par un oxygène d'un ion triflate. La formation de la grille complète est limitée par les ions triflates globalement plus volumineux que les ions PF₆⁻ et SbF₆⁻ ce qui recoupe les résultats de la grille AHA-Pz-OTf-PF₆.

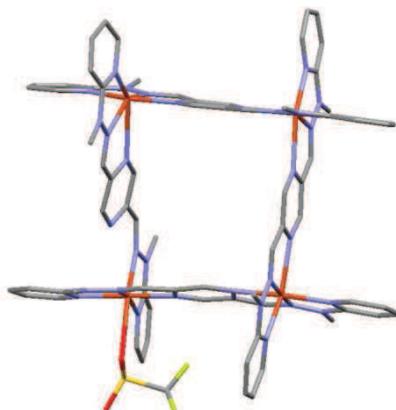


Figure 25 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de HAH-Pz-OTf. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

Dans la maille cristalline, on observe la présence de quatre grilles cationiques parallèles entourées de contre-ions et de molécules de solvant (figure 26). La distance entre les grilles induit des interactions intermoléculaires à des distances de 3.60 Å.

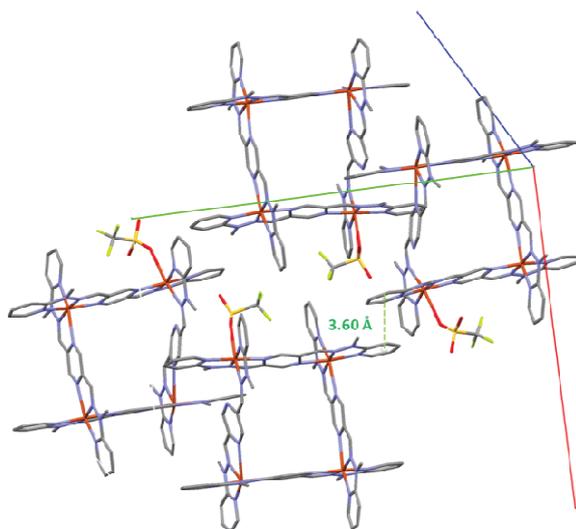


Figure 26 : Structure de la maille cristalline de la grille HAH-Pz-OTf.

I.4.1.d. Comparaison des grilles AHA et HAH

La position du groupement méthyle sur le ligand bis-tridentate joue un rôle structural important. En effet, il conditionne la valeur de l'angle dièdre γ qui passe de 57° pour la grille AHA à 65° en moyenne pour les grilles HAH. Cet écart implique un arrangement autour de la sphère de coordination différent pour les deux types de grille. On observe des axes d'élongations symétriques pour la grille AHA perpendiculaires alors que ces élongations ne sont pas symétriques dans la sphère de coordination des grilles HAH.

I.4.2. Etude des complexes en solution

I.4.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Comme pour la baguette de HAH-Pz, nous n'observons pas la présence de la bande d-d dans la gamme de concentration $[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M pour la grille de HAH-Pz. Les données enregistrées dans le domaine du visible pour la grille HAH-Pz-OTf dans la gamme $[5 \cdot 10^{-5} ; 5 \cdot 10^{-4}]$ M sont dans l'annexe V.2. Dans cette gamme de travail, λ_{\max} et ε ne varient pas en fonction de la concentration ($\lambda_{\max} = 479$ nm). Toutefois, nous n'avons aucune information quant à la stabilité de cette espèce aux concentrations d'étude. C'est donc la spectrométrie de masse qui va déterminer la présence ou non de la grille en solution.

I.4.2.2. Résultats de spectrométrie de masse

Le zoom est effectué sur le pic à 1267.07 Th. La déconvolution du pic révèle la présence d'une grille et d'une demi-grille. Le pic majoritaire correspond au fragment monomérique. Les données sont résumées dans le tableau 6.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Cu}_4\mathbf{3b}_4](\text{OTf})_6^{2+}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{F}_{18}\text{N}_{32}\text{O}_{18}\text{S}_6$	1267.045	1267.07
$[\text{Cu}_2\mathbf{3b}_2](\text{OTf})_3^+$	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{F}_9\text{N}_{16}\text{O}_9\text{S}_3$	1267.044	1267.07
$[\text{Cu}\mathbf{3b}](\text{OTf})^+$	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{CuF}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}$	558.05	558.05

Tableau 6 : Données de la spectrométrie de masse de la grille HAH-Pz-OTf.

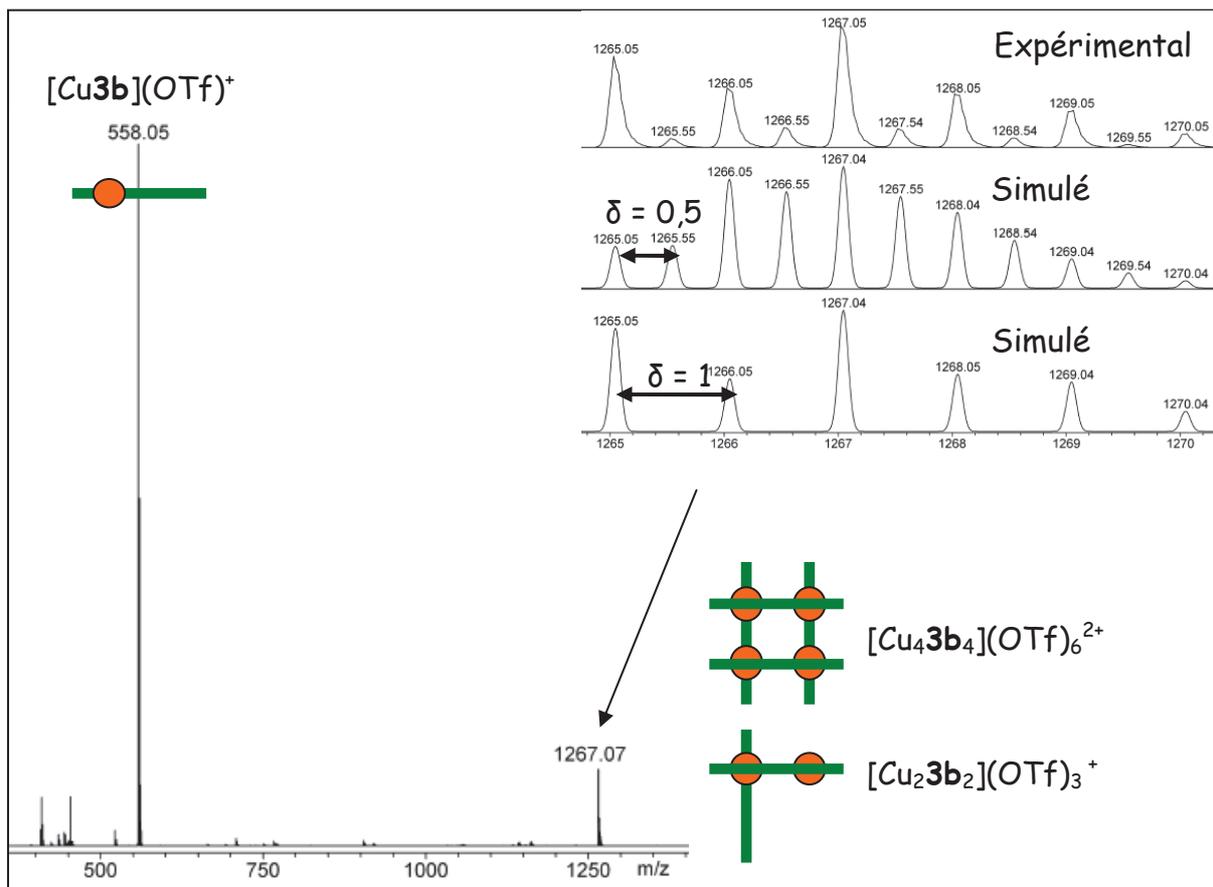


Figure 27 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de HAH-Pz-OTf et simulation du pic à 1267.07 Th.

On n'obtient pas d'échantillon où seule la grille est en présence mais un fragment de grille est identifié, ce qui n'était pas le cas pour la grille AHA-Pz. Nous avons donc la preuve que la formation de la grille de HAH-Pz a lieu en solution et que cette grille est toujours présente à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M. Nous considérons donc que la grille est aussi présente à des concentrations plus élevées, typiquement de 2 à 6.10^{-3} M.

I.4.3. Mesures des propriétés magnétiques par spectroscopie RPE en bande X

I.4.3.a. Cristal

Nous avons réalisé des mesures en fonction de la température pour chacun des trois échantillons cristallins dont la structure a été déterminée par diffraction des RX. Les spectres de HAH-Pz-OTf et HAH-Pz-PF₆⁻ et HAH-Pz-SbF₆⁻ enregistrés à 4 K apparaissent superposés dans la figure 28. Nous observons une raie unique symétrique centrée autour de valeurs de $g = 2.0$ que nous avons reportées dans le tableau 7.

Grille	g	Largeur de raie (G)
HAH-Pz-OTf	2.095	180
HAH-Pz-PF ₆ ⁻	2.119	130
HAH-Pz- SbF ₆ ⁻	2.105	130

Tableau 7 : Paramètres RPE déduits des spectres sous forme cristalline à 4 K.

L'allure des spectres n'évolue pas en fonction de la température. La seule différence entre les spectres des différents cristaux réside dans la largeur de raie, qui est d'environ 180 G pour OTf et de 130 G pour les deux autres grilles. A cela près, les spectres sont identiques. Un signal à champ moitié est observé pour les trois complexes, ce qui est cohérent avec la structure tétranucléaire d'une grille mais qui peut tout aussi bien provenir d'une demi-grille.

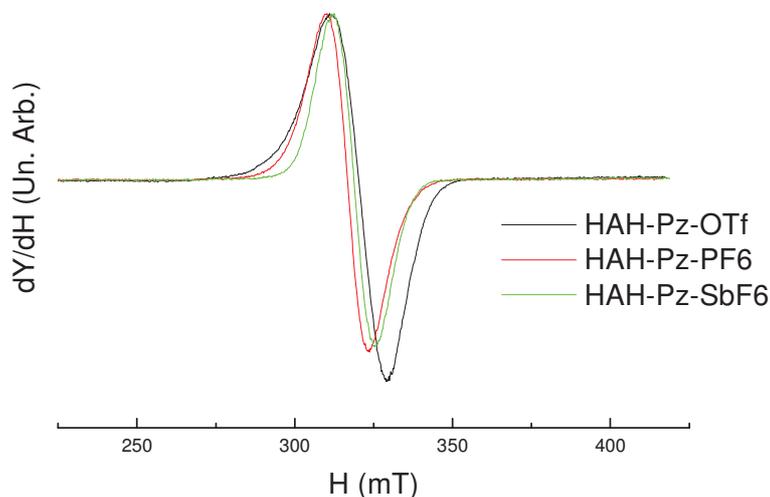


Figure 28 : Spectre de RPE (bande X) à 4 K des différents cristaux HAH-Pz-OTf, HAH-Pz-PF₆⁻ et HAH-Pz-SbF₆⁻.

Nous avons extrait des spectres RPE la susceptibilité et les courbes $\chi T(T)$ des trois cristaux sont représentées dans la figure suivante.

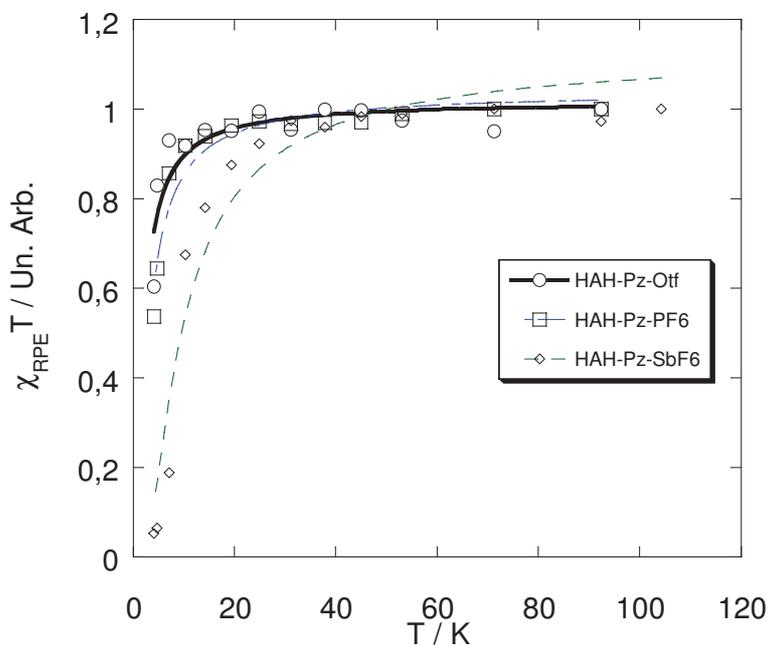


Figure 29 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour les cristaux de grille HAH-Pz-OTf, HAH-Pz-PF₆⁻, et HAH-Pz-SbF₆⁻. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Dans les trois cas, on observe un couplage antiferromagnétique unique au sein des grilles, donc un singulet fondamental. L'ajustement est fait à partir du modèle de grille carrée et une constante de Curie est ajoutée pour rendre compte de la présence d'entités mononucléaires. Les valeurs de couplage sont données dans le tableau 8.

	HAH-Pz-OTf ⁻	HAH-Pz-PF ₆ ⁻	HAH-Pz-SbF ₆ ⁻
Structure et d _{Cu-Cu} (Å)	Grille déformée 6.870 ; 7.412 et 8.394	Grille carrée 7.283	Grille carrée 7.229
J _{AF} /k _B (K) et impuretés S = 1/2	- 4.0 ± 0.6 40 % de S = 1/2	- 4.9 ± 0.4 30 % de S = 1/2	- 12.6 ± 1.3 10 % de S = 1/2

Tableau 8 : Valeurs de couplage obtenues pour les cristaux de grille HAH-Pz avec les trois contre-ions différents.

Nous n'avons tenté de modéliser le comportement magnétique de la grille trapézoïdale avec trois valeurs différentes de J car nous n'avons pas assez de points expérimentaux pour pouvoir y apporter crédit. Nous avons préféré prendre une valeur moyenne de J pour l'ensemble des quatre liaisons Cu-Cu dont deux sont identiques.

Comme pour la baguette HAH-Pz, les cristaux de pyrazine présentent des constantes de Curie relativement élevées par rapport aux analogues Trz et Pym.

Nous remarquons que la nature du contre-ion n'influence pas l'état fondamental des grilles HAH-Pz qui est un singulet fondamental. D'après les analyses RX, ces grilles ont une structure où les quatre atomes de cuivre(II) forment un carré presque parfait sauf dans le cas de l'ion triflate. En absence d'axes d'élongation symétriques sur le quadrilatère, on perd très certainement l'orthogonalité des orbitales magnétiques pour aboutir à un couplage antiferromagnétique. Ainsi, l'isomérisation de ligand permet d'obtenir des grilles aux structures sensiblement identiques (hormis la grille avec les triflates uniquement) mais qui présentent des propriétés magnétiques opposées.

La force du couplage est plus faible que pour les composés Trz et Pym, conséquence de la longueur de liaison significativement plus grande. En outre, on observe une différence entre les grilles HAH-Pz-PF₆⁻ et HAH-Pz-SbF₆⁻ avec une très légère diminution de la distance Cu-Cu (0.054 Å, soit moins d'1%) mais une constante de couplage plus de deux fois plus importante. Une petite variation d'angle agissant sur le recouvrement orbitalaire permettrait d'expliquer de façon plus satisfaisante la différence entre les constantes de couplage que la seule considération entre les distances Cu-Cu.

1.4.3.b. Solutions gelées

La présence de la grille de HAH-Pz ayant été déterminée par les analyses des solutions, nous avons réalisé des mesures en température dans la gamme de concentration usuelle. Nous présentons le spectre enregistré à 4 K.

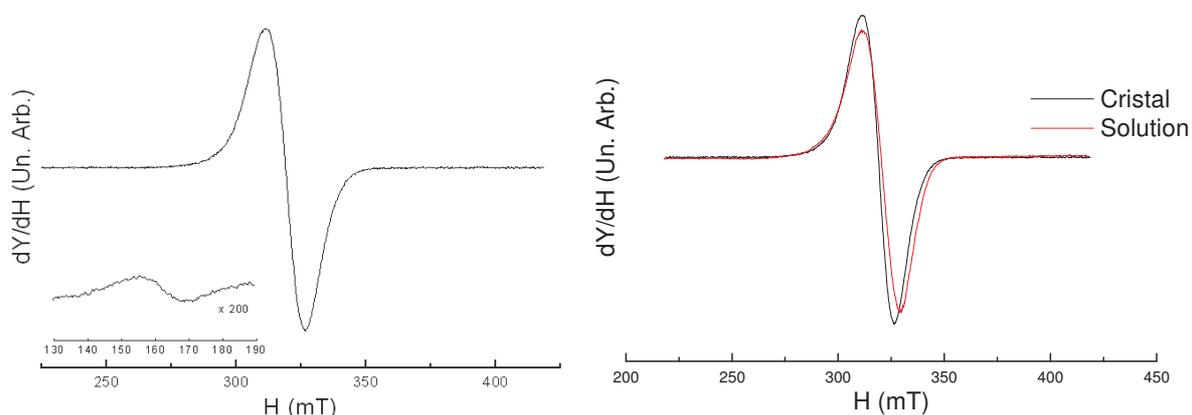


Figure 30 : Spectre de RPE (bande X) en solution gelée (6.10^{-3} M) à 4 K de la grille de HAH-Pz-OTf dans l'acétonitrile (à gauche) et superposition des spectres RPE enregistrés sur le cristal et la solution à 4 K (à droite).

Contrairement à la baguette AHA-Pz ou a fortiori aux baguettes de Trz et de Pym, le spectre enregistré à 4 K n'est pas caractéristique d'espèces cuivriques de spin $1/2$. On observe une raie unique et symétrique, de 150 G de largeur, centrée autour de $g = 2.103$. On observe également un signal à champ moitié pour cet échantillon, preuve de la présence d'une espèce de spin $S > 1/2$.

Le même comportement est observé pour la dépendance en température du produit de la susceptibilité des solutions de grille HAH-Pz-OTf (figure 31).

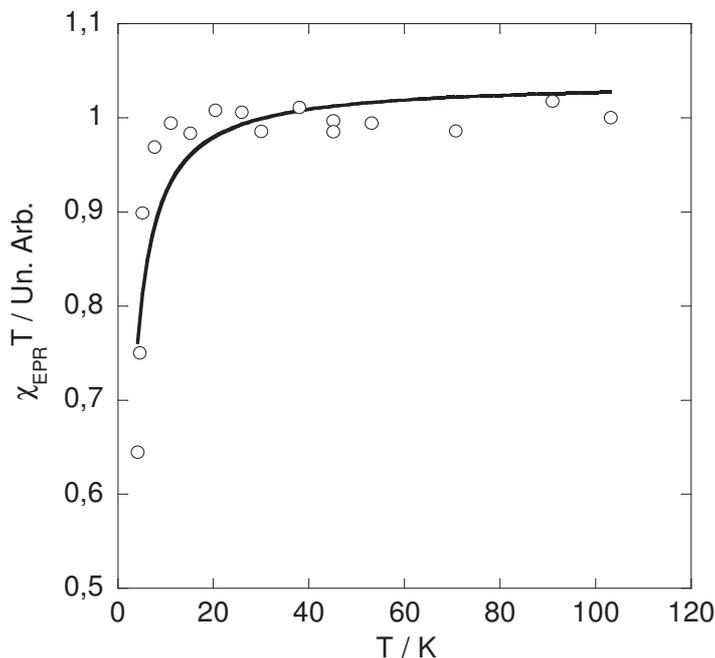


Figure 31 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de HAH-Pz-OTf dans la gamme de concentration $[2, 4, 6].10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

On déduit de l'ajustement des résultats expérimentaux un singulet fondamental avec $J_{AF}/k_B = -2.6 \pm 0.3$ K et 50 % de spins $1/2$. On obtient un bon accord entre les couplages observés pour le cristal et pour les solutions. Le fait d'avoir une contribution paramagnétique importante (voire dans certains cas majoritaire) semble être récurrent avec ces composés de pyrazine.

Cela traduit une différence de stabilité notable entre ces composés et ceux réalisés dans les mêmes conditions avec des analogues de Trz et de Pym. Le tableau suivant récapitule les valeurs de couplage obtenues pour les différentes grilles étudiées.

	Géométrie et distances Cu-Cu (Å)	Couplage magnétique sur le cristal (K)	Couplage magnétique en solution (K)
Grille AHA-Pz	Grille carrée 7.143	$J_F/k_B = + 2.6 \pm 0.3$	$J_F/k_B = + 1.1 \pm 0.3$ K pour une seule concentration
Grille HAH-Pz-OTf	Grille déformée 6.870 ; 7.412 et 8.394	$J_{AF}/k_B = - 4.0 \pm 0.6$	$J_{AF}/k_B = - 2.6 \pm 0.3$
Grille HAH-Pz-PF ₆ ⁻	7.283	$J_{AF}/k_B = - 4.9 \pm 0.4$	---
Grille HAH-Pz-SbF ₆ ⁻	7.229	$J_{AF}/k_B = - 12.6 \pm 1.3$	---

Tableau 9 : Récapitulatif des comportements magnétiques observés pour les grilles AHA et HAH-Pz.

En conclusion, il est tout d'abord important de noter que la stabilité de ces complexes en solution se révèle plus faible que dans le cas des ligands de Trz et de Pym. Dans le cas de la grille AHA-Pz aucune trace de la grille n'a été détectée lors des analyses des solutions. Par ailleurs, dans le cas où l'espèce voulue est présente, son domaine de stabilité est très limité en concentration et une dilution par 2 ou 3 est suffisante pour faire disparaître la grille de la solution.

Le ligand AHA-Pz présente des caractéristiques identiques aux grilles Trz et Pym à savoir un cœur [Cu₄] carré et des axes d'élongation Jahn-Teller orthogonaux ce qui conduit à une constante de couplage ferromagnétique. Son isomère HAH présente lui aussi les mêmes caractéristiques structurales mais la formation de grilles avec ce ligand, dans les mêmes conditions, conduit à un couplage antiferromagnétique entre les ions cuivre. La constante de couplage est faible en comparaison à la grille de Pym-H (à 10⁻³ M) mais le passage d'un couplage ferromagnétique à un couplage antiferromagnétique par simple isomérisation de ligand est remarquable.

L'étude menée sur les cristaux obtenus à partir de contre-ions différents n'a pas permis de dégager une tendance globale, si ce n'est que les contre-ions sphériques conduisent à des constantes de couplage plus importantes.

En définitive, ces deux ligands de la famille bishydrazone présentent des propriétés magnétiques et structurales intéressantes mais leur formation s'avère plus délicate et leur stabilité est relativement faible, entraînant la présence massive d'impuretés paramagnétiques au sein des solutions.

II. Grille de manganèse

II.1. Les molécules aimant et les grilles à base de manganèse dans la littérature

Les molécules aimant (single-molecule magnets : SMMs) sont potentiellement très intéressantes dans le domaine des matériaux magnétiques moléculaires, car ce sont des candidats intéressants pour un nanomagnétisme moléculaire. De tels nano-aimants moléculaires sont des composés où de nombreux ions métalliques sont reliés par des ligands organiques pour former des clusters moléculaires magnétiques réguliers et bien définis. Un certain nombre de conditions est requis pour pouvoir espérer bénéficier du comportement d'aimant observé sous la température de blocage. Outre un état fondamental de spin élevé S , il est nécessaire que la molécule présente une anisotropie axiale ($D < 0$) très forte, afin que la barrière d'énergie entre les deux orientations de l'aimantation $\Delta = |D| S^2$, soit suffisamment élevée pour préserver, pendant des temps très longs, l'aimantation rémanente du système. Dans le cas de la molécule $Mn_{12}\text{-ac}^1$ qui est un complexe dodécanucléaire à valence mixte de Mn(III/IV), l'anisotropie axiale est due notamment au fait que tous les axes d'anisotropie locale des ions Mn(III), axes d'élongations Jahn-Teller^{2,3,4}, sont parallèles et parallèles à l'axe de la molécule ; $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$. Le spin de l'état fondamental $S = 10$ résulte de l'alignement des moments des huit ions Mn(III) périphériques ($S = 2$) de manière antiparallèle aux moments des quatre Mn(IV) ($S = 3/2$) centraux.

Par ailleurs, on peut observer le retournement de l'aimantation par effet tunnel quantique à travers la barrière d'anisotropie comme il a été observé pour des clusters antiferromagnétiques de Mn_{12} ¹ ou encore Mn_{18} ⁵ et Mn_{22} .⁶ Il a été montré que quand l'anisotropie traduite par l'éclatement en champ nul (ZFS) augmentait comparativement à l'échange, ou quand il existait des termes d'anisotropie transverse, au second ou quatrième ordre, le mélange des multiplets de spin devenait significatif et jouait un rôle crucial dans la dynamique quantique de systèmes de spins couplés, notamment en termes d'effet tunnel.

Les grilles supramoléculaires sont par construction des matrices régulières contenant des ions métalliques. Cette possibilité d'agencer de manière ordonnée les ions dans une matrice fait de ces composés polynucléaires des candidats de choix. Toutefois, les exemples de grilles de manganèse sont relativement rares dans la littérature⁷⁻¹⁷ et portent essentiellement sur des grilles [3x3]. Ces grilles ont principalement été étudiées par SQUID, par magnétométrie à couple de force (torque) ou par diffusion inélastique des neutrons (INS)¹⁶, néanmoins une étude par RPE haute résolution à 1,4 K et à haute fréquence (62 GHz) a été réalisée sur une grille antiferromagnétique de Mn-[3x3] et démontre expérimentalement le mélange des multiplets de spin¹⁷.

Les premiers exemples de grilles [3x3] avec des ions magnétiques datent des années 2000.^{7,8} Zhao et al. ont employé un ligand 2POAP (figure 32), qui est un ligand heptadentate tritopique avec comme unité centrale 2,6 pyridine bishydrazone. Ce ligand est capable de lier trois ions métalliques.

L'utilisation de ce ligand a permis la génération de complexes nonanucléaires carrés M_9L_6 , où les ions métalliques sont pontés entre eux par des groupements alcoolates. La distance entre deux manganèses est très faible dans ces composés : 3.93 Å en moyenne. Un couplage intramoléculaire antiferromagnétique est observé dans le cas du manganèse.

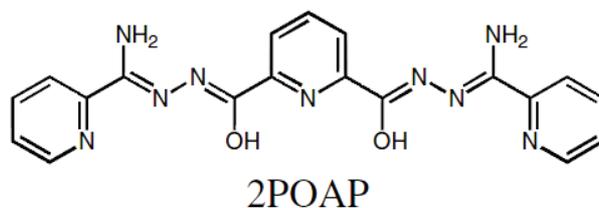
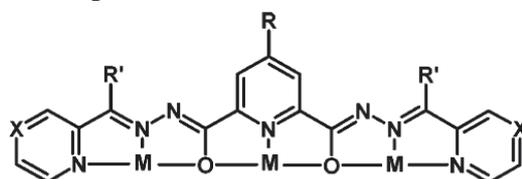


Figure 32 : Représentation topologique du ligand 2POAP utilisé par Zhao et *al.*⁷

De nombreux complexes ont été obtenus à partir de ce ligand⁹, notamment des grille [3x3] de Mn(II) et de Mn(II)/Mn(III). En effet, Zhao et *al.*⁷⁻⁹ ont étudié l'influence de la substitution de différents groupements sur l'unité centrale, l'hydrazone et les groupements terminaux, sur les propriétés magnétiques (figure 33).

Par ailleurs, des études d'oxydo-réduction ont été menées sur ces grilles, permettant l'obtention par oxydation de Mn(II) en Mn(III) (par voie électrochimique) d'une grille Mn₉ avec trois ions Mn(III). La nature antiferromagnétique du couplage a été mise en évidence, conséquence de la proximité des ions manganèse et de l'angle Mn-O-Mn. Les valeurs des constantes de couplage sont comprises entre - 5.9 et - 6.8 K.



(X=CH) 2poap (R=H, R'=NH₂), 2popp (R=H, R'=Ph),
 2pomp (R=H, R'=Me), Cl2poap (R=Cl, R'=NH₂),
 S2poap (R=S⁻ NH₄⁺); (X=N) 2poapz (R=H, R'=NH₂).

Figure 33 : Variations autour du ligand 2poap.

En outre, les auteurs ont réalisé des essais de déposition de ces complexes sur des surfaces d' Au(111). Pour cela ils ont fonctionnalisé le ligand par des sulfures sur la position 4-pyridine centrale (ligand S2poap) en vue de favoriser le dépôt. Ce type de complexes présente un intérêt tout particulier car ils forment des systèmes bistables, ce qui pourrait conduire à des propriétés de stockage de l'information et d'interrupteur moléculaire.

Le premier exemple de grille Mn-[2x2]¹⁰ utilise un ligand Poapz (figure 34) de la même famille que le ligand 2Poap présenté précédemment, qui est en réalité le 'double' symétrique par le ligand central.

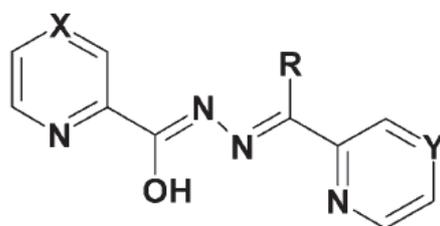


Figure 34 : Représentation topologique du ligand Poapz Ligand Poapz (X = CH, Y = N, R = NH₂).

La structure obtenue par DRX indique que les ligands sont arrangés parallèlement par paires de chaque côté du cœur [Mn₄] carré (figure 35). Les distances entre les ions Mn(II) sont comprises entre 3.91 et 3.97 Å et les angles Mn-O-Mn sont tous supérieurs à 125° (127.9 –

129.3°). Les quatre ions Mn sont hexacoordinés et la sphère de coordination de deux Mn(II) est complétée par des molécules d'eau.

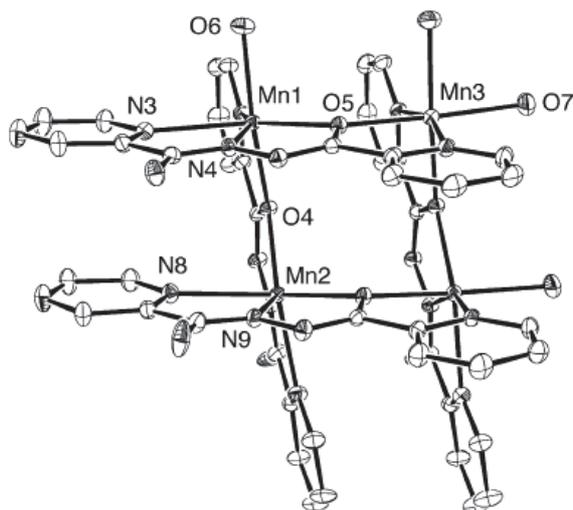


Figure 35 : Représentation structurale de la grille Mn₄Poapz₄.

Un seul couplage antiferromagnétique permet de rendre compte des observations avec $J_{AF}/k_B = -3.98$ K ($g = 2.001$).

L'influence de différents groupements terminaux (pyridine, pyrimidine et imidazole) sur les propriétés magnétiques de ces ligands hydrazone a également été étudiée.¹¹ Deux grilles [2x2] ont été obtenues avec des distances Mn-Mn comprises entre 3.88 et 4.01 Å. Dans tous les cas (grilles [2x2], [3x3] avec Mn(II) et Cu(II)), les ions métalliques sont pontés par l'oxygène de l'hydrazone et les angles M-O-M sont larges (> 125°). Tous les systèmes à base de Mn(II) présentent un comportement antiferromagnétique avec une constante de couplage $J_{AF}/k_B = -4.3$ K pour les deux grilles Mn-[2x2].

Nous allons maintenant nous intéresser à une grille Mn-[2x2] réalisée à partir du ligand bisydrazone Pym-Ph. Il sera intéressant de voir l'influence de la distance Mn-Mn sur le couplage magnétique.

II.2. Grille de Pym-Ph

II.2.1. Analyse structurale

La grille de Mn-Pym-Ph cristallise dans le groupe d'espace $C_{2/c}$ appartenant au système cristallin monoclinique. La géométrie de cette grille d'après la diffraction des RX est présentée dans la figure 36 et les distances et les angles importants sont listés dans les tableaux 10 et 11.

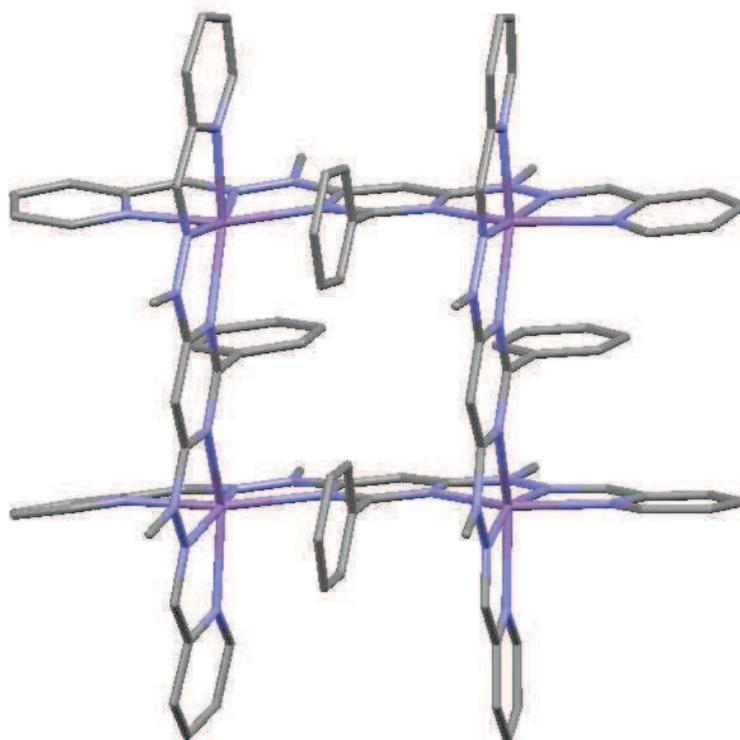


Figure 36 : Structure déterminée par diffraction des RX de la grille de Mn-Pym-Ph. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été effacés pour plus de clarté.

	<i>i-j</i>	$d(\text{Mn-N}_{\text{py}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Mn-N}_{\text{py}})_{j \rightarrow i}$	$d(\text{Mn-N}_{\text{cent}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Mn-N}_{\text{cent}})_{j \rightarrow i}$	$d(\text{Mn-N}_{\text{hyz}})_{i \rightarrow j}$	$d(\text{Mn-N}_{\text{hyz}})_{j \rightarrow i}$
Pym-Ph	1-2	2.260(4)	2.243(4)	2.261(4)	2.266(4)	2.247(4)	2.250(4)
	2-3	2.256(4)	2.256(4)	2.262(4)	2.262(4)	2.241(4)	2.241(4)
	3-4	2.243(4)	2.260(4)	2.266(4)	2.261(4)	2.250(4)	2.247(4)
	4-1	2.248(4)	2.248(4)	2.260(4)	2.260(4)	2.253(4)	2.253(4)

Tableau 10 : Longueurs de liaisons (Å) des atomes de manganèse aux azotes coordinants.

	<i>i-j</i>	$d(\text{Mn}_i\text{-Mn}_j)$	$\phi_{i \rightarrow j}$
Pym-Ph	1-2	6.352 (5)	94.38(1)
	2-3	6.352(5)	85.77(1)
	3-4	6.370(5)	94.38(1)
	4-1	6.370(5)	85.47(1)

Tableau 11 : Longueurs de liaison (Å) et angles (°) décrits dans la figure 53 du §III.1 (au chap. 2).

Etant donné les rayons atomiques et covalents comparables entre les atomes de Mn et de Cu, on s'attend à une géométrie de la grille Mn-Pym-Ph comparable à son homologue avec Cu(II). La grille de Mn-Pym-Ph est presque carrée avec des distances Mn-Mn de 6.352 et 6.370 Å et des angles autour des atomes de manganèse de $90 \pm 5^\circ$. Ces paramètres structuraux sont sensiblement proches de ceux observés pour la grille carrée de Cu(II) où les distances Cu-Cu étaient de l'ordre de 6.511 Å, soit une différence de 0.15 Å.

Cette distance Mn-Mn est nettement supérieure à celles données dans la littérature. En effet, des distances comprises entre 3.88 et 4.01 Å avec des sites pontants plus proches avaient été

reportées.¹¹ Cette distance dans la grille Pym-Ph est donc plus de 150 % plus grande. Les distances Mn-N sont comprises entre 2.241 et 2.266 Å et sont proches de celles de la littérature pour les grilles à base de ligands hydrazone¹⁰. De plus, la structure de la grille carrée est globalement semblable aux grilles décrites dans la littérature, avec les ligands arrangés parallèlement par paires de chaque côté du cœur [Mn₄] carré. On n'observe pas d'élongation des axes due à un effet Jahn-Teller.

II.2.2. Etude des complexes en solution

II.2.2.a. Résultats de spectroscopie UV-Visible

Le même protocole d'étude que pour les composés précédents a été utilisé. Néanmoins, l'acquisition des données dans cette gamme de concentrations n'a pas été possible car la solution de grille de Mn-Pym-Ph saturait à 10⁻² M. Des dilutions successives ont été réalisées et la première concentration qui présentait un spectre visible non saturé est de 10⁻⁴ M en ligand, soit 2,5.10⁻⁵ M en grille. Les résultats correspondants sont présentés dans la figure 37 et le tableau 12.

Concentration totale en ligand (M)	Concentration théorique en complexe (M)	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁵	377	3557240
8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁵	377	3600525
2.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁶	377	9114179

Tableau 12 : Résultats de la spectroscopie UV-Visible pour la grille de Mn-Pym-Ph.

Le suivi visible a donc été fait dans la gamme de concentration [10⁻⁴ ; 10⁻⁵] M. On constate qu'entre 2,5.10⁻⁵ et 10⁻⁶ M, l'allure des spectres visibles n'évolue pas : la position de la bande d'absorption principale ne varie pas et les valeurs du coefficient d'extinction molaire restent comparables. Pour des concentrations inférieures, on constate une augmentation drastique (facteur 2,5) du coefficient d'extinction molaire.

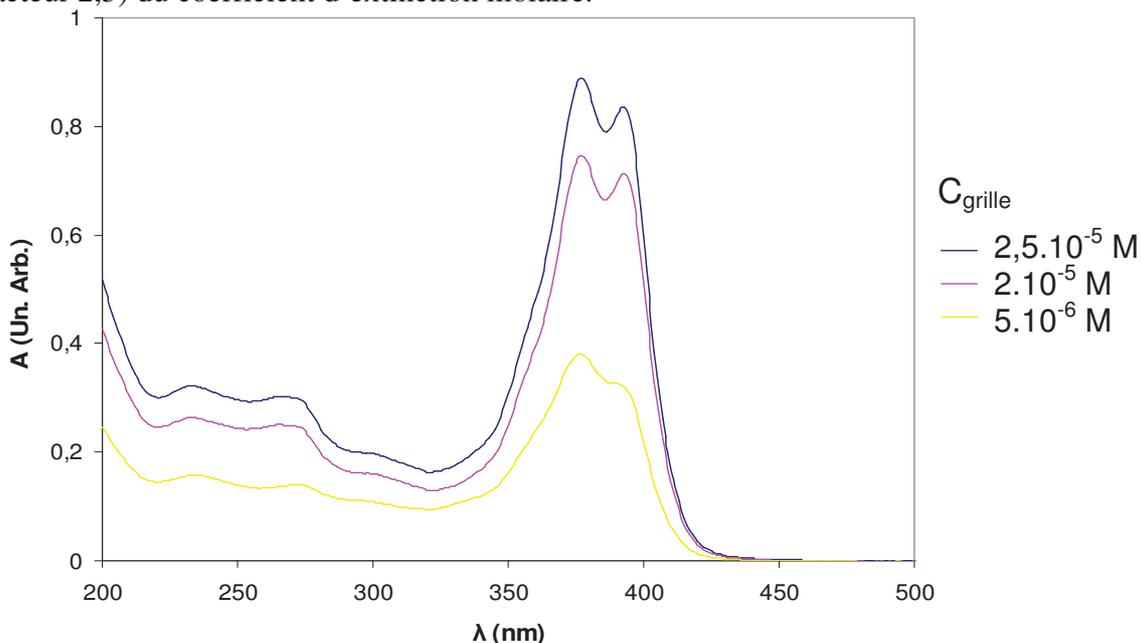


Figure 37 : Evolution des spectres visible de la grille de Mn-Pym-Ph en fonction de la concentration en complexe dans la gamme [2.10⁻⁵ ; 10⁻⁴] M dans l'acétonitrile.

Ainsi, entre $2,5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-6} M, nous sommes en présence de la même espèce. Néanmoins, c'est une gamme de concentration très inférieure à la concentration de travail que nous avons jusqu'alors utilisée en RPE. Seules les mesures de spectrométrie de masse vont déterminer si l'espèce est toujours présente à cette concentration donnée.

II.2.2.b. Résultats de spectrométrie de masse

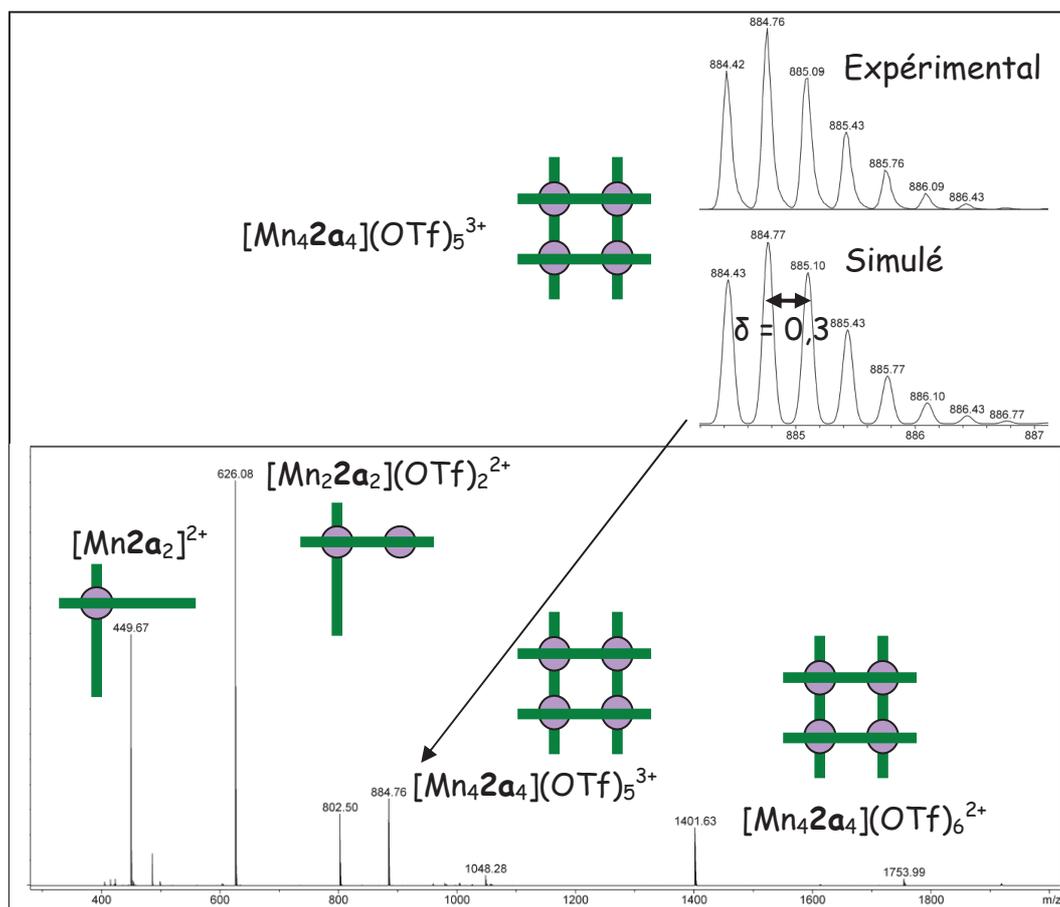


Figure 38 : Spectre de masse pour l'échantillon de grille de Mn-Pym-Ph et simulation du pic à 884.76 Th.

Le zoom sur le pic à 884.76 Th correspond à une grille trichargée. On observe la présence d'un autre pic correspondant à la grille de Mn(II) à 1401.63 Th. Le pic à 626.08 Th est dû à la présence d'une demi-grille et le pic à 449.67 à une espèce monomérique MnL.

Fragment cationique observé	Formule brute	m/z Calculé (100%)	m/z Observé
$[\text{Mn}_4\mathbf{2a}_4](\text{OTf})_6^{2+}$	$\text{C}_{102}\text{H}_{88}\text{Mn}_4\text{F}_{18}\text{N}_{32}\text{O}_{18}\text{S}_6$	1401.63	1401.63
$[\text{Mn}_4\mathbf{2a}_4](\text{OTf})_5^{3+}$	$\text{C}_{101}\text{H}_{88}\text{Mn}_4\text{F}_{15}\text{N}_{32}\text{O}_{15}\text{S}_5$	884.77	884.76
$[\text{Mn}_2\mathbf{2a}_2](\text{OTf})_2^{2+}$	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{F}_6\text{N}_{16}\text{O}_6\text{S}_2$	626.09	626.08
$[\text{Mn}_2\mathbf{a}_2]^{2+}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Mn}_2\text{N}_{16}$	449.67	449.67

Tableau 13 : Données de la spectrométrie de masse de la grille de Mn-Pym-Ph.

Cet échantillon contient donc des grilles de Mn(II) à une concentration de l'ordre de 10^{-3} M. Il apparaît raisonnable de considérer que la grille est par conséquent présente à des concentrations supérieures.

Il est intéressant de noter que l'on retrouve ici la présence d'espèce monomérique et de demi-grille. Ces produits de dissociation ne sont donc pas caractéristiques des ions Cu(II) mais apparemment à cette famille de ligands bishydrazone.

II.2.3. Mesure des propriétés magnétiques (RPE et SQUID)

II.2.3.a. Cristal

Dans le cas d'un ion Mn(II) ($S = 5/2$, $I = 5/2$), on s'attend à observer $2S + 1$ raies RPE, soit 6 raies de structure fine (figure 39) si l'on ne tient pas compte du couplage hyperfin.

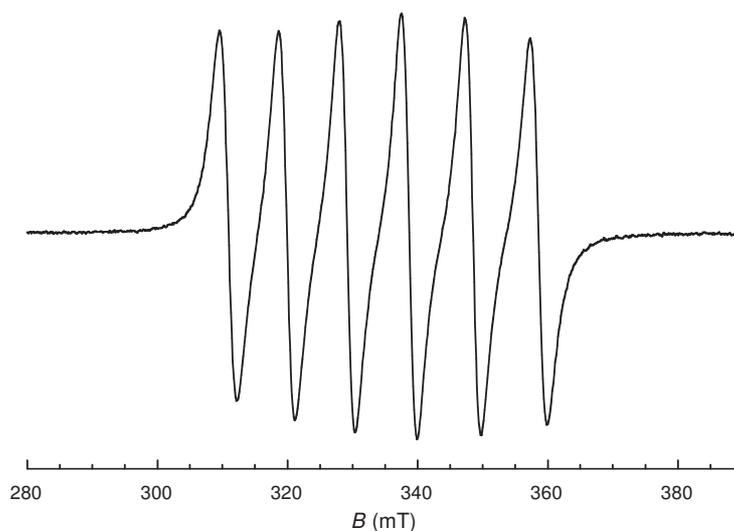


Figure 39 : Allure du spectre RPE d'un composé de Mn(II) en bande X.

Dans le cas d'un composé polynucléaire, l'interaction d'échange va élargir les raies et on obtient une raie unique, comme c'est le cas pour les composés à base de Cu(II).

Nous avons réalisé des mesures en fonction de la température sur un cristal de Mn-Pym-Ph. Le spectre enregistré à 4 K est présenté dans la figure 40 et le produit de la susceptibilité par la température dans la figure 41.

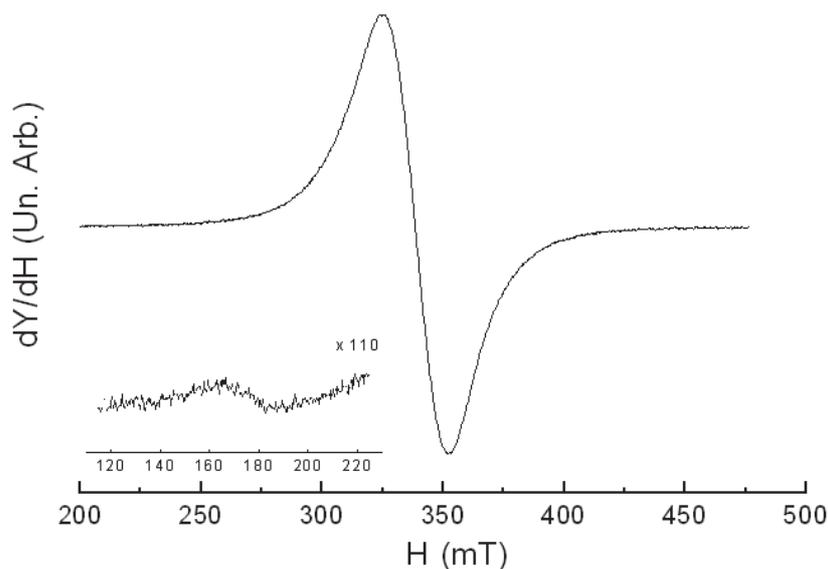


Figure 40 : Spectre de RPE (bande X) à 4.7 K d'un cristal de grille de Mn-Pym-Ph.

On retrouve un spectre identique à ceux obtenus pour les grilles de Cu(II) : une raie unique symétrique centrée autour de $g = 1.98662$ et de 250 G de largeur. Le signal à champ moitié atteste de la présence d'espèces de spin $> 1/2$.

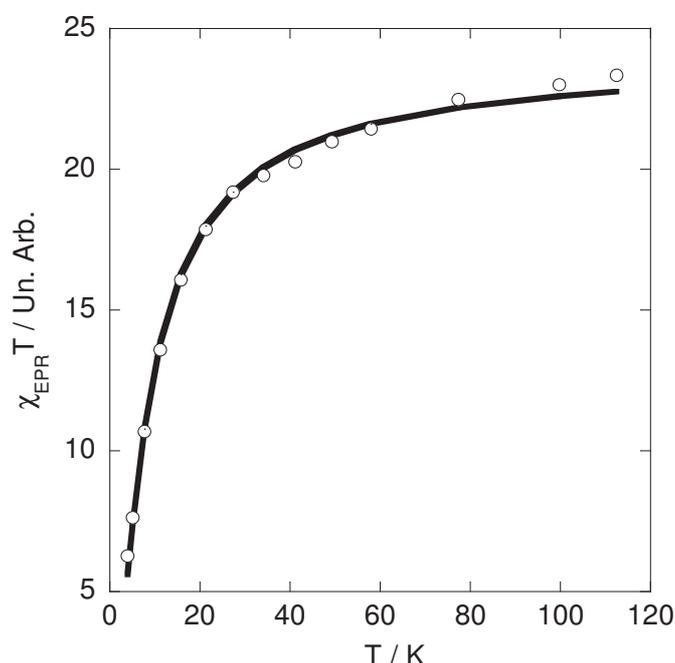


Figure 41 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour le cristal de grille de Mn-Pym-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

Si l'on considère l'ensemble des 146 niveaux d'énergie d'une grille $[2 \times 2]$ de Mn^{2+} , et en prenant un couplage identique entre deux Mn^{2+} adjacents et un couplage nul sur la diagonale, la susceptibilité magnétique s'exprime avec une relation que nous avons donnée à l'annexe IV.¹² Un ajustement avec ce modèle conduit à un couplage $J_{AF}/k_B = -0.5 \pm 0.3$ K. Une mesure de la susceptibilité a également été faite par magnétométrie SQUID sur poudre en fonction de la température. La courbe de $\chi_{SQUID} T = f(T)$ est reportée sur la figure 42.

Les résultats obtenus par magnétométrie SQUID sur la poudre de la grille Mn-Pym Ph sont en bon accord avec ceux obtenus par RPE sur un cristal de grille Mn-Pym-Ph et traités avec le modèle adéquat des 4 noyaux Mn^{2+} ($S = 5/2$) en interaction. Les résultats de l'ajustement sont : $g = 2.07$ et $J_{AF}/k_B = -0.80$ K. La valeur de g est un peu élevée pour un ion Mn^{2+} , comparativement à ce qui est trouvé dans la littérature et aux valeurs mesurées sur les spectres RPE qui sont plutôt de l'ordre de 2.00. Cela peut provenir du fait que le palier n'est pas atteint pour les températures explorées.

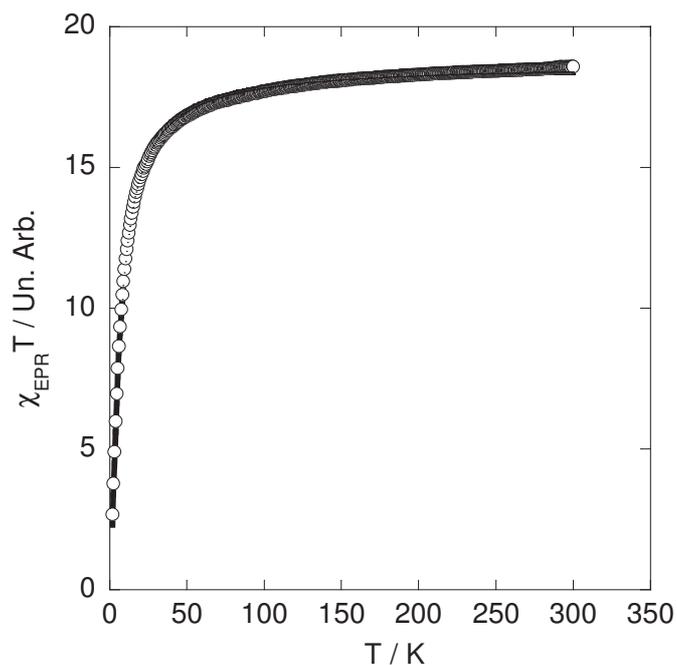


Figure 42 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité SQUID par la température, pour une poudre de grille de Mn-Pym-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

II.2.3.b. Solutions gelées

Les analyses effectuées sur les solutions garantissent la formation et la présence de la grille de Mn-Pym-Ph dans les échantillons étudiés. Les mesures RPE ont donc été faites aux trois concentrations 2, 4 et $6 \cdot 10^{-3}$ M. Les mesures faites à $6 \cdot 10^{-3}$ M sont présentées ci-après.

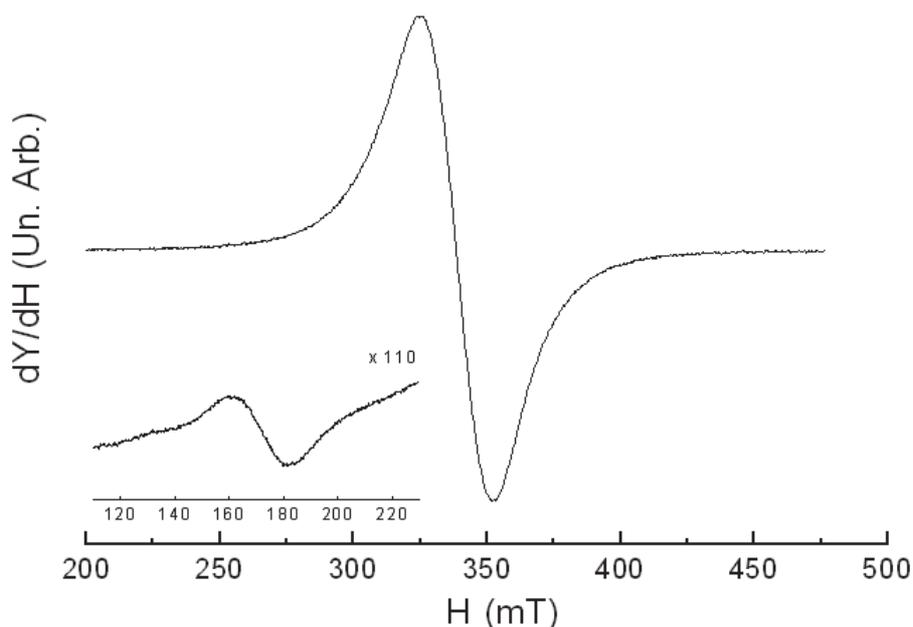


Figure 43 : Spectre de RPE (bande X) en solution gelée ($6 \cdot 10^{-3}$ M) à 4 K de la grille de Mn-Pym-Ph dans l'acétonitrile.

Comme dans le cas du cristal, nous observons une raie unique symétrique. La valeur du facteur g extraite est de 1.987 et la largeur est de 270 G. Aucune évolution de la largeur de raie en fonction de la température n'est observée. Là encore, le signal à champ moitié est en faveur d'un spin total $> \frac{1}{2}$ compatibles avec une interaction d'échange entre deux spins $S = 5/2$ au minimum.

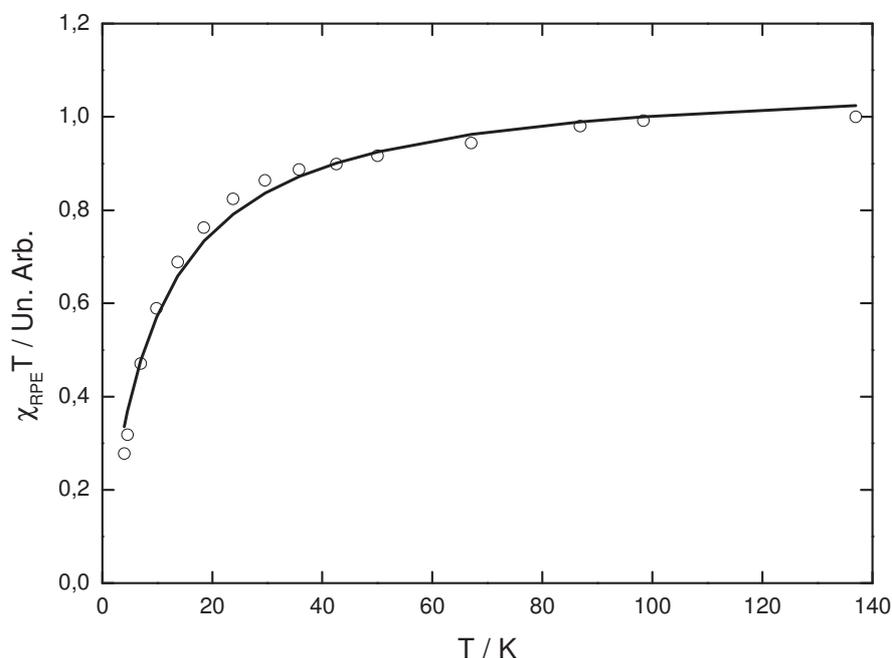


Figure 44 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour la grille de Mn-Pym-Ph dans la gamme de concentration $[2, 4, 6] \cdot 10^{-3}$ M. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

On obtient pour les trois concentrations le même comportement antiferromagnétique unique. Le fait que l'on obtienne ce même comportement sur les solutions que sur le cristal montre que le couplage d'échange est bien intramoléculaire. Avec un ajustement basé sur quatre spins $5/2$ en interaction d'échange et une seule valeur de J due à la géométrie de la grille, on trouve là encore une constante de couplage antiferromagnétique faible, inférieure à 1 K ($J_{AF}/k_B = -0.9 \pm 0.5$ K).

Cette étude a permis d'obtenir une nouvelle structure de grille Mn-[2x2], à partir d'un ligand bishydrazone générant une structure très symétrique et différente des structures précédemment décrites. Les distances Mn-Mn sont nettement plus grandes. Il est difficile de faire une comparaison pertinente avec les travaux précédents car la nature du ligand pontant est différente, les ligands contenant des oxygènes. Toutefois, on note qu'un résultat similaire est observé : un singulet fondamental, avec $J_{AF}/k_B < -1$ K. Il est aussi intéressant de noter qu'il y a couplage entre les ions manganèse à une distance supérieure à 7 Å, alors que jusqu'à présent toutes les études ont porté sur des grilles dont les distances Mn-Mn n'excédaient pas 4 Å. Ces résultats sont encourageants quant à l'utilisation des ligands Trz et Pym pour la formation de grilles de Mn(II).

III. Conclusion

Des baguettes et des grilles de cuivre ont été obtenues à partir d'isomères de ligand pyrazine bishydrazone. Un couplage entre les ions Cu(II) a été mis en évidence pour des distances supérieures à 7 Å. La nature de ce couplage est directement adressable par isomérisation de construction du ligand entre un motif hydrazone-aldéhyde et un motif aldéhyde-hydrazone. En effet, pour les grilles de AHA-Pz et HAH-Pz respectivement, selon la présence ou non d'axes d'élongation Jahn-Teller orthogonaux entre eux, il y a non recouvrement ou recouvrement des orbitales moléculaires des ions cuivre et comportement ferromagnétique ou antiferromagnétique. Toutefois, ces systèmes présentent des stabilités en solution très limitées contrairement aux ligands pyrimidine et triazine, ce qui rend l'utilisation de ce type de systèmes plus délicate.

En outre, une nouvelle grille [2x2] de manganèse(II) a été obtenue, présentant des paramètres structuraux comparables à la littérature mais avec une distance entre les ions manganèse significativement plus grande. La présence d'un couplage de nature antiferromagnétique, bien que faible ($J_{AF}/k_B < -1$ K) a été mise en évidence sur les poudres, les solutions et le cristal par RPE et par SQUID.

IV. Références bibliographiques

-
- ¹ R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141-143.
- ² R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 268-297.
- ³ G. Christou, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2065-2075.
- ⁴ D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **2006**.
- ⁵ E.K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, E.C. Sanudo, T.R. Concolino, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9710-9711.
- ⁶ M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E.K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4203-4209.
- ⁷ L. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265-266.
- ⁸ L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, S. L. Heath, D. O. Miller, M. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3114-3117.
- ⁹ L. Zhao, Z. Xu, H. Grove, V. A. Milway, L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, T. L. Kelly, R. G. Harvey, D. O. Miller, L. Weeks, J. G. Shapter, K. J. Pope, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3812-3824.
- ¹⁰ L.K. Thompson, C.J. Matthews, L. Zhao, Z. Xu, D.O. Miller, C. Wilson, M.A. Leech, J.A.K. Howard, S.L. Heath, A.G. Whittaker, R.E.P. Winpenny, *J. Solid State Chem.* **2001**, 159, 308-320.
- ¹¹ L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, T. L. Kelly, L. K. Thompson, D. O. Miller, L. Zhao, C. Wilson, M. A. Leech, J. A. K. Howard, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2645-2659.
- ¹² L. Cheng, W.-X. Zhang, B.-H. Ye, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1135-1143 ; O. Waldmann, L. Zhao, L. K. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 066401-1,4 ; O. Waldmann, S. Carretta, P. Santini, R. Koch, A. G. M. Jansen, G. Amoretti, R. Caciuffo, L. Zhao, L. K. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 096403-1,4 ; L. K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2677-2690 ; T. Guidi, S. Carretta, P. Santini, E. Livioti, N. Magnani, C. Mondelli, O. Waldmann, L. K. Thompson, L. Zhao, C. D. Frost, G. Amoretti, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 104432-1.4 ; S. Datta, O. Waldmann, A. D. Kent, V. A. Milway, L. K. Thompson, S. Hill, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 052407-1.4.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

La formation d'architectures auto-assemblées dont la structure est contrôlée par les concepts de la chimie supramoléculaire a été envisagée et réalisée. La manipulation de tels objets peut être envisagée pour l'obtention d'architectures nanostructurées dans le cadre des nanosciences/nanotechnologies. Cette potentialité est d'autant plus attractive que ces objets peuvent être fonctionnalisés. Nous nous sommes concentrés sur l'obtention de complexes pouvant présenter des propriétés magnétiques, *i.e.* dont les centres métalliques sont porteurs de moments magnétiques susceptibles d'interagir entre eux. L'ion Cu(II) de spin $S = 1/2$ a été utilisé principalement comme centre magnétique. Un exemple de grille formée autour de l'ion Mn(II) de spin $5/2$ est obtenu à la fin de notre étude.

Ce travail a utilisé le ratio métal/ligand pour un contrôle direct de l'auto-assemblage et donc le contrôle de la nature de l'espèce finale. En effet, la mise en présence de deux équivalents de sel de cuivre pour un équivalent de ligand entraîne la formation de la baguette, tandis que la grille tétranucléaire est formée pour un rapport équimolaire. Les processus de reconnaissance moléculaire par coordination entre des briques organiques et métalliques nous ont permis d'obtenir sélectivement des complexes dinucléaires 'baguettes' ou tétranucléaires 'grilles', dont les structures cristallines ont pu être déterminées pour la plupart par diffraction des rayons X. La bonne stabilité de ces complexes en solution a été démontrée, à l'exception de la grille formée à partir d'un ligand centré sur une pyrimidine (Pym-H).

Les objectifs de ce travail visaient à étudier le comportement magnétique de ces objets supramoléculaires. Les incohérences rencontrées au cours des premières études, en particulier liées à la non-reproductibilité des résultats, ont mené à la définition d'un protocole permettant l'étude systématique de ces complexes en solution. L'efficacité de ce protocole a été attestée au travers de l'étude complète d'une famille de ligands bishydrazone. L'étude en parallèle de solutions et des cristaux existants par la spectroscopie de RPE a permis de déterminer les propriétés magnétiques des édifices dont la présence a pu être vérifiée ou suggérée par les études physicochimiques relevant du protocole, avec la spectrométrie de masse et l'absorption optique dans le domaine UV-visible.

Il est alors démontré que la nature de l'interaction d'échange dans ces complexes est gouvernée par l'orientation des axes d'élongation Jahn-Teller du Cu(II). Le jeu de la chimie supramoléculaire permet alors le contrôle de la nature de l'état fondamental magnétique des complexes obtenus avec un comportement antiferromagnétique pour les baguettes et un comportement ferromagnétique pour les grilles, lorsqu'elles présentent une géométrie carrée.

Ces études, qu'on peut qualifier de fondamentales pour ces objets supramoléculaires magnétiques, ont alors été complétées par l'étude d'une famille de ligands générant des grilles 'entrecroisées'. L'objectif était d'établir des corrélations magnéto-structurales suite aux travaux exposés dans la première partie. Les limites de stabilité de ces composés ont été

établies et leurs propriétés magnétiques ont été déterminées. L'importance du rôle d'un paramètre structural d'isomérisation de ligand a été soulignée ici, car ayant des conséquences directes sur la nature du couplage d'échange. L'inversion d'un motif aldéhyde - hydrazone en son symétrique hydrazone - aldéhyde permet de moduler la nature du couplage magnétique et conduit à l'obtention de grilles carrées présentant un comportement antiferromagnétique. L'orientation mutuelle des axes d'élongation Jahn-Teller sur le site des ions Cu(II) définit la nature du couplage magnétique au sein de la grille : ferromagnétique pour des axes orthogonaux entre eux et antiferromagnétique sinon.

Ce travail se conclut avec l'obtention d'une nouvelle grille [2x2] de manganèse dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X. Ce complexe présente un mode de coordination jusqu'à présent non observé pour des grilles de manganèse et une distance entre les ions manganèse significativement plus grande que celles reportées jusqu'ici. Nos études ont démontré la formation de cette grille en solution et l'étude de ses propriétés magnétiques a confirmé l'obtention d'un couplage antiferromagnétique entre les ions Mn(II), prévisible pour ce type d'édifice.

L'apport majeur de ce travail est que l'instabilité potentielle des architectures supramoléculaires 'grilles' devait être considérée avant toute étude portant sur des fonctionnalités relevant de leur structure électronique, ici les propriétés magnétiques. Nos études montrent clairement qu'il faut s'assurer du maintien des propriétés du complexe cristallisé lors de sa mise en solution, voire même en poudre. *Or ce questionnement est essentiel pour qui souhaite exploiter les propriétés de ces nano-objets moléculaires qui sont essentiellement préparés en solution.* D'une part, il est possible que la structure de l'objet cristallisé ne soit pas rigoureusement préservée en solution. Les propriétés mesurées portent alors vraisemblablement sur une structure moyenne thermodynamique. *Plus dommageable pour les interprétations est la possible absence de l'objet visé au sein de la solution ! Nos études montrent également que la poudre polycristalline généralement préparée pour les mesures de susceptibilité par SQUID peut ne pas contenir l'objet dont la structure a été déterminée au sein de monocristaux.* La cohérence de l'interprétation des observations est alors perdue. Par exemple, le calcul par DFT des couplages d'échange porte généralement sur la structure cristalline déterminée pour des monocristaux. Or l'objet peut être absent ou distordu au sein de la poudre étudiée par SQUID.

Certains aspects de ce travail sont apparus en cours d'étude, voire en fin d'étude. Les questionnements correspondants n'ont pu être considérés pour des raisons de temps. Plusieurs pistes peuvent être explorées, soit pour préciser des points particuliers révélés au cours de ce travail, soit pour l'étendre :

- L'exploration des mécanismes de couplage au sein de ces grilles pourrait être poursuivie avec l'étude des isomères HAH de la famille Trz&Pym et les conséquences de cette isomérisation sur l'orientation relative des axes de distorsion Jahn-Teller. Obtiendra-t-on un effet similaire à la grille de AHA-Pz avec un changement dans la nature du couplage ?

- La détermination de la structure cristalline des baguettes manquantes serait utile pour compléter cette étude. A cet effet, d'autres essais de cristallisation seraient à envisager, avec des contre-ions et des non-solvants moins usuels, comme par exemple les combinaisons récemment suggérées par Spingler et *al*¹.
- Des analyses thermogravimétriques et des analyses thermodynamiques pourraient permettre d'analyser l'accident de la susceptibilité magnétique observé aux alentours de 200 K pour les poudres de grille. Celui-ci pourrait correspondre à une perte de solvant et à un réarrangement structural.
- Afin d'essayer de dégager une tendance, il faudrait pouvoir étudier la grille HAH-Pz avec davantage de contre-ions. Nous avons pensé à NH_4^+ , globalement sphérique et de volume plus faible que PF_6^- et SbF_6^- , mais les essais de cristallisation n'ont pas abouti.
- Enfin, pour analyser plus avant les propriétés de la grille de manganèse, il faudrait pouvoir étudier la famille de ligands Trz&Pym avec l'ion Mn(II). Les différentes tentatives de cristallisations n'ont pas abouti à des cristaux de qualité permettant la détermination de la structure cristalline. Par ailleurs, le dopage de la grille de Mn(II) serait aussi envisageable, par voie chimique ou électrochimique. Il serait en effet intéressant de tester la prédiction théorique de la modulation de l'état fondamental magnétique de grilles en fonction de leur état de charge² offrant la perspective d'une nouvelle classe d'interrupteurs magnétiques.

¹ B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 751-757.

² C. Romeike, M. R. Wegewijs, M. Ruben, W. Wenzel, H. Schoeller *Phys. Rev. B* **2007**, *75* 064404 /1-8 ; C. Romeike, M. R. Wegewijs, W. Wenzel, M. Ruben, H. Schoeller *Int. J. Quant. Chem.* **2006**, *106*, 994-1000.

Annexes

Annexes

I. Appareillages

I.1. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les spectres de RPE en onde continue et en bande X ($\nu \approx 9-10$ GHz) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ESP-300-E (Bruker Spectrospin) équipé d'un cryostat à flux continu d'hélium (ESR 900, Oxford). Le résonateur est généralement de type TE102 et la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple (AuFe/chromel) situé dans la solution.

Les spectres de RPE en onde continue et en bande Q ($\nu \approx 34$ GHz) ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker EMX plus équipé d'un pont 'premium Q'. La cavité de type ER5106 QT, munie d'un résonateur cylindrique, permet d'ajuster la fréquence micro-onde délivrée via la longueur de la cavité. Ce spectromètre est muni d'un cryostat CF935.

La gamme de température atteignable va de 3.8 à 323 K et le contrôle de la température se fait à l'aide d'une régulation de type ITC 503 (Oxford).

I.2. Spectroscopie visible

Les spectres UV-Vis ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 650 (Perkin Elmer, Shelton, USA) et le logiciel d'acquisition est UV Winlab (v. 5.1).

I.3. Spectrométrie de masse

Les analyses ont été effectuées par le service de spectrométrie de masse de l'Université de Strasbourg avec un spectromètre Bruker Daltonics microTOF (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Allemagne) équipé d'une interface ESI orthogonale. La calibration a été réalisée avec du Tunning mix (Agilent Technologies). Les solutions ont été introduites dans la source du spectromètre à l'aide d'une pompe seringue (Harvard, type 55 1111, Harvard Apparatus Inc., South Natick, MA, USA) avec un débit d'injection de $5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

I.4. Radiocristallographie

Les structures RX ont été résolues par le service de radiocristallographie de l'Université de Strasbourg, sous la direction du Dr. Lydia Brelot. Les données ont été enregistrées avec un diffractomètre Nonius KappaCCD équipé d'une source Mo et d'un système cryogénique Oxford Cryosystems 600 pour les enregistrements à basse température.

II. Logiciel de simulation des spectres de RPE : EasySpin.¹ Mode d'emploi pour les données traitées dans ce manuscrit

II.1. Fonction de modélisation

La fonction 'pepper' calcule les spectres continus dits 'de poudre' d'échantillons tels que les cristaux, les poudres et les solutions gelées. Cette fonction requiert la définition du système (Sys) et les paramètres de l'expérience (Exp). Un exemple d'utilisation de la fonction 'pepper' est donné ci-après pour simuler le spectre de poudre en bande Q d'un complexe de Cu(II) en symétrie axiale.

```
Sys.S=1/2;  
Sys.g=[2.045 2.2576];  
Sys.Nucs='Cu';  
A_Cu=[56 532];  
Sys.A=[A_Cu];  
Sys.lwpp=7;  
Exp.mwFreq=33.93615;  
Exp.CenterSweep = [1160 250];  
Exp.nPoints = 4375;  
pepper(Sys,Exp);
```

Le système (Sys) est caractérisé par l'état de spin (1/2), les composantes perpendiculaire et parallèle du tenseur **g**, la nature du noyau couplé à l'électron (Cu) par l'interaction hyperfine **A** et la valeur (en MHz) de ses composantes (A_Cu=[56 532]), la largeur de raie pic à pic (lwpp) pour une forme de raie 'gaussienne'. Les paramètres de l'expérience sont la fréquence micro onde (33.93615 GHz), le champ central et la largeur de balayage (en mT) : [1160 250].

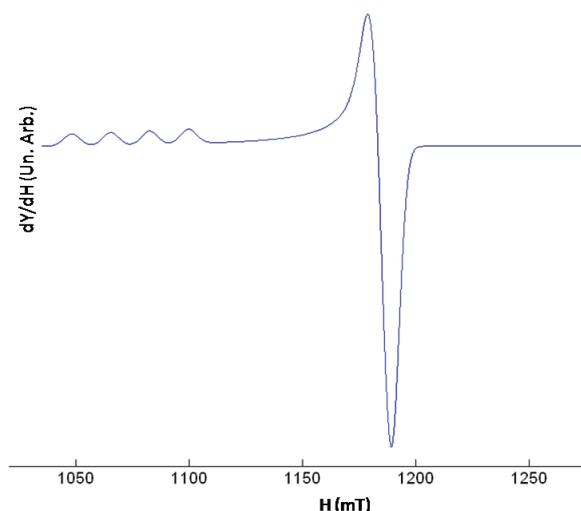


Figure 1 : Résultat du programme utilisant la fonction 'pepper' avec un système correspondant à un électron en interaction hyperfine avec un ion Cu(II) et avec des paramètres expérimentaux relatifs à un enregistrement en bande Q.

II.2. Ajustements des spectres expérimentaux

EasySpin permet de faire des ajustements avec la fonction 'esfit'. L'idée est de proposer un jeu de paramètres décrivant le système et des paramètres expérimentaux comme précédemment, puis d'indiquer les paramètres que l'on veut optimiser. L'optimisation se fait par comparaison avec les données d'un spectre expérimental par la méthode de Nelder-Mead² qui est un algorithme d'optimisation non-linéaire. Appelé également *downhill simplex method*, l'algorithme exploite le concept de simplexe qui est un polytope de N+1 sommets dans un espace à N dimensions. Partant initialement d'un tel simplexe, celui-ci subit des transformations simples au cours des itérations : il se déforme, se déplace et se réduit progressivement jusqu'à ce que ses sommets se rapprochent d'un point où la fonction est localement minimale.

Nous pouvons reprendre l'exemple précédent en y incluant une fonction d'ajustement :

```
input='échantillon';
input_ext=[input,'.spc'];
[mf, spc, Params] = eprload(input_ext);

Sys.S=1/2;
Sys.g=[2.045 2.2576];
Sys.Nucs='Cu';
A_Cu=[56 532] ;
Sys.A=[A_Cu] ;
Sys.lwpp=7;

Vary.g=[0.1 0.1];
Vary.A=[5 50];
Vary.lwpp=1;

Exp.mwFreq=33.93615;
Exp.CenterSweep = [1160 250];
Exp.nPoints = 4375;

FitOpt.Method = 'simplex fcn'
result=esfit('pepper',spc,Sys,Vary,Exp,[],FitOpt);
[Xbest,Ybest]=pepper(result,Exp);
```

Les trois premières lignes de ce programme appellent les données d'un spectre expérimental (champ, amplitude, paramètres expérimentaux). Les six lignes suivantes proposent un jeu de paramètres de base comme déjà décrit. Les trois lignes commençant par Vary indiquent les paramètres visés par le processus d'ajustement. Viennent ensuite d'autres paramètres expérimentaux (fréquence, champ central, largeur spectrale, nombre de points). Pour finir, l'algorithme d'optimisation 'simplex fcn' et le calcul des moindres carrés entre la fonction calculée 'pepper' et le spectre expérimental appelé 'spc' sont précisés.

D'autres lignes de programmation permettent par exemple de faire des corrections de ligne de base, d'introduire plusieurs constituants dans un mélange, de préciser comment l'on veut récupérer les données, etc.

Lorsque l'élargissement de raie provoqué par l'échange ne permet pas de résoudre l'interaction hyperfine, on utilise un paramètre noté HStrain et qui est défini comme suit dans EasySpin : « Largeur de raie résiduelle (largeur totale à mi-hauteur FWHM), en MHz, décrivant l'élargissement dû à des couplages hyperfins non résolus. Les trois composantes sont les largeurs de raies gaussiennes dans les directions x, y et z du référentiel de la molécule. »

Nous procédons en mettant une largeur de raie pic à pic donnée par le biais du paramètre lwpp (en mT). Nous testons l'évolution de l'ajustement vers une raie plutôt gaussienne (pour les solutions) ou plutôt lorentzienne (pour les solides). Une fois la plus petite largeur de raie du spectre ajustée, nous rendons compte de l'asymétrie des raies due à l'interaction hyperfine non résolue par des valeurs de HStrain pouvant être différentes selon les axes.

hiques

Grille Trz-Ph	Grille Pym-Ph	Grille Pym-H	Grille AHA-Pz-OTf	Grille HAH-Pz-OTf	Grille HAH-Pz-PF ₆ ⁻	Grille HAH-Pz-SbF ₆ ⁻
$\text{I}_{186}\text{Cl}_{18}\text{Cu}_8$	$\text{C}_{100}\text{H}_{100}\text{Cu}_4\text{F}_{12}$	$\text{C}_{90}\text{H}_{87}\text{Cu}_4\text{F}_{24}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{78}\text{Cu}_4\text{F}_{42}$	$\text{C}_{82}\text{H}_{75}\text{Cu}_4\text{F}_{24}$	$\text{C}_{90}\text{H}_{99}\text{Cu}_4\text{F}_{48}$	$\text{C}_{84}\text{H}_{76}\text{Cu}_4\text{F}_{48}$
O_4S_{16}	$\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_4$	$\text{N}_{37}\text{O}_{24}\text{S}_8$	$\text{N}_{34}\text{O}_6\text{P}_6\text{S}_2$	$\text{N}_{33}\text{O}_{24}\text{S}_8$	N_{41}P_8	N_{38}Sb_8
71	2440.44	2888.54	2889.84	2873.39	3169.02	3757.99
Monoclinique	Triclinique	Orthorhombique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique	Monoclinique
	P_{-1}	P_{nma}	$\text{C}_{2/c}$	$\text{P}_{21/c}$	$\text{P}_{21/c}$	$\text{C}_{2/c}$
06(2)	18.7966(6)	23.0185(4)	18.8642(7)	23.1143(14)	19.4931(9)	31.383(5)
02(5)	20.5047(6)	20.8028(3)	20.7427(8)	28.4912(17)	30.8565(14)	19.733(5)
05(2)	22.1033(7)	28.2909(6)	30.3912(11)	22.6236(13)	28.2333(10)	24.139(5)
0)	98.552(3)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
08(2)	101.810(3)	90.00	105.6530(10)	118.7110(10)	127.973(2)	111.467(5)
0)	114.141(3)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
09(3)	7347.3(4)	13547.1(4)	11450.9(7)	13067.1(13)	13386.9(10)	13912(5)
	2	4	4	4	4	4
3	1.103	1.412	1.676	1.461	1.572	1.794
073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
0)	0.695	0.827	0.986	0.876	0.848	2.240
	2504	5824	5792	5800	6376	7208
	150	173	173	173	173	173
44	0.1086	0.1864	0.0775	0.1025	0.0734	0.1507
5	0.3226	0.5199	0.2336	0.3263	0.2171	0.4623
8	1.072	1.859	1.057	1.000	1.094	1.428
	-4.26	-1.94	-1.01	-2.18	-0.74	-4.39
	1.32	8.81	1.45	3.15	1.54	5.95
82	--	773457	--	--	--	--

1 : Résumé des données cristallographiques pour l'ensemble des grilles de cuivre.

	Baguette Trz-Ph	Baguette Pym-H	Baguette HAH-Pz
Formule chimique	C ₃₁ H ₂₇ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₁	C ₂₆ H ₂₆ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₀	C ₅₆ H ₆₆ Cu ₄ F ₄₈ N ₂₆
M (g.mol)	1228.96	1169.89	3243.51
Système cristallin	Monoclinique	Triclinique	Triclinique
Groupe d'espace	C _{2/c}	P ₋₁	P ₋₁
a (Å)	21.6655(5)	10.3216(3)	12.3088(5)
b (Å)	15.5506(3)	11.1123(3)	13.4209(6)
c (Å)	13.7410(4)	19.8965(5)	17.7569(7)
α (°)	90.00	87.112(2)	67.9620(10)
β (°)	103.821(3)	82.405(2)	74.1250(10)
γ (°)	90.00	69.908(1)	75.3660(10)
V (Å ³)	4495.46	2124.35(10)	2578.05(19)
Z	4	2	1
D _{Calc} (g.cm ⁻³)	1.816	1.829	2.089
λ	0.71073 (Mo-Kα)	0.71073 (Mo-Kα)	0.71073 (Mo-Kα)
μ	1.253	1.322	3.000
F(000)	2464	1172	1540
T (K)	150	173	173
R	0.0366	0.0511	0.0477
wR ₂	0.0710	0.1640	0.1412
GOF	0.817	1.061	1.088
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-0.50	-0.98	-2.72
Δρ _{max} (eÅ ⁻³)	0.40	1.32	2.92
CCDC #	--	753683	--

Tableau 2 : Résumé des données cristallographiques pour l'ensemble des baguettes de cuivre.

	Grille Mn-Pym-Ph
Formule chimique	C ₁₂₀ H ₁₁₂ F ₂₄ Mn ₄ N ₄₀ O ₂₄ S ₈
M (g.mol)	3430.74
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C _{2/c}
a (Å)	27.7049(8)
b (Å)	26.7663(8)
c (Å)	20.1416(6)
α (°)	90.00
β (°)	93.5110(10)
γ (°)	90.00
V (Å ³)	14908.1(8)
Z	4
D _{Calc} (g.cm ⁻³)	1.529
λ	0.71073 (Mo-Kα)
μ	0.552
F(000)	6992
T (K)	173
R	0.0722
wR ₂	0.2290
GOF	1.031
Δρ _{min} (eÅ ⁻³)	-1.39
Δρ _{max} (eÅ ⁻³)	1.47

Tableau 3 : Résumé des données cristallographiques pour la grille de Mn-Pym-Ph.

IV. Susceptibilité magnétique d'une grille tétranucléaire de Mn(II)

L'ajustement d'une grille carrée de Mn(II) est décrit par Cheng et *al.*³ De même que pour les grilles de Cu(II) (chap. 1, fig. 21), on considère que $J_1 = J_2 = J$ et $J_3 = 0$.

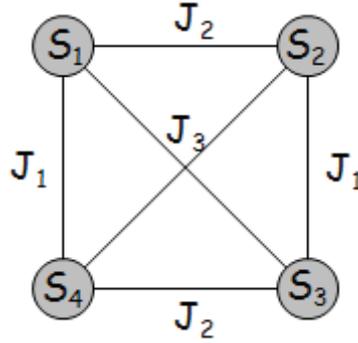


Figure 2 : Chemins de couplage dans une grille tétranucléaire carrée.

Ainsi, la susceptibilité magnétique est définie par la relation suivante :

$$\chi_{grille} = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[\frac{385P1 + 285P2 + 204P3 + 140P4 + 91P5 + 55P6 + 30P7 + 14P8 + 5P9 + P10}{21P1 + 19P2 + 17P3 + 15P4 + 13P5 + 11P6 + 9P7 + 7P8 + 5P9 + 3P10 + P11} \right]$$

Avec $x = J/k_B T$, les paramètres sont :

$$P1 = \exp(110*x)$$

$$P2 = 2*\exp(100*x) + \exp(90*x)$$

$$P3 = \exp(92*x) + 2*\exp(90*x) + 2*\exp(82*x) + \exp(72*x)$$

$$P4 = 2*\exp(84*x) + 2*\exp(80*x) + \exp(76*x) + 2*\exp(74*x) + 2*\exp(66*x) + \exp(56*x)$$

$$P5 = \exp(78*x) + 2*\exp(76*x) + 4*\exp(70*x) + 2*\exp(66*x) + \exp(62*x) + 2*\exp(60*x) + 2*\exp(52*x) + \exp(42*x)$$

$$P6 = 2*\exp(72*x) + 2*\exp(68*x) + \exp(66*x) + 2*\exp(64*x) + 2*\exp(60*x) + 4*\exp(58*x) + 2*\exp(54*x) + \exp(50*x) + 2*\exp(48*x) + 2*\exp(40*x) + \exp(30*x)$$

$$P7 = \exp(68*x) + 2*\exp(66*x) + 2*\exp(62*x) + 2*\exp(60*x) + 2*\exp(58*x) + \exp(56*x) + 2*\exp(54*x) + 4*\exp(48*x) + 2*\exp(44*x) + \exp(40*x) + 2*\exp(38*x) + 2*\exp(30*x) + \exp(20*x)$$

$$P8 = 2*\exp(64*x) + 3*\exp(60*x) + 2*\exp(58*x) + 2*\exp(54*x) + 2*\exp(50*x) + \exp(48*x) + 2*\exp(46*x) + 2*\exp(40*x) + 2*\exp(36*x) + \exp(32*x) + 2*\exp(30*x) + 2*\exp(22*x) + \exp(12*x)$$

$$P9 = \exp(62*x) + 2*\exp(60*x) + 2*\exp(58*x) + \exp(54*x) + 2*\exp(52*x) + 2*\exp(48*x)$$

$$+\exp(42*x)+2*\exp(40*x)+2*\exp(34*x)+\exp(26*x)+2*\exp(24*x)+2*\exp(16*x)+\exp(6*x)$$

$$P10 = 2*\exp(60*x)+\exp(58*x)+2*\exp(54*x)+\exp(50*x)+2*\exp(44*x)+\exp(38*x) \\ +2*\exp(30*x)+\exp(22*x)+2*\exp(12*x)+\exp(2*x)$$

$$P11 = \exp(60*x)+\exp(56*x)+\exp(48*x)+\exp(36*x)+\exp(20*x)+1$$

V. Spectres visibles des échantillons de baguette et de grille de HAH-Pz

Les mesures de spectroscopie UV-Visible sur les solutions de baguette (chap. 3, § I.2.2.a) et de grille (chap. 3, § I.4.2.a) du ligand HAH-Pz n'ayant pas montré la présence de bandes d-d dans la gamme de concentration de travail ($[10^{-3} ; 10^{-2}]$ M), nous avons enregistré les données dans le domaine du visible sur les mêmes échantillons, à des concentrations inférieures ($[5 \cdot 10^{-5} ; 5 \cdot 10^{-4}]$ M). Les résultats obtenus sur l'échantillon de baguette et de grille sont présentés en figure 3 (haut et bas, respectivement).

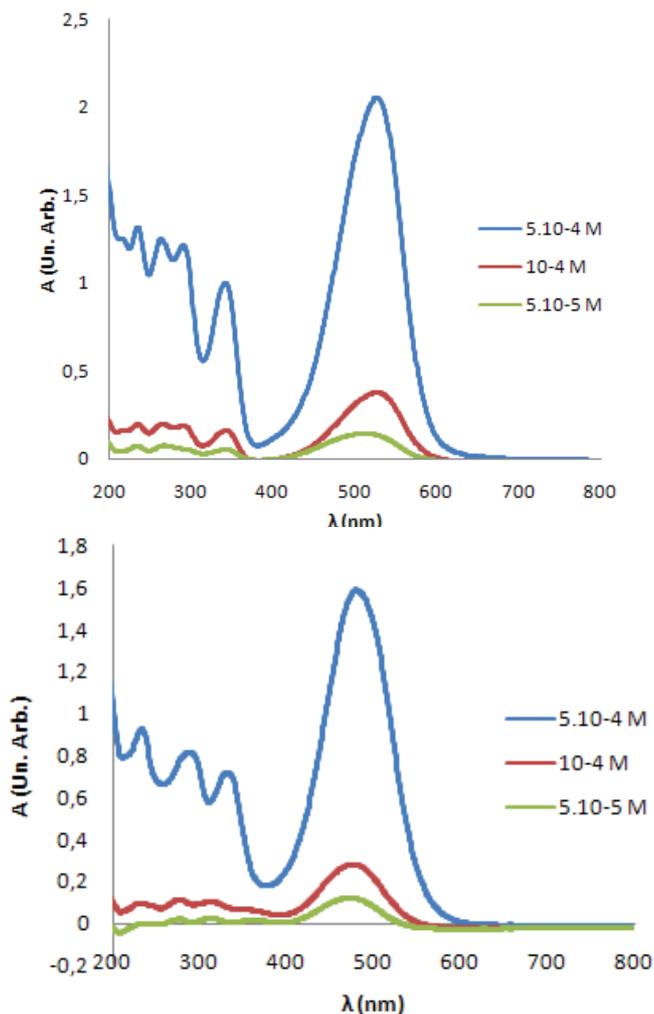


Figure 3 : Evolution des spectres UV-Visible de la baguette (haut) et de la grille (bas) de HAH-Pz en fonction de la concentration en complexe dans la gamme $[5 \cdot 10^{-4} ; 5 \cdot 10^{-5}]$ M dans l'acétonitrile.

Dans cette gamme de travail, on constate que λ_{\max} et ε ne varient pas en fonction de la concentration, $\lambda_{\max} = 523$ nm dans le cas de l'échantillon de baguette et $\lambda_{\max} = 479$ nm dans le cas de la grille. Toutefois, nous n'avons aucune information quant à la stabilité de ces espèces aux concentrations d'étude.

VI. Résultats des différents essais d'ajustements effectués avec les données de susceptibilité RPE

Les ajustements des données expérimentales avec des lois théoriques telles qu'elles sont décrites au chapitre 2 (§ I.3.5) ont permis d'obtenir de nombreux jeux de paramètres, selon la nature de l'espèce considérée et la nature du couplage. Les résultats présentés dans le chapitre 2 sont ceux qui nous ont semblé le plus cohérent, au vu des résultats de spectroscopie visible et de spectrométrie de masse pour l'étude des solutions, ou de la diffraction des rayons X pour l'étude des cristaux. Toutefois, de nombreux autres ajustements 'numériquement acceptables' ont été obtenus. Nous donnons ici plusieurs exemples d'ajustements obtenus à l'aide de ces lois théoriques pour le cristal de grille de Trz-Ph (chap. 2, § III.3.2.a) et pour la solution de grille de Pym-H (chap. 2, § III.3.4.b).

4 spins				2 spins		R ²
J ₄₁ /k _B (K)	x ₄₁ (%)	J ₄₂ /k _B (K)	x ₄₂ (%)	J ₂ /k _B (K)	x ₂ (%)	
+ 1.5 ± 0.2	71.4 ± 1.8	--	--	- 36.7 ± 3.0	28.4 ± 1.9	0.96684
+ 13.9 ± 1.6	34.6 ± 0.8	--	--	- 28.6 ± 1.8	65.4 ± 0.8	0.93541
+ 18.0 ± 2.1	40.5 ± 1.3	- 25.3 ± 2.4	59.5 ± 2.1	--	--	0.97546

Tableau 4 : Ajustements pour le cristal de grille de Trz-Ph.

Les ajustements présentés ici ont été obtenus à partir d'autres cristaux de la grille de Trz-Ph, issus d'autres lots de cristallisation. Comme cela a été explicité dans le chapitre 2, nous avons voulu vérifier que le comportement observé était bel et bien imputable au cristal. Or, le même résultat a été obtenu pour tous les cristaux, à savoir la somme de deux comportements antagonistes. Le tableau 4 présente les différents ajustements obtenus pour ces cristaux. Les constantes de couplage sont du même ordre de grandeur que celles indiquées au chapitre 2 (§ III.3.2.a).

Le tableau suivant présente les résultats des ajustements obtenus pour la grille de Pym-H à une concentration de 10⁻³ M, c'est-à-dire lorsqu'un comportement antiferromagnétique unique est apparent.

4 spins		2 spins		1 spin	R ²
J ₄ /k _B (K)	x ₄ (%)	J ₂ /k _B (K)	x ₂ (%)	x ₁ (%)	
- 11.9 ± 2.5	9.7 ± 0.8	- 77.0 ± 22.5	5.4 ± 1.9	84.9 ± 2.7	0.99547
- 29.7 ± 4.6	11.6 ± 1.4	- 2.4 ± 0.5	88.4 ± 1.4	--	0.99271
- 17.9 ± 1.5	10.8 ± 0.5	--	--	89.2 ± 0.5	0.98967
--	--	- 25.7 ± 2.3	9.9 ± 0.5	90.1 ± 0.5	0.98086

Tableau 5 : Ajustements pour la grille de Pym-H à 10⁻³ M.

VII. Etude d'une poudre de cristaux désolvatés

Lors de la mise au point du protocole expérimental, des essais ont été effectués avec des poudres issues d'échantillons cristallins de grille tirés sous vide afin d'éliminer le mélange solvant/non solvant présent dans le tube de cristallisation. L'objectif était de nous assurer de l'intégrité des cristaux une fois retirés de leur liqueur de cristallisation, comme pour les échantillons étudiés par SQUID. La figure suivante représente la dépendance en température de la susceptibilité RPE, sous la forme $\chi T = f(T)$, pour la poudre de cristaux de grille de Trz-Ph.

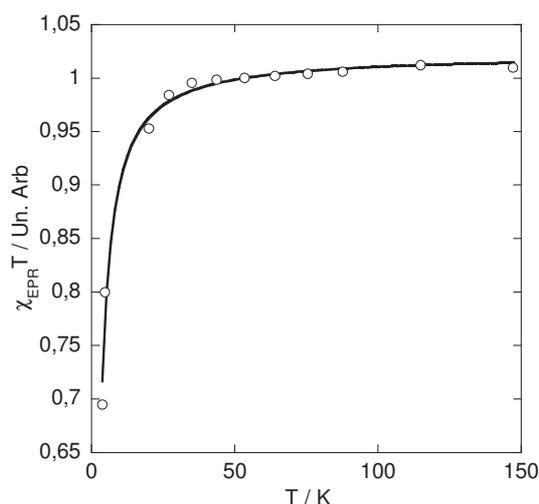


Figure 5 : Dépendance en température du produit de la susceptibilité RPE par la température, pour les cristaux désolvatés de grille de Trz-Ph. Le trait continu représente l'ajustement théorique.

L'ajustement pour une grille tétranucléaire donne une constante de couplage $J_{AF}/k_B = -2.3 \pm 0.3$ K, résultant donc en un état de spin singulet fondamental ($S = 0$). La différence de comportement observé est flagrante avec les cristaux dans leur liqueur de cristallisation. En effet, après tirage sous vide des cristaux de grille, un comportement antiferromagnétique unique est observé, preuve que l'unité grille ne demeure pas intacte lors de la mise à l'air des échantillons. C'est pourquoi nous nous sommes davantage concentrés sur l'étude d'échantillons dont nous pouvons avoir des indications concernant leur constitution : édifices en solution avec le protocole mis au point, et cristaux dans leur solution mère.

¹ S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42-55.

² J. Nelder, R. Mead, *Computer Journal*, **1965**, 7, 308-313.

³ L. Cheng, W.-X. Zhang, B.-H. Ye, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1135-1143.

Christophe BURG
Elaboration de bâtonnets et de grilles
supramoléculaires – Etude de leurs
propriétés magnétiques

La synthèse supramoléculaire permet de dépasser le jeu du hasard dans les rencontres intermoléculaires en programmant l'assemblage des briques moléculaires selon des stratégies déterministes. De telles prédispositions architecturales sont d'un intérêt majeur en nanosciences pour l'obtention de nano-objets moléculaires et leur organisation à l'échelle nanométrique. On peut imaginer réaliser des dispositifs de taille nanométrique en dotant de propriétés particulières les synthons de ces assemblages. Le travail présenté dans cette thèse de doctorat illustre en intégralité cette démarche, de la synthèse à la caractérisation des propriétés magnétiques de baguettes dinucléaires et grilles tétranucléaires dont les sites métalliques sont paramagnétiques. Une étude approfondie des conditions d'obtention de ces objets a été effectuée en utilisant des méthodes de caractérisation physico-chimiques. L'étude de leurs propriétés magnétiques a été menée principalement par Résonance Paramagnétique Electronique pour étudier les complexes formés en solution. Les contraintes géométriques qui sont exploitées par la synthèse supramoléculaire présentent un intérêt pour l'obtention de propriétés magnétiques particulières.

Chimie supramoléculaire ; Magnétisme moléculaire ; Résonance Paramagnétique Electronique.

The elaboration of well-defined geometrical molecular arrangements is a key issue of supramolecular chemical synthesis. This ability is of major interest in the field of nanosciences in order to get well organized supramolecular architectures at the nanoscale. Upon endowing with peculiar physical and/or chemical properties the molecular synthons of such architectures one may think of building original devices. Such a strategy is actually the driving force of this PhD work, which reports on the synthesis and the subsequent characterization of dinuclear stick and tetranuclear grid complexes with paramagnetic metal ions.

A comprehensive study of the stability in solution of these supramolecular objects has been carried out with the help of various spectroscopic methods. A thorough investigation of their magnetic properties has been performed in solution by Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy. Thanks to its geometrical rules, the efficiency of the supramolecular synthetic strategy is demonstrated to determine the magnetic properties of the studied complexes.

Supramolecular chemistry ; Molecular magnetism ; Electron paramagnetic resonance.