



**HAL**  
open science

# Magnétisme photo-induit dans de nouveaux matériaux dérivés des octacyanométallates

Guillaume Rombaut

► **To cite this version:**

Guillaume Rombaut. Magnétisme photo-induit dans de nouveaux matériaux dérivés des octacyanométallates. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT : . tel-00010259

**HAL Id: tel-00010259**

**<https://theses.hal.science/tel-00010259>**

Submitted on 23 Sep 2005

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

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

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I**

**Ecole Doctorale des Sciences Chimiques**

par

**Guillaume ROMBAUT**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

---

## **Magnétisme photo-induit dans de nouveaux matériaux dérivés des octacyanométallates**

---

**Soutenue le 04 juillet 2001**

**Après avis de :**

<b>M. J.-J. GIRERD</b>	Professeur	<i>LCI Paris</i>	Rapporteurs
<b>M. M. JULVE</b>	Professeur	<i>Université de Valence</i>	

**Devant la Commission d'examen formée de :**

<b>M. P. DELHAES</b>	Directeur de recherche	<i>CRPP Bordeaux</i>	Président
<b>M. J.-J. GIRERD</b>	Professeur	<i>LCI Paris</i>	Rapporteurs
<b>M. M. JULVE</b>	Professeur	<i>Université de Valence</i>	
<b>M. J. ETOURNEAU</b>	Professeur	<i>ICMCB Bordeaux</i>	Examineurs
<b>Mme C. MATHONIERE</b>	Maître de Conférences	<i>ICMCB Bordeaux</i>	
<b>M. Ch. CARTIER DIT MOULIN</b>	Chargé de Recherche	<i>LCIMM Paris</i>	
<b>M. D. GATTESCHI</b>	Professeur	<i>Université de Florence</i>	



Il m'est difficile de rédiger ces quelques lignes car si j'ai achevé ces trois années de doctorat c'est au départ grâce Olivier Kahn qui avait su me communiquer sa passion pour la recherche. Ma première année de thèse au sein du laboratoire des Sciences Moléculaires restera une expérience très forte au cours de laquelle j'ai pu apprécier ses qualités humaines et scientifiques. Ce n'est pas sans regrets que je souhaite lui exprimer aujourd'hui mes plus sincères remerciements.

Je tiens à remercier Messieurs Jean-Jacques Girerd et Miguel Julve pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Messieurs Dante Gatteschi et Christophe Cartier dit Moulin qui ont bien voulu participer à mon jury de thèse. Je remercie Monsieur Jean Etourneau pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineur.

J'ai été encadré au cours de ces trois années par Corine Mathonière et je tiens à lui témoigner ici ma reconnaissance. Ce travail a été le fruit de nombreuses collaborations et je souhaite remercier l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai pu travailler.

Enfin, je remercie l'ensemble des membres du groupe des sciences moléculaires avec lesquels j'ai partagé trois années formidables. Merci aux membres du bureau C09 pour m'avoir supporté, surtout la dernière année...



# Sommaire

<i>Introduction</i>	1
<b>Chapitre 1 - Matériaux moléculaires : magnétisme et lumière</b>	5
<b>1.1. Photomagnétisme : un essai de classification</b>	8
1.1.1. Etat photo-induit par une transformation réversible	9
a - Magnétisme photo-induit sans transfert d'électron	10
b - Magnétisme photo-induit avec transfert d'électron	15
c - Magnétisme photo-assisté	20
1.1.2. Etat photo-induit par une transformation non réversible	25
a - Photochimie à l'état solide	25
b - Magnétisme photo-induit par une transition de phase magnétique	28
<b>1.2. Propriétés photomagnétiques du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub></b>	32
1.2.1. Mise en évidence de l'effet photomagnétique	33
1.2.2. Analyse du phénomène à l'échelle microscopique	35
1.2.3. Discussion et perspectives	37
<b>1.3. Les objectifs de ce travail</b>	39
Références bibliographiques	41
<b>Chapitre 2 - Synthèses et analyses structurales de nouveaux composés     dérivés des octacyanométallates</b>	45
<b>2.1. Les octacyanométallates : des précurseurs prometteurs pour les matériaux         magnétiques</b>	48

2.1.1. Synthèse, structure et propriétés physiques	48
2.1.2. Propriétés photochimiques en solution	55
a - Photo-oxydation	55
b - Photo-aquation	57
2.1.3. Les systèmes bimétalliques connus	60
a - Les complexes du type sel-double	60
b - Les systèmes bimétalliques covalents	62
2.1.4. Stratégies	65
<b>2.2. Le composé <math>[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}</math></b>	<b>67</b>
2.2.1. Synthèse et caractérisations	67
2.2.2. Structure cristalline	68
<b>2.3. Le composé <math>[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>71</b>
2.3.1. Synthèse et caractérisations	71
2.3.2. Structure cristalline	72
<b>2.4. Composés tridimensionnels bimétalliques</b>	<b>75</b>
2.4.1 Les composés $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75
a - Synthèse et caractérisations	75
b - Structure cristalline	76
2.4.2 La famille de composés $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$	79
a - Synthèse et caractérisations	80
b - Structure cristalline	82
c - Diffraction des rayons X sur poudre	85
d - Etude par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	91
e - Etude des composés $\text{Cu}-\text{M}(\text{CN})_8$ (M = Mo, W) par spectroscopie d'absorption des rayons X	101
<b>2.5. Conclusion du chapitre 2</b>	<b>105</b>

**Chapitre 3 - Magnétisme et photomagnétisme de nouveaux matériaux  
dérivés des octacyanométallates** 109

**3.1. Propriétés magnétiques des composés bimétalliques** 112

3.1.1. Etude du composé trinuécléaire  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  112

3.1.2. Etude du composé unidimensionnel  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  113

3.1.3. Etude des composés tridimensionnels  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  114

3.1.4. Etude des composés du système  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  115

3.1.5. Conclusion 117

**3.2. Propriétés photomagnétiques des systèmes bimétalliques** 118

3.2.1. Dispositif expérimental et principe de la mesure 118

a - Dispositif expérimental 118

b - Mode opératoire 120

3.2.2. Etude des composés bimétalliques à valence localisée 121

a - Etude des précurseurs  $\text{K}_4[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) 121

b - Etude du composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  127

c - Etude du composé  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  130

d - Etude du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  134

3.2.3. Etude des composés bimétalliques à valence délocalisée 136

a - Etude du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  137

b - Etude du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  144

**3.3. Discussion générale** 145

3.3.1. Discussion sur les composés bimétalliques à valence localisée 145

a - Discussion	145
b - Perspectives	148
3.3.2. Discussion sur les composés bimétalliques à valence délocalisée	150
a - Discussion sur le transfert d'électron photo-induit	150
b - Réversibilité, relaxation et fatigabilité	153
c - Nature de l'interaction magnétique dans l'état photo-induit	154
d - Perspectives	155
<b>3.4. Conclusion du chapitre 3</b>	156
Références bibliographiques	158
<b>Chapitre 4 - Systèmes hybrides organique-inorganique</b>	159
<b>4.1. Films de Langmuir-Blodgett et octacyanométallates</b>	162
4.1.1. Principe et préparation des films LB	162
4.1.2. Etude photomagnétique du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	165
a - Conditions expérimentales	166
b - Résultats préliminaires	166
c - Interprétation et perspectives	167
4.1.3. Conclusion	168
<b>4.2. Conducteurs moléculaires et octacyanométallates</b>	169
4.2.1. Synthèse et caractérisation du composé $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	169
a - Synthèse	169
b - Caractérisations	170
4.2.2. Etude cristallographique	170
a - Description générale des structures cristallines	171
b - Analyse des motifs anioniques et cationiques	173

c - Analyse des interactions intrafeuillelet	175
4.2.3. Propriétés physiques	177
a - Conductivité électrique	177
b - Propriétés magnétiques et RPE	178
4.2.4. Conclusion et perspectives	180
<b>4.3. Conclusion du chapitre 4</b>	181
Références bibliographiques	182
<b><i>Conclusion</i></b>	183
Annexe 1	189
Annexe 2	203
Annexe 3	229

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer.

- 1 - Structural and photomagnetic studies of a 1-D bimetallic chain  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (L = macrocycle) : analogy with the photo-oxidation of  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
G. Rombaut, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière and O. Kahn, *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 20, 3609
- 2 - Hepta/Octa cyanomolybdates with  $\text{Fe}^{2+}$  : influence of the valence state of Mo on the magnetic behavior  
A. K. Sra, G. Rombaut, F. Lahitête, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, J. V. Yakhmi and O. Kahn, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 871
- 3 - Structural and photomagnetic studies of two compounds in the system  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  : from trinuclear molecule to infinite network  
G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1151
- 4 - A new charge transfer salt  $(\text{TTF})_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ; crystal structure, transport and magnetic properties ; TTF = tetrathiafulvalene  
G. Rombaut, S. S. Turner, D. Le Pelven, C. Mathonière, P. Day, K. Prout, soumis à *J. Chem Soc. Dalton Trans.*
- 5 - Structures and magnetic properties of  $\text{M}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Comparison of photo-induced magnetic effects in  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W)  
G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst and P. Lecante, accepté à *Inorg. Chim. Acta*

## **Liste des collaborations**

\* Diffraction des rayons X sur monocristaux :

Stéphane Golhen et Lahcène Ouahab  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
Université de Rennes I

\* Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) :

Marc Verelst et Pierre Lecante  
Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES)  
Toulouse

\* Absorption des rayons X (XANES et EXAFS) :

Christophe Cartier dit Moulin et Françoise Villain  
Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires  
Université Pierre et Marie Curie

\* Films de Langmuir-Blodgett :

Christophe Mingotaud, Eliane Dupart et Gemma Romualdo Torres  
Centre de Recherche Paul-Pascal (CRPP)  
Bordeaux

\* Conducteurs moléculaires :

Scott Turner, Delphine Le Pévelen et Peter Day  
Davy-Faraday Research Laboratory  
Royal Institution of Great-Britain

## Glossaire

\*  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  : composé trinuélaire (bpy = bipyridine)

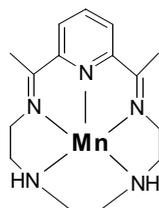
\*  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : composé unidimensionnel (chaîne)

\*  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) : composés tridimensionnels

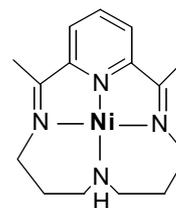
\*  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) : composés tridimensionnels

\*  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : composés tridimensionnels

\*  $[\text{Mn}(\text{L}_1)]^{2+}$  :

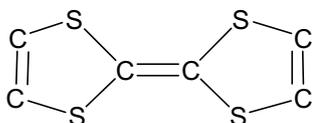


\*  $[\text{Ni}(\text{L}_2)]^{2+}$  :



\*  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : sel double à transfert de charge

\* TTF :



\* MLCT : bande de transfert de charge métal-ligand

\* MSCT : bande de transfert de charge métal-solvant

# **Introduction**



## Introduction

*“I have worked in the field of molecular magnetism for almost two decades and I have been more and more fascinated by the beauty of this area and by the diversity it presents. [...] Molecular magnetism is essentially multidisciplinary.” - O. Kahn<sup>1</sup>*

Ces quelques lignes, issues de l'introduction du livre *Molecular Magnetism* écrit par Olivier Kahn il y a maintenant une dizaine d'années, prennent un sens encore plus fort aujourd'hui avec l'émergence récente de nouvelles thématiques de recherche. Les axes clés de ces nouveaux champs disciplinaires sont, de manière générale, l'obtention de "matériaux polyfonctionnels" et de "matériaux à propriétés physiques modulables" qui nécessitent des connaissances multiples. Ce travail s'inscrit dans la deuxième catégorie de matériaux, et plus particulièrement dans le contrôle des propriétés magnétiques de composés à précurseurs moléculaires par la lumière. Tout au long du manuscrit, le lecteur pourra se rendre compte que ce travail a ainsi fait l'objet de plusieurs collaborations, indispensables à une meilleure compréhension des phénomènes observés, et se situe à la frontière de plusieurs disciplines.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons tout d'abord définir le terme de photomagnétisme, largement employé, mais qui ne fait référence à l'heure actuelle à aucun cadre précis. Nous aborderons ensuite, sur la base de cette définition, une revue des différents résultats de la littérature en les classifiant suivant les mécanismes impliqués lors des processus photo-induits. En effet, les articles liés à ce domaine de recherche sont suffisamment nombreux aujourd'hui pour que certaines lignes directrices correspondant à des stratégies distinctes se dégagent. Dans un second temps, nous analyserons plus en détail le comportement photomagnétique des composés dérivés du bleu de Prusse appartenant au système  $\text{Co/Fe}(\text{CN})_6$  qui, pour certains, montrent le passage d'un état paramagnétique à un état ordonné sous irradiation lumineuse.

---

<sup>1</sup> O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1993, Wiley-VCH, New-York

Le deuxième chapitre se décompose en deux parties. La première partie regroupe les données bibliographiques, notamment les propriétés photochimiques, relatives aux précurseurs octacyanométallates  $M^{IV}(CN)_8^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ). Les différentes stratégies envisageables pour obtenir des systèmes photomagnétiques à partir de ces espèces seront également abordées. Dans la deuxième partie, nous présenterons les structures cristallines, obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux, des différents composés synthétisés au cours de cette thèse. Une étude structurale sur poudre plus détaillée réalisée sur une famille de composés  $M^{II}/M^{IV}(CN)_8$  ( $M' = \text{élément de transition 3d}, M = Mo, W$ ) sera également décrite.

Le troisième chapitre aborde l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des matériaux décrits au chapitre précédent et il constitue le cœur de cette thèse. Nous verrons quels sont les comportements observés sous irradiation lumineuse suivant les domaines de longueur d'onde utilisés et nous essaierons de comprendre les phénomènes impliqués et les mécanismes mis en jeu. Nous nous attacherons notamment à faire ressortir des corrélations entre les propriétés photomagnétiques mesurées et les structures des composés.

Enfin, le quatrième chapitre, qui regroupe les résultats issus de deux collaborations, nous permettra d'ouvrir ce travail sur de nouvelles perspectives. Dans un premier temps, il sera discuté de l'intercalation de nos matériaux dans des films de Langmuir-Blodgett dans le but d'utiliser de nouvelles techniques de caractérisation, en particulier spectroscopiques, qui nécessitent une mise en forme des échantillons. Dans un second temps, nous présenterons un composé associant un réseau cationique conducteur moléculaire et le précurseur octacyanomolybdate comme réseau anionique, l'objectif étant ici d'obtenir un matériau polyfonctionnel photosensible.

Nous concluons ensuite ce travail en rappelant les principaux résultats obtenus et en les replaçant dans le contexte plus général des matériaux photomagnétiques à précurseurs moléculaires.

# Chapitre 1

## Matériaux à précurseurs moléculaires : magnétisme et lumière

<b>1.1. Photomagnétisme : un essai de classification</b>	8
1.1.1. Etat photo-induit par une transformation réversible	9
a - Magnétisme photo-induit sans transfert d'électron	10
b - Magnétisme photo-induit avec transfert d'électron	15
c - Magnétisme photo-assisté	20
1.1.2. Etat photo-induit par une transformation non réversible	25
a - Photochimie à l'état solide	25
b - Magnétisme photo-induit par une transition de phase magnétique	28
<b>1.2. Propriétés photomagnétiques du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub></b>	32
1.2.1. Mise en évidence de l'effet photomagnétique	33
1.2.2. Analyse du phénomène à l'échelle microscopique	35
1.2.3. Discussion et perspectives	37
<b>1.3. Les objectifs de ce travail</b>	39
Références bibliographiques	41



# **Chapitre 1**

## **Matériaux à précurseurs moléculaires : magnétisme et lumière**

L'ingénierie moléculaire a pour objectif d'établir les relations entre structure cristalline et propriétés macroscopiques du solide. Ces corrélations permettent lorsqu'elles sont bien établies d'optimiser des voies de synthèse afin d'obtenir un matériau finalisé avec des propriétés spécifiques et prévisibles.<sup>1</sup> Les précurseurs et les stratégies de synthèse dont dispose le chimiste en sciences moléculaires sont très variés. Cette diversité lui permet d'imaginer la construction de matériaux possédant des architectures et des propriétés physiques très différentes.

Ainsi, depuis une vingtaine d'années, plusieurs domaines de recherche ont émergé en science moléculaires. Nous pouvons citer la conception de nouveaux aimants,<sup>2</sup> de systèmes pour le stockage d'information et l'électronique moléculaire,<sup>3</sup> de matériaux pour l'optique non-linéaire,<sup>4</sup> de conducteurs électroniques et même de supraconducteurs.<sup>5</sup> En ce qui concerne les systèmes magnétiques, les premiers composés présentant une aimantation spontanée en dessous d'une température critique (appelée température de Curie) furent découverts au milieu des années 1980.<sup>6</sup> Très vite, les recherches se sont orientées vers des matériaux avec des température de Curie de plus en plus élevées, notamment en vue d'obtenir des températures d'ordre voisines de la température ambiante.<sup>7</sup>

La chimie moléculaire permet également d'imaginer la synthèse de composés possédant simultanément plusieurs propriétés physiques. Il est ainsi possible d'obtenir des matériaux magnétiques présentant une seconde propriété comme de l'optique non-linéaire,<sup>8</sup> de la conductivité,<sup>9</sup> de la chiralité optique,<sup>10</sup> les limites n'étant quasiment fixées que par l'imagination du chimiste. Cependant, bien que ces matériaux polyfonctionnels suscitent l'intérêt de nombreuses équipes à travers le monde, peu de résultats ont été obtenus jusqu'à présent sur les possibles interactions entre propriétés physiques au sein d'un composé.

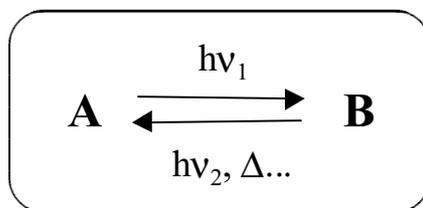
Une autre voie de recherche consiste à obtenir des matériaux possédant une propriété physique modulable par une perturbation extérieure. Aujourd'hui, le contrôle des propriétés magnétiques de systèmes à précurseurs moléculaires par une irradiation lumineuse est un thème de recherche actif. Ce contrôle du magnétisme par la lumière a donné naissance à un

nouveau champ disciplinaire : **le photomagnétisme**. La notion de contrôle d'une propriété par une perturbation extérieure implique de façon implicite, dans la perspective d'applications et d'utilisations de tels matériaux, une réversibilité des modifications observées. Avant de poursuivre, il faut différencier les termes de photomagnétisme et de magnéto-optique. Le domaine de la magnéto-optique concerne l'influence du magnétisme d'un matériau sur une radiation électromagnétique alors que **le photomagnétisme traite de l'influence d'une radiation électromagnétique sur les propriétés magnétiques d'un matériau**.<sup>11</sup>

Par la suite, nous nous limiterons dans cette définition du photomagnétisme aux phénomènes observés à l'état solide et pour des radiations électromagnétiques allant du domaine Ultra-Violet (UV) au domaine Infra-Rouge (IR).

## 1.1. Photomagnétisme : un essai de classification

Les résultats récents de photomagnétisme sur des composés issus des sciences moléculaires sont aujourd'hui assez nombreux pour tenter de classer ces matériaux suivant les mécanismes mis en jeu. Nous nous proposons pour cela de considérer comme élément déterminant dans notre classification la réversibilité de la transformation photo-induite. La définition de la réversibilité que nous choisissons est la suivante : une transformation d'un état A vers un état B photo-généré sera dite réversible si, sous l'action d'une seconde perturbation physique extérieure (lumière, température, pression...), le système revient de "façon directe" à l'état initial A. Les termes "façon directe" signifient que le retour de B vers A s'effectue par l'application d'une seule perturbation physique extérieure, ce qui exclut les cycles. Cette définition peut se résumer par le schéma suivant :



Par abus de langage nous parlerons souvent dans la suite d'état photo-induit réversible ou non, sachant que la notion de réversibilité est liée au mécanisme intervenant au cours de la transformation et conduisant à un effet photomagnétique.

Cette définition de la réversibilité qui va nous aider à classer les matériaux présentant un effet photomagnétique impose une remarque. Dans la plupart des résultats de la littérature, les auteurs ont peu étudié la réversibilité expérimentale de leurs systèmes car les expériences sont récentes et la plupart du temps délicates. De plus, vient s'ajouter le problème de la stabilité du matériau sous irradiation lumineuse. Ainsi, il est possible qu'un matériau après irradiation et relaxation ne présente pas exactement les mêmes propriétés magnétiques qu'avant toute irradiation, non pas du fait de la non réversibilité du mécanisme impliqué, mais par une forte fatigabilité sous excitation lumineuse. Les travaux sont souvent incomplets par rapport à cet aspect et nous le négligerons dans notre classification. Nous ne tiendrons compte que de la réversibilité "théorique" de l'état photo-induit liée au mécanisme mis en jeu.

Voyons maintenant comment s'inscrivent les différents résultats connus dans la littérature selon cette notion de réversibilité. Dans chacun des exemples que nous décrirons, nous nous attacherons au mécanisme responsable de l'effet photomagnétique, la ou les techniques d'irradiation et de détection utilisées ainsi que la température à laquelle l'effet est observé.

### **1.1.1. Etat photo-induit par une transformation réversible**

Nous allons distinguer trois catégories de systèmes photomagnétiques suivant la nature de la transformation intervenant lors de l'irradiation. Nous distinguerons les systèmes avec ou sans transfert d'électron photo-induit et les systèmes faisant intervenir un mécanisme n'impliquant pas les centres métalliques.

L'importance du transfert d'électron en chimie de coordination a été reconnue notamment par l'attribution des prix Nobel de chimie à H. Taube en 1983 pour l'étude de complexes Ru(II)-Ru(III)<sup>12</sup> et à R.A. Marcus en 1992 pour les aspects théoriques du phénomène.<sup>13</sup> Nous considérerons qu'il y a transfert d'électron lorsque le mécanisme se rapporte à cette théorie. Dans ce cadre, une bande de transfert de charge métal-ligand ne fait pas intervenir de transfert d'électron mais une redistribution de la densité électronique sur la molécule.

### a - Magnétisme photo-induit sans transfert d'électron

Trois types de résultats tout à fait distincts rentrent dans cette catégorie et dans chacun des cas nous donnerons les exemples les plus pertinents de la littérature.

#### i) Matériaux phosphorescents

Tout d'abord, il y a les matériaux ou molécules qui par irradiation lumineuse se trouvent dans un état électronique excité de multiplicité de spin différente de l'état initial et qui lors de leur désexcitation vont émettre un rayonnement lumineux. Les composés phosphorescents rentrent dans cette catégorie. Le changement de multiplicité de spin du système correspond à une transition optique interdite par les règles de sélection liées au spin, ce qui implique une durée de vie de l'état excité relativement longue (*ca.*  $\tau = 10^{-4}$ - $10^2$  s). La désexcitation peut alors être observée par des techniques telle que la RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) résolue en temps.

Les premiers travaux sur l'observation de la désexcitation d'un état triplet par RPE ont été réalisés par Hutchinson et Mangum<sup>14</sup> sur le naphthalène en solution solide dans un monocristal de durène et irradié par une lampe à vapeur de mercure. L'ensemble des composés phosphorescents peuvent être considérés comme des matériaux photomagnétiques à part entière bien qu'ils soient le plus souvent étudiés pour leurs propriétés optiques. Il existe dans la littérature un certain nombre d'études par RPE de l'état triplet excité de molécules organiques qui permettent de remonter au temps de vie et à la population de cet état indépendamment des études optiques de phosphorescence.<sup>15</sup> Ce n'est que récemment que cette propriété a été utilisée pour réaliser des systèmes magnétiques. Une équipe japonaise a ainsi lié des radicaux stables iminonitroxides à des molécules organiques dérivées de l'anthracène pouvant sous excitation lumineuse conduire à l'apparition d'un couplage magnétique intramoléculaire grâce à la formation d'un état triplet métastable.<sup>16</sup>

Comme le montre la figure 1, les radicaux organiques, faiblement couplés avant excitation lumineuse, présentent des interactions ferromagnétiques entre eux et avec la partie organique de la molécule lorsque celle-ci se trouve dans un état triplet métastable. Cette expérience a été menée à basse température (20-40 K) en matrice solide et l'excitation lumineuse a été réalisée à 355 nm par une source laser, l'effet ayant été suivi par RPE résolue en temps.

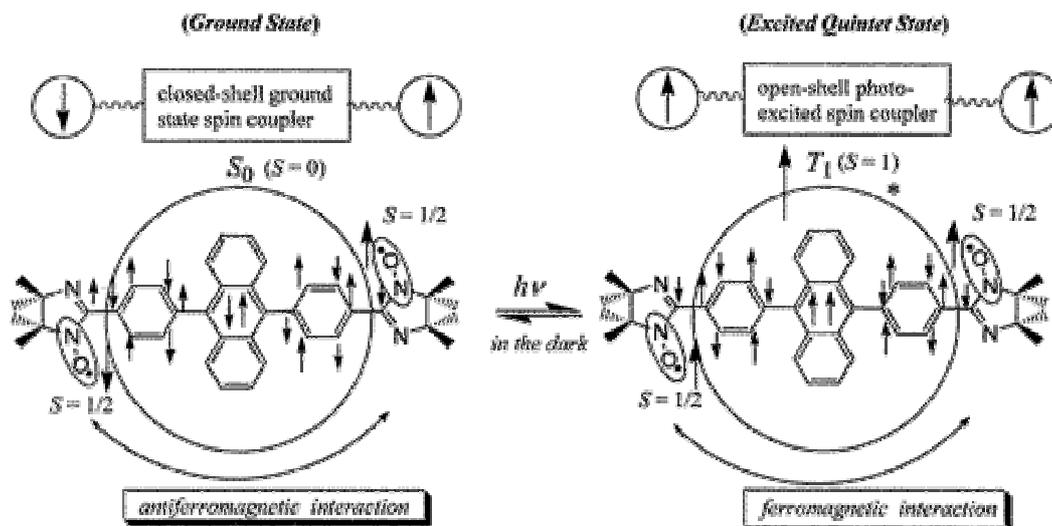


Figure 1 : schéma montrant l'alignement ferromagnétique des spins des radicaux par l'état triplet excité de la partie organique de la molécule.

Ce résultat démontre la possibilité d'utiliser les propriétés de molécules organiques phosphorescentes dans des systèmes moléculaires afin d'obtenir des interrupteurs magnétiques photosensibles. Cette nouvelle stratégie va sans doute ouvrir la voie pour de nombreuses équipes de recherche et conduire à des résultats très intéressants.

## ii) Matériaux à transition de spin

La deuxième classe de matériaux entrant dans cette catégorie concerne les composés à transition de spin présentant un effet LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping). En 1984, Decurtins<sup>17</sup> a observé pour la première fois que l'irradiation de cristaux de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  (ptz = propyl-tétrazole) dans l'état Bas-Spin (BS,  $S=0$ ) à basse température (20 K) avec une lumière verte ( $\lambda \approx 530$  nm) conduisait à un état excité métastable Haut-Spin (HS,  $S=2$ ) dont la durée de vie est supérieure à  $10^6$  s. En 1986, Hauser<sup>18</sup> a démontré que ce processus était réversible (reverse-LIESST), le retour vers l'état BS s'effectuant par irradiation dans la bande d'absorption de l'état HS ( ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ ) à 820 nm. Les deux processus sont illustrés sur la figure 2.

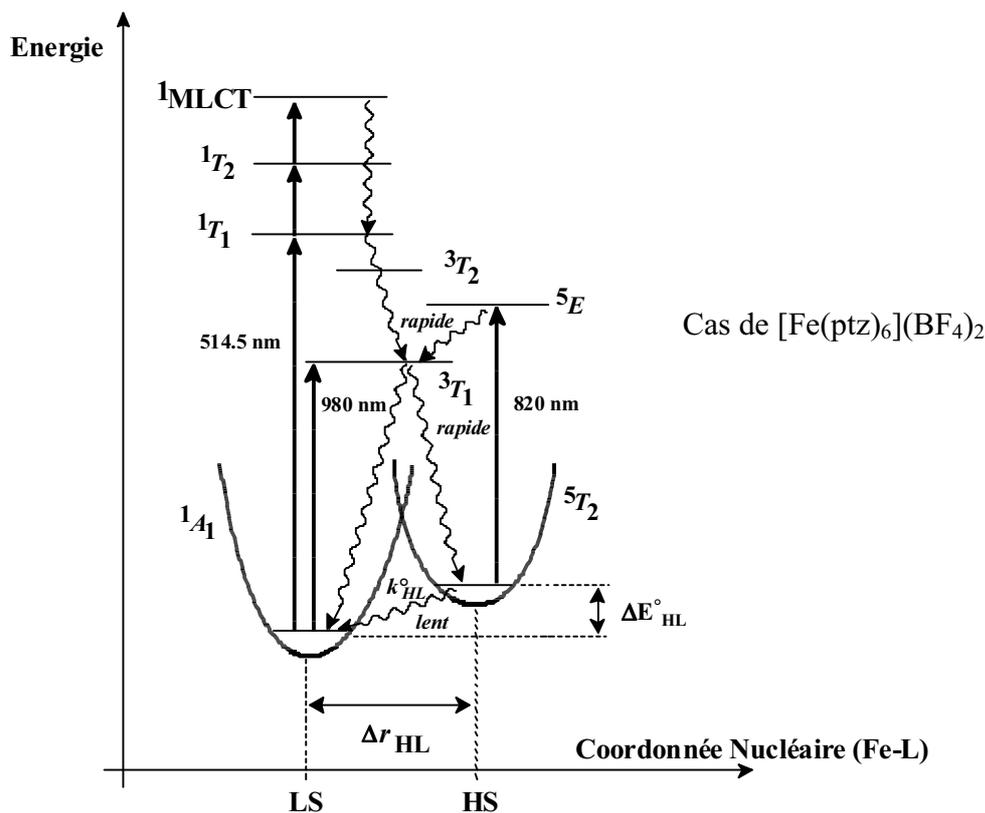


Figure 2 : diagramme de Jablonski proposé pour les effets LIESST et reverse-LIESST.

Cet effet LIESST a principalement été étudié dans des complexes du Fe(II) du type  $\text{FeN}_6$ <sup>19</sup> mais il a récemment été mis en évidence pour l'environnement  $\text{FeP}_4\text{X}_2$ <sup>20</sup>. Il n'est donc pas exclu d'observer l'effet LIESST pour d'autres sphères de coordination mais aussi pour d'autres complexes métalliques, comme le démontre une publication récente sur un composé du Fe(III).<sup>21</sup> D'autre part, des résultats récents ont été obtenus sur des composés dinucléaires du Fe(II) montrant, lors du passage à l'état HS à basse température sous irradiation, l'apparition d'interactions magnétiques entre les centres métalliques.<sup>22</sup> L'étude de ce comportement dans des matériaux polynucléaires du Fe(II) est une voie active de recherche dans le domaine des matériaux à transition de spin. Les techniques utilisées pour suivre cet effet photomagnétique sont nombreuses (spectroscopie UV-Visible, Mössbauer, mesures magnétiques...), l'excitation lumineuse pouvant être réalisée par des sources lumineuses classiques.

L'effet LIESST est intéressant pour l'électronique moléculaire car le stockage d'une information par molécule est envisageable. Par ailleurs, ce processus est réversible, les phases d'écriture et d'effacement s'effectuant avec deux longueurs d'onde distinctes situées dans le domaine du visible. Enfin, les temps d'adressage à l'échelle de la molécule sont estimés

inférieurs à la nanoseconde et le processus est quasi-infatigable. La limitation principale de cet effet concerne la température à laquelle l'état photo-induit relaxe (pour des températures de l'ordre de 100 K) et de nombreuses équipes travaillent aujourd'hui pour augmenter cette température pour laquelle il y a une perte de l'information magnétique photo-inscrite.

### iii) Matériaux dérivés du nitroprussiate

Enfin, on trouve dans la littérature plusieurs résultats sur des précurseurs moléculaires contenant un groupement nitrosyl,<sup>23</sup> le plus étudié étant le nitroprussiate de sodium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>24</sup> Ces composés présentent, lorsqu'ils sont irradiés avec une longueur d'onde comprise entre 400 et 530 nm à basse température, un état excité métastable de durée de vie relativement longue. Lors de cette excitation lumineuse qui correspond à une bande MLCT, un électron est transféré d'une orbitale centrée sur le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sur une orbitale  $\pi^*$  du groupement nitrosyl  $\text{NO}^+$ . Ceci conduit à l'apparition d'un électron célibataire et donc d'un spin sur le fer et sur le nitrosyl, la molécule restant toutefois diamagnétique. Cet état métastable peut être effacé par chauffage au dessus de 190 K ou par une seconde irradiation avec une lumière de longueur d'onde comprise entre 600 et 800 nm. Toutefois, bien que le nombre de molécules transformées dans un cristal dépend du temps d'irradiation et de la puissance utilisée, le rendement n'excède jamais 50%. Le diagramme d'énergie du nitroprussiate dans l'état fondamental et excité est donné sur la figure 3 ci-dessous.

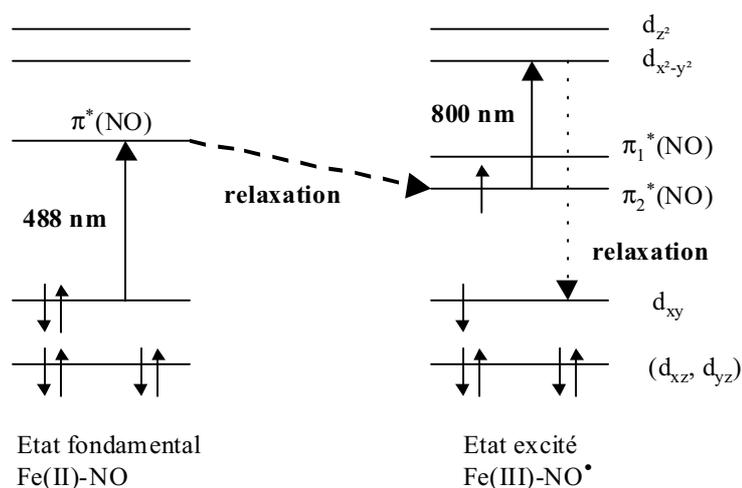


Figure 3 : diagramme d'énergie de l'état fondamental et excité du nitroprussiate.

L'utilisation de ces briques moléculaires pour obtenir des systèmes étendus pouvant présenter un effet photomagnétique à l'état solide est très récente.<sup>25</sup> Le seul résultat significatif a été obtenu par Z.Z. Gu & *al.*<sup>26</sup> en 1996 avec un composé dérivé du nitroprussiate de formule  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . La structure est semblable à celles décrites par Mullica & *al.*<sup>27</sup> pour d'autres métaux de transition c'est-à-dire tridimensionnelle, tous les ligands cyanure étant engagés dans des liaisons avec les centres métalliques. Avant irradiation, les spins des ions nickel n'interagissent pas et sont donc désordonnés, le matériau est paramagnétique. L'irradiation à 475 nm à basse température produit un transfert de charge du métal vers le groupement nitrosyl induisant l'apparition de deux spins  $S=1/2$  correspondant à un ion Fe(III) bas-spin et un radical  $\text{NO}^\bullet$  couplés antiferromagnétiquement. De plus, le spin photo-généré sur le Fe(III) se couple de manière ferromagnétique avec les voisins Ni(II) qui portent chacun un spin  $S=1$ . Le résultat de ces nouvelles interactions est la formation de clusters magnétiques de spin  $S=5$  dans le composé suivie par mesure magnétique à très basse température. Lorsque le composé est réchauffé, l'information photo-induite disparaît vers 200 K et le système relaxe vers son état initial. La figure 4 ci-dessous schématise le mécanisme de transfert de charge.

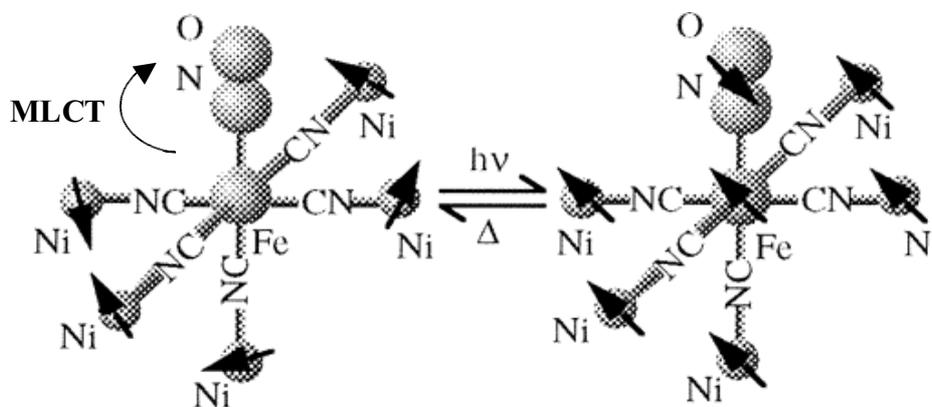


Figure 4 : formation de cluster de spin  $S=5$  sous irradiation lumineuse à 475 nm.

Cependant, l'efficacité de l'irradiation lumineuse est faible puisque seuls 1.9% des centres Fe(II) montrent une délocalisation électronique sur le groupement nitrosyl amenant à la formation de clusters magnétiques. Toutefois, ce résultat est un nouvel exemple sur les possibilités d'utiliser certaines molécules comme interrupteurs et ainsi de contrôler le magnétisme de matériaux par la lumière, ce concept pouvant se schématiser de la façon suivante (cf. figure 5) :

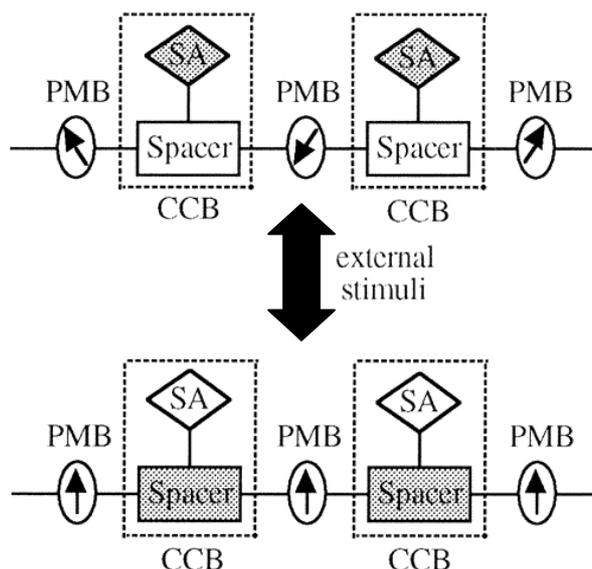


Figure 5 : modèle d'interrupteur moléculaire. Un bloc contrôleur du couplage (CCB) constitué d'un espaceur et d'un accepteur de spin (SA) reliant les spins de blocs paramagnétiques (PMB).<sup>26-b</sup>

### b - Magnétisme photo-induit avec transfert d'électron

Une autre voie prometteuse pour obtenir des systèmes photomagnétiques concerne les composés à valence mixte présentant un transfert d'électron entre sites métalliques. Une revue de la littérature de 1980 à 1993 montre plus de 2500 articles publiés durant cette période comportant le terme "valence mixte" dans le titre.<sup>28</sup> Une classification de ces composés a été proposée en 1967 par M.B. Robin et P. Day<sup>29</sup> basée sur la symétrie et la force du champ de ligand autour des ions métalliques. Cette classification, toujours largement utilisée aujourd'hui, sépare les composés à valence mixte en trois classes distinctes suivant la nature de la délocalisation électronique entre les sites métalliques.

Les composés de classe I possèdent par définition deux sites métalliques A et B possédant des champs de ligand très différents amenant à des états de valence parfaitement localisés. Ces composés peuvent être comparés à des isolants électriques. Les composés de classe III possèdent des centres A et B similaires (symétrie, champ de ligand) et un électron se trouve alors totalement délocalisé entre ces deux sites qui deviennent indiscernables. On peut assimiler ces matériaux à des conducteurs électriques.

Enfin, les composés auxquels nous allons nous intéresser appartiennent à la classe II pour lesquels une délocalisation électronique est possible mais nécessite le passage d'une barrière d'énergie. Ce coût énergétique lié au transfert d'électron correspond à l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire dans le spectre optique appelée bande d'intervalence relativement intense notée IVCT (InterValence Charge Transfer) par la suite. Cette bande d'intervalence se situe le plus souvent dans le domaine du visible et confère aux matériaux une forte coloration. La couleur intense du premier complexe de coordination connu, le bleu de Prusse  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  découvert en 1704 par Diesbach, provient de sa valence mixte entre les sites  $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ .

Dans cette catégorie de matériaux à précurseurs moléculaires montrant un effet photomagnétique par transfert d'électron nous pouvons distinguer deux types de résultats bien que le mécanisme mis en jeu soit le même.

i) Le premier résultat concerne un dérivé du bleu de Prusse de formule  $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$  obtenu par l'équipe du professeur Hashimoto. La première publication sur les propriétés photomagnétiques de ce composé date de 1996 dans la revue *Science*<sup>30</sup> et marque le début d'une nouvelle voie de recherche dans le domaine des sciences moléculaires en incitant de nombreuses équipes à s'intéresser à l'influence d'une irradiation lumineuse sur les propriétés magnétiques de composés à précurseurs moléculaires.

La formule  $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$  cache une composition chimique complexe avec beaucoup d'unités  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$  (unités paramagnétiques) et quelques paires  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$  (unités diamagnétiques) résultant d'une réaction redox lors de la formation du matériau. Ce système, qui comporte également des lacunes où viennent s'insérer des molécules d'eau, cristallise dans un réseau cubique faces centrées identique au bleu de Prusse. Il se comporte comme un aimant avec une température d'ordre de seize Kelvins ( $T_c = 16 \text{ K}$ ), les interactions entre les centres métalliques étant antiferromagnétiques. Le composé présente une bande d'intervalence dans son spectre optique liée à un transfert d'électron du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vers le  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Par irradiation dans cette bande avec une lumière rouge, les auteurs ont observé une augmentation de l'aimantation du matériau ainsi que de sa température de Curie ( $T_c$ ) qui passe à 19 Kelvins. Le retour à l'état initial est obtenu par une nouvelle irradiation dans le bleu ou un traitement thermique, ce qui démontre la réversibilité du phénomène (cf. figure 6).

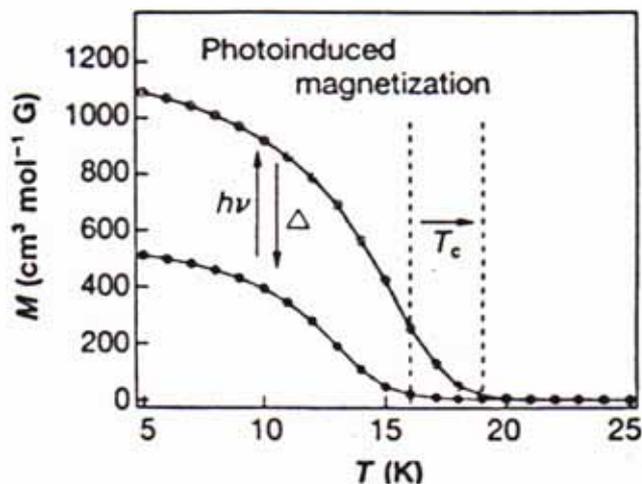


Figure 6 : effet photomagnétique observé dans le composé  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$  sous irradiation lumineuse et réversibilité par traitement thermique.

Ce comportement s'explique par un transfert d'électron au travers des ponts cyanure dans les paires diamagnétiques isolées  $Fe^{II}(S=0)-Co^{III}(S=0)$  conduisant à la formation de paires paramagnétiques  $Fe^{III}(S=1/2)-Co^{II}(S=3/2)$  qui vont alors contribuer au magnétisme du matériau comme le montre la figure 7 ci-dessous :

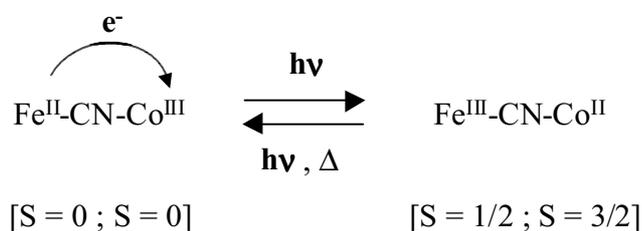


Figure 7 : transfert d'électron réversible photo-induit dans le composé  $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ .

Nous ne rentrerons pas ici en détail dans le mécanisme mis en jeu lors du transfert d'électron. Cet aspect ainsi que les nombreux résultats obtenus dans ce système  $Co/Fe(CN)_6$  seront analysés dans le paragraphe 1.2. page 32.

ii) Le second résultat concerne un composé dérivé du bleu de Prusse de formule  $[Fe^{II}_{0.4}Mn^{II}_{0.6}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$  montrant une inversion de pôle magnétique sous irradiation lumineuse.<sup>31</sup> Ce résultat montre la possibilité de modifier sous irradiation les

caractéristiques d'un aimant. Pour bien comprendre ce phénomène il est nécessaire de revenir sur deux autres résultats. Le premier concerne la possibilité de diminuer les interactions magnétiques dans un matériau sous irradiation lumineuse et le second sur les possibilités d'avoir un mélange d'interactions ferro et antiferromagnétiques au sein du même complexe polymétallique. Les auteurs s'appuient donc sur leur premier résultat obtenu sur le composé  $\text{Fe}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  qui montre une diminution du signal magnétique sous irradiation lumineuse. Cet effet n'est pas associé à un changement d'état de spin des ions métalliques (données Mössbauer) mais à une diminution de la force des interactions magnétiques.<sup>32</sup> Les auteurs expliquent ce comportement par le passage à un état métastable sous excitation lumineuse comme le montre la figure 8.

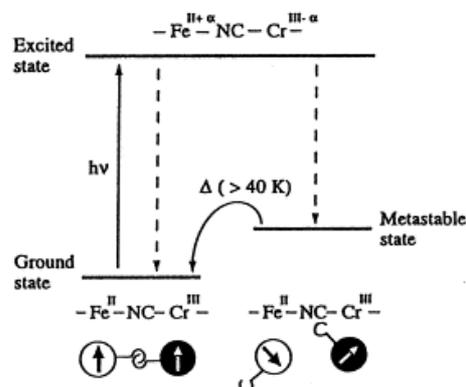


Figure 8 : effet photomagnétique observé pour le composé  $\text{Fe}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>32</sup>

D'autre part, cette même équipe a montré qu'il était possible de moduler le signe de l'aimantation spontanée dans des composés trimétalliques dérivés du bleu de Prusse dans lesquels coexistent des interactions ferro ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ ) et antiferromagnétiques ( $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ ).<sup>33</sup> La théorie du champ moléculaire<sup>34</sup> développée par Néel pour les réseaux tridimensionnels est un outil relativement efficace pour expliquer les propriétés magnétiques de tels systèmes. Dans ce cadre, le composé peut ainsi être considéré comme constitué de trois sous-réseaux indépendants, l'aimantation résultante en dessous de la température de Curie étant la somme algébrique des trois aimantations en interaction  $M_{\text{Mn}}$ ,  $M_{\text{Fe}}$  et  $M_{\text{Cr}}$ . En jouant sur la composition du matériau et en s'appuyant sur la théorie du champ moléculaire, les auteurs ont montré dans la solution solide  $[\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x}]_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  le passage d'une aimantation positive à négative dans la phase ordonnée à une température appelée température de compensation pour certains taux de substitution  $x$ .<sup>33-a</sup> La figure 9 ci-dessous représente le comportement particulier de ce complexe :

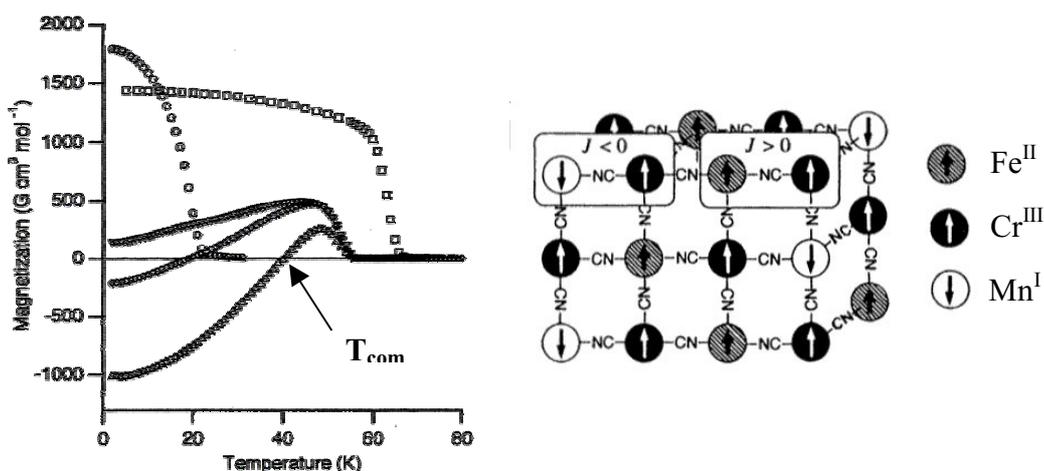


Figure 9 : variation de l'aimantation en fonction de la température pour  $[Fe^{II}_xMn^{II}_{1-x}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot zH_2O$  sous un champ de 10G ; ( $\square$ )  $x = 0$  ; ( $\nabla$ )  $x = 0.38$  ; ( $\diamond$ )  $x = 0.40$  ; ( $\Delta$ )  $x = 0.42$  et ( $O$ )  $x = 1$ .<sup>33-a</sup>

Ainsi, en utilisant ces deux propriétés liées d'une part au couple Fe(II)-Cr(III) et à la coexistence d'interactions de signes opposés dans un même composé, S. Ohkoshi & al. ont réussi à contrôler l'orientation des pôles de l'aimant  $[Fe^{II}_{0.4}Mn^{II}_{0.6}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$  par irradiation lumineuse dans la bande d'intervallence située dans le domaine du visible aux alentours de 450 nm. D'autre part, un traitement thermique du composé à une température supérieure à 80 K permet de retrouver les propriétés initiales, la figure 10 résume ce comportement.

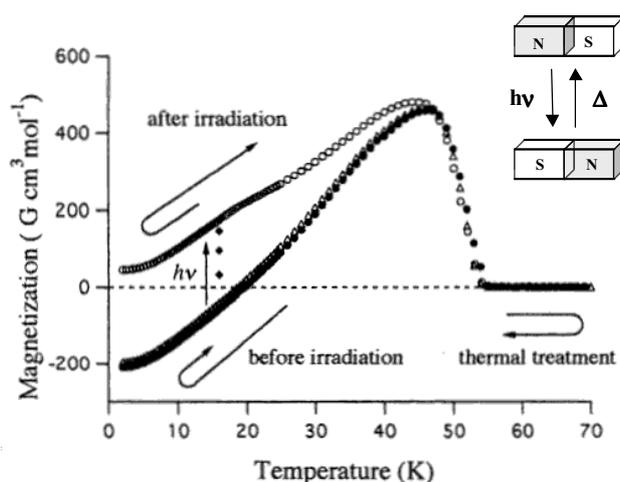


Figure 10 : inversion de pôle magnétique photo-induit pour le composé  $[Fe^{II}_{0.4}Mn^{II}_{0.6}]_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 7.5H_2O$ .

Ainsi, l'inversion de pôle magnétique peut être induite par l'alternance d'une excitation lumineuse à basse température et d'un traitement thermique du composé. Toutefois, le temps de réponse optique est assez lent et probablement lié à un rendement quantique relativement faible lors de l'irradiation.

### c - Magnétisme photo-assisté

Les matériaux moléculaires présentés dans cette partie sont un peu différents. En effet, contrairement aux exemples cités précédemment, ici les centres métalliques ne sont pas directement impliqués dans les mécanismes responsables l'effet photomagnétique. Deux types de résultats ont été décrits, les premiers faisant intervenir l'isomérisation d'une liaison et les seconds un mécanisme d'ouverture/fermeture de cycle.

i) Les matériaux présentant une isomérisation de liaison amenant un effet sur les propriétés magnétiques sont constitués principalement des composés à effet LD-LISC (Ligand-Driven Light Induced Spin Change).<sup>35</sup> La découverte du LD-LISC est attribuée à J. Zarembowitch.<sup>36</sup> Le principe de ce processus est basé sur une perturbation photochimique d'un ligand de la sphère de coordination du centre métallique qui modifie la force du champ de ligand provoquant une transition de spin du métal. Les premières expériences rapportées sur cet effet ont été réalisées à partir du composé  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  (avec stpy = 4-styrylpyridine) qui montre une isomérisation *cis-trans* du ligand par voie photochimique.<sup>37</sup> Le composé  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  présente une transition de spin centrée autour de 108 K alors que le composé  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  reste HS (Haut-Spin) sur toute la gamme de température. Cette différence de propriétés magnétiques a été attribuée à un champ de ligand plus fort dans le cas du ligand *trans* que du ligand *cis* (cf. figures 11-a et 11-b).

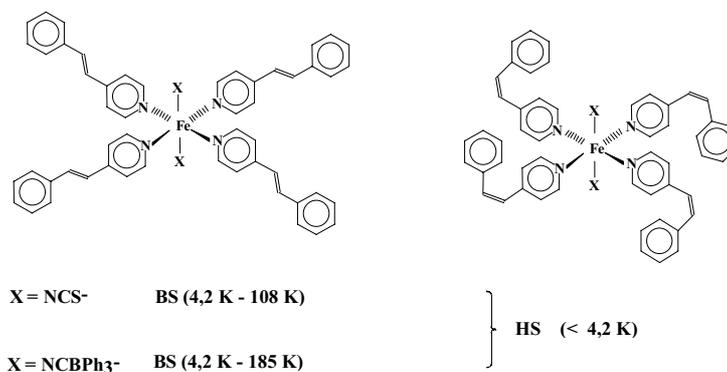


Figure 11-a : schéma de la sphère de coordination autour de l'ion Fe(II).

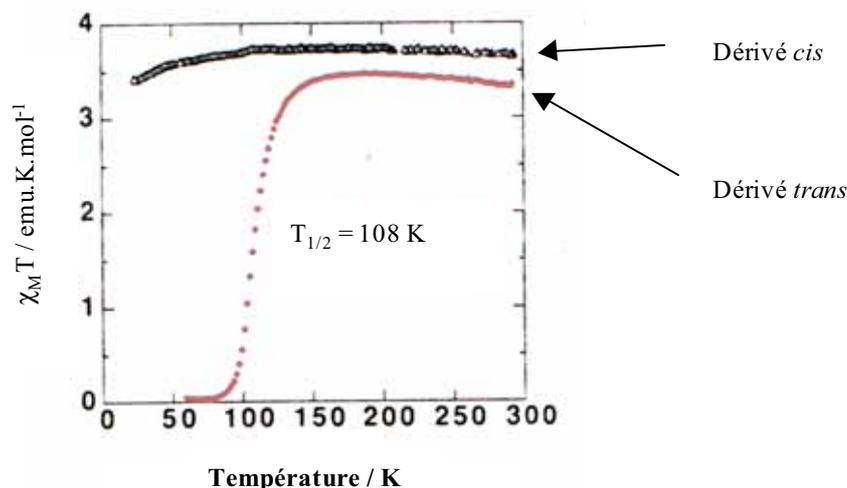


Figure 11-b : comportement magnétique de la forme cis et trans du composé  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$ .

En remplaçant le ligand anionique  $\text{NCS}^-$  par le groupement  $\text{NCBPh}_3^-$ , il a été possible de monter la température de la transition de spin de la forme *trans* à 185 K<sup>38</sup> et ainsi d'observer par spectroscopie UV-Visible une interconversion *trans-cis* par irradiation ( $\lambda \approx 260\text{-}322 \text{ nm}$ ) à 140 K, le système étant dilué dans une matrice d'acétate de cellulose. En 1999, Boillot & al.<sup>39</sup> ont montré que le composé  $[\text{Fe}(\text{t-msbpy})_2(\text{NCS})_2]$  avec (t-msbpy = 4-méthyl-4'-trans-styryl-2,2'-bipyridine) permettait d'obtenir l'effet LD-LISC à température ambiante. Cette même équipe a également mis en évidence cet effet sur un complexe du Fe(III) avec un seul ligand photo-réactif dans la sphère de coordination du métal.<sup>40</sup> Le problème majeur pour ces composés est lié à la photo-isomérisation en phase solide qui nécessite un important réarrangement structural et donc limite le rendement de conversion. La mise en forme des matériaux dans des matrices polymères ou dans des films de Langmuir-Blodgett résout en partie cet inconvénient mais cet aspect reste encore à améliorer.

Récemment, l'équipe du professeur Hashimoto a montré qu'en incorporant du bleu de Prusse dans des vésicules dont les membranes sont constituées de chaînes isomérisables, il est possible de modifier les propriétés magnétiques du composé intercalé.<sup>41</sup> En diluant les vésicules dans une matrice polymère, les auteurs ont observé sous irradiation dans l'UV ( $\lambda \approx 360 \text{ nm}$ ) à 2 K une modification de la réponse magnétique du matériau, donc du bleu de

Prusse, cet effet pouvant être annihiler par une seconde irradiation dans le visible ( $400 < \lambda < 700$  nm).

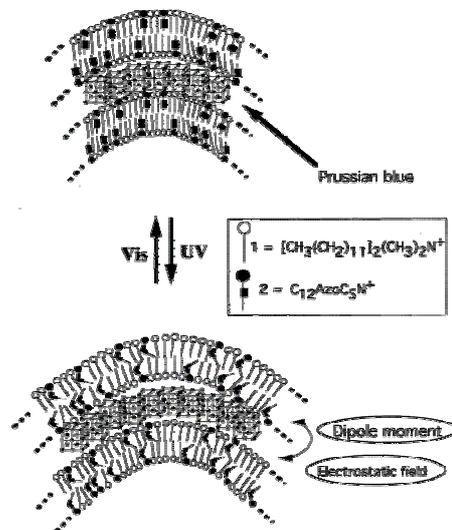


Figure 12 : mécanisme de l'effet photomagnétique observé sur le bleu de Prusse intercalé entre deux membranes isomérisables.<sup>41</sup>

Les auteurs ont expliqué ce comportement par une isomérisation au sein de la membrane qui modifie le champ électrostatique entre les deux couches, perturbant ainsi le magnétisme du composé intercalé, comme le montre la figure 12. Cependant, l'effet observé est relativement faible puisque la variation du signal magnétique correspond à moins de 2 % de sa valeur initiale. Ce résultat nous semble assez marginal car il apparaît pour le moment difficile avec cette approche de prévoir une stratégie pour obtenir des matériaux photomagnétiques.

ii) On trouve également dans la littérature des exemples de systèmes photomagnétiques basés sur l'ouverture/fermeture de cycles dans des molécules organiques. Les deux résultats que nous présenterons utilisent deux stratégies différentes pour obtenir un tel effet.

Tout d'abord, l'équipe du professeur Irie a montré qu'il était possible d'utiliser le diaryléthène pour contrôler les interactions magnétiques entre deux radicaux organiques au sein de la même molécule.<sup>42</sup> Le diaryléthène est une molécule organique (cf. figure 13) qui présente une ouverture/fermeture de cycle par irradiation lumineuse respectivement dans l'UV ou le visible.

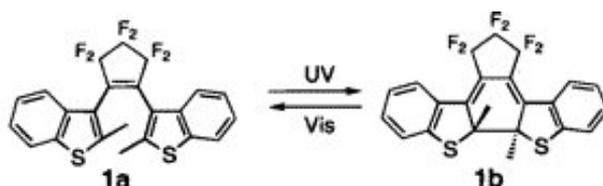


Figure 13 : ouverture/fermeture de cycle dans la molécule de diaryléthène.

La molécule étant conjuguée dans sa forme fermée, les électrons peuvent circuler par délocalisation d'un bout à l'autre du squelette. Ainsi, en attachant deux radicaux nitronylnitroxide de part et d'autre de la molécule, les auteurs ont démontré qu'il est possible de coupler ou non les spins électroniques des radicaux suivant l'état de la molécule centrale de diaryléthène (figure 14). Cet effet photomagnétique a été observé par spectroscopie RPE à température ambiante en solution (benzène) ou en solution gelée à basse température avec une irradiation lumineuse dans l'UV (313 nm) pour la fermeture du cycle et dans le visible (578 nm) pour son ouverture.

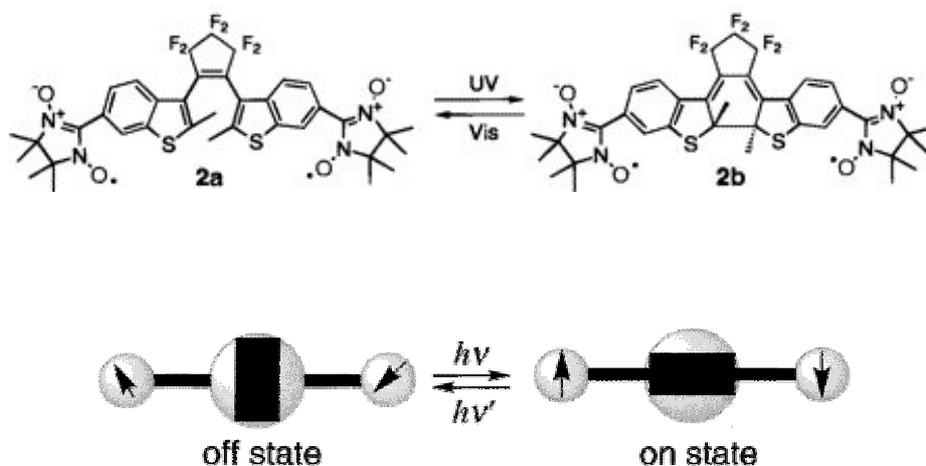


Figure 14 : modulation du couplage entre radicaux organiques par ouverture/fermeture du cycle de la molécule de diaryléthène centrale.<sup>42</sup>

Comme dans le cas du composé utilisant le nitroprussiate comme précurseur moléculaire, les auteurs ont ainsi démontré qu'il est possible d'utiliser la molécule de diaryléthène comme interrupteur moléculaire d'interactions magnétiques sensible à la lumière.

Le deuxième exemple résulte de l'intercalation de molécules photosensibles dans un composé bidimensionnel. S. Bénard & *al.*<sup>43</sup> ont utilisé un groupement spiropyrane cationique

qu'ils ont intercalé entre les plans anioniques du réseau bidimensionnel  $Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3$  connu pour être un aimant moléculaire à basse température (cf figure 15-a et -b).

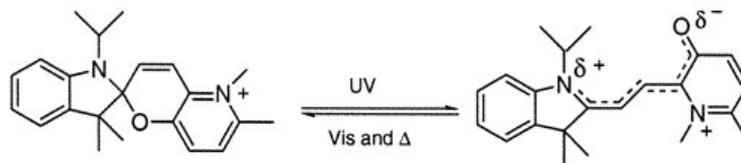


Figure 15-a : forme fermée et ouverte de la molécule de spiropyrane.

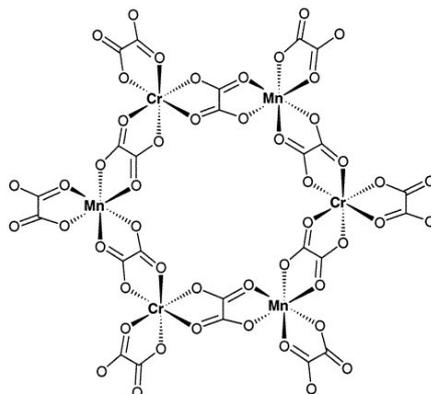


Figure 15-b : schéma des plans anioniques  $Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3$ .

L'objectif de ce travail consiste à influencer l'ordre magnétique déjà existant dans le matériau par l'ouverture ou la fermeture de la molécule organique intercalée. Par une irradiation réalisée à température ambiante à 355 nm en solution ou en phase solide, l'ouverture du cycle spiropyrane n'affecte pas la température de Curie du matériau de 5.5 K. En revanche, le cycle d'hystérésis est modifié avec une augmentation du champ coercitif qui passe de 40 Gauss à 290 Gauss après irradiation et ceci de façon réversible comme le montre la figure 16.

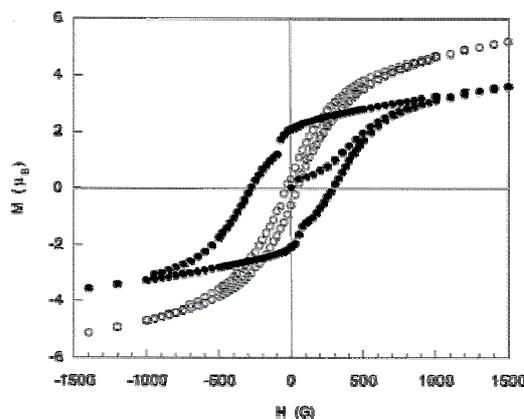


Figure 16 : évolution du cycle d'hystérésis du composé  $(SP)MnCr(ox)_3 \cdot H_2O$  ( $SP =$  spiropyrane) sous irradiation à 355 nm. Courbe avant (O) et après (●) irradiation.

Les auteurs expliquent ce phénomène par l'apparition de désordre entre les plans anioniques  $Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3$  (la totalité des molécules n'étant sans doute pas irradiée) ou par une déformation de ces mêmes plans. Dans tous les cas, l'ouverture de la molécule de spiropyrane est responsable de façon indirecte de l'effet photomagnétique.

### 1.1.2. Etat photo-induit par une transformation non réversible

#### a - Photochimie à l'état solide

Suivant la définition du photomagnétisme donnée en page 8, tout système à l'état solide présentant sous irradiation lumineuse l'apparition d'un moment magnétique même de façon transitoire rentre dans la catégorie des matériaux photomagnétiques. Ainsi, l'ensemble des réactions photochimiques à l'état solide amenant à la formation de radicaux stables ou non doit être pris en compte. Cependant, nous nous limiterons, comme dans le cas des matériaux phosphorescents, uniquement aux résultats de la littérature pour lesquels la propriété photochimique est utilisée pour créer des interactions magnétiques et nous allons donner deux exemples de tels systèmes.

i) Le premier exemple concerne un composé purement organique.<sup>44</sup> Il s'agit d'un azoture de phosphore auquel sont rattachés des "bras" organiques. Par irradiation dans l'UV à 312 nm du composé mis sous forme de film mince, il va y avoir rupture de liaisons entre le phosphore et les parties organiques qui vont alors générer des radicaux stables à basse température comme représenté sur la figure 17 ci dessous. Les moments magnétiques ainsi créés vont interagir de manière antiferromagnétique dans le composé.

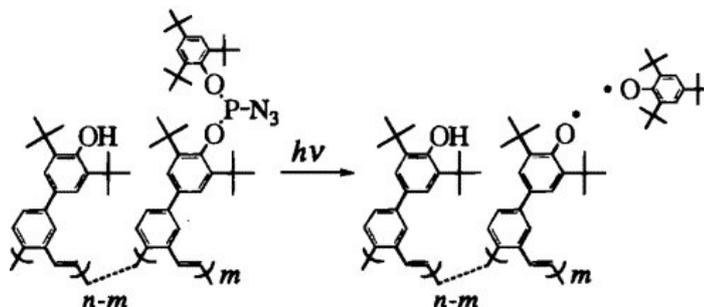


Figure 17 : formation de polyradicaux organiques dans un dérivé d'azoture de phosphore.

Ce résultat paraît difficilement s'inscrire dans une stratégie de conception de nouveaux systèmes photomagnétiques, mais davantage dans la génération de polyradicaux par voie photochimique à l'état solide.

ii) Le deuxième exemple apparaît plus intéressant pour l'obtention de matériaux photomagnétiques. En effet, il s'agit de composés monodimensionnels dans lesquels des centres métalliques Cu(II) ou Mn(II) sont liés entre eux par des ponts organiques diazodi(4-pyridyl)méthane.<sup>45</sup> Dans le cas du composé au Mn(II), il existe deux structures cristallines distinctes suivant la coordination *cis* ou *trans* du ligand pontant tandis qu'une seule forme cristalline existe pour le composé au Cu(II). La structure de la forme *trans* du composé au manganèse est donnée sur la figure 18.

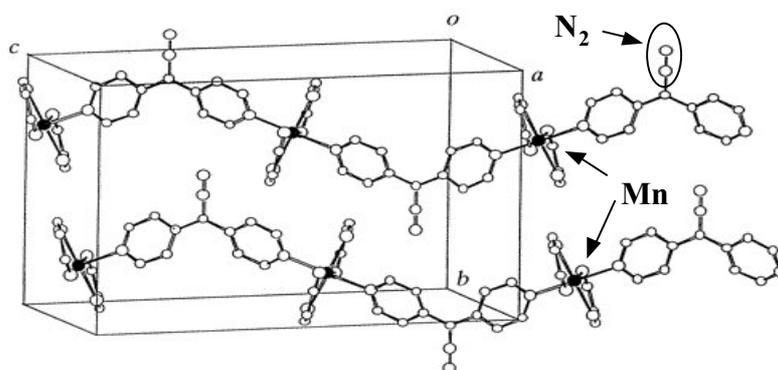


Figure 18 : représentation de la structure *trans* du composé  $[Mn(hfac)_2 \cdot \mathbf{1}]$  avec  $\mathbf{1} = \text{diazodi(4-pyridyl)méthane}$ .

Nous traiterons ces systèmes de façon globale par rapport au mécanisme photochimique mis en jeu. En effet, dans tous les cas, la réaction photochimique impliquée aura lieu sur le ligand organique pontant au niveau de la liaison carbone-azote du groupement azido. Par irradiation dans le domaine UV de ces composés, les auteurs ont réussi à couper cette liaison carbone-azote formant ainsi à basse température de l'azote  $N_2$  et un carbène qui porte alors deux électrons célibataires occupant deux orbitales distinctes. L'apparition de moments magnétiques sur ces centres carbéniques permet de créer de nouvelles interactions dans le matériau. Le couplage métal-carbène au travers des ponts pyridyl est assez fort, et conduit à la formation de chaînes ferrimagnétiques après irradiation comme l'indique l'allure des courbes du produit de la susceptibilité magnétique par la température en fonction de la température de la figure 19.

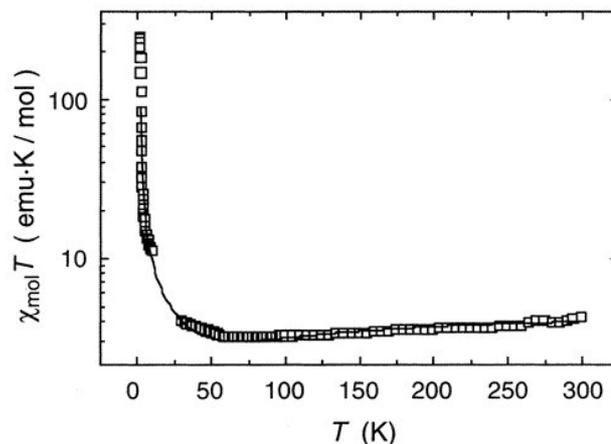


Figure 19 : courbe du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température après irradiation pour le composé *trans*-[Mn(hfac)<sub>2</sub>·1].

Lorsque le composé est chauffé au dessus de 230 K, les électrons célibataires des carbènes créés à basse température vont s'apparier, ce qui a pour effet de détruire les interactions magnétiques avec les centres métalliques (figure 20).

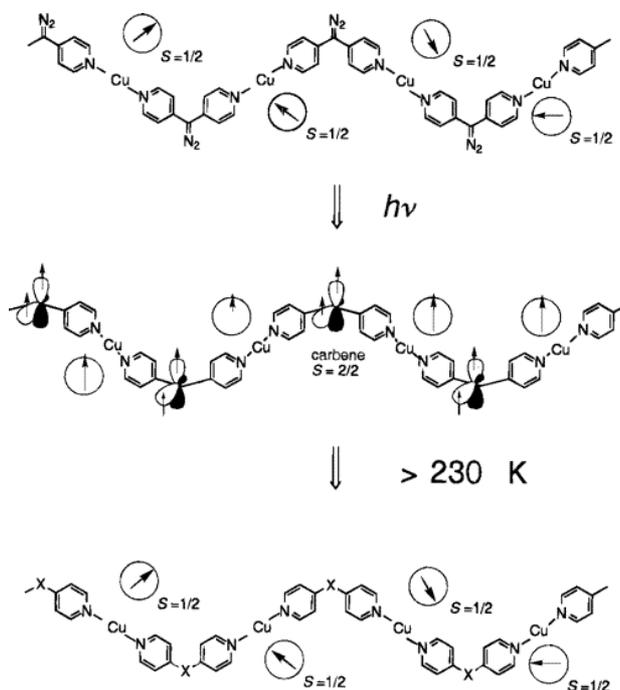


Figure 20 : effet photomagnétique observé dans le composé [Cu(hfac)<sub>2</sub>·1].

L'effet photomagnétique obtenu à basse température par irradiation n'est ainsi pas réobservable lors d'un nouveau refroidissement du composé. La photolyse de la liaison

carbène-azote du groupement azido semble être une stratégie assez efficace pour obtenir un effet photomagnétique. Cependant la non réversibilité de l'état photo-induit limite en partie l'intérêt pour ces matériaux.

### b - Magnétisme photo-induit par transition de phase magnétique

Les deux résultats dont nous allons nous faire l'écho ici sont assez particuliers par rapport aux systèmes présentés jusqu'ici.

i) Le premier exemple concerne un sel double à transfert de charge de  $Mn^{II}(TEtOPP)-TCNE$  avec ( $TEtOPP = meso-tetrakis(4-ethoxyphenyl)porphyrine$  et  $TCNE = tetracyanoéthylène$ ).<sup>46</sup> La structure de ce composé n'a pas été résolue mais elle est assimilée à une structure pseudo-monodimensionnelle avec une alternance de chaînes de  $Mn^{II}(TEtOPP)$  et de  $TCNE$ . Les interactions sont ferromagnétiques dans les chaînes et antiferromagnétiques entre les chaînes, ces dernières étant dominantes à basse température. Ce complexe présente un comportement magnétique assez particulier puisque c'est un aimant moléculaire avec une température d'ordre de vingt-cinq Kelvins ( $T_c = 25$  K) lorsqu'il est refroidi sous un champ de 3 teslas. Si le composé est refroidi jusqu'à une température inférieure à 4 K en champ nul, ce sont les interactions antiferromagnétiques qui dominent dans le matériau. En revanche, par application d'un champ magnétique assez fort (supérieur à deux teslas), il apparaît un renversement de spin (spin flop) conduisant à un ordre ferromagnétique avec un fort champ coercitif. Ainsi, pour des températures comprise entre  $T_c$  et 4 K les fluctuations thermiques induisent un faible champ coercitif ( $H_c < 5 \cdot 10^{-4}$  T) dans la boucle d'hystérésis alors que l'anisotropie magnétique induite par le renversement de spins se manifeste à 2 K par l'apparition d'un fort champ coercitif de l'ordre de 2 Teslas (cf. figure 21).

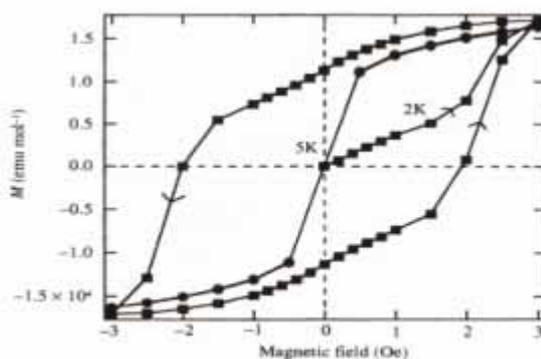


Figure 21 : boucles d'hystérésis à 5 K (●) et 2 K (■) pour le composé  $Mn^{II}(TEtOPP)-TCNE$ .

Les auteurs ont montré qu'en se plaçant à 2 K et à champ faible, il est possible d'induire le renversement de spins dans le matériau par une irradiation lumineuse. Cette transition modifie ainsi l'allure du cycle d'hystérésis de la même façon que ce qui est observé entre 5 K et 2 K. La figure 22 illustre ce phénomène.

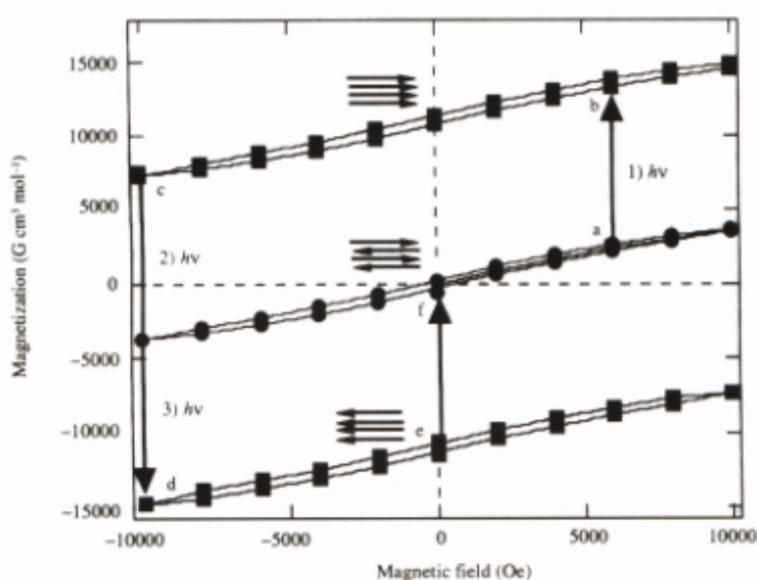


Figure 22 : effet photomagnétique observé dans le composé  $Mn^{II}(TEtOPP)-TCNE$  par irradiation lumineuse.

Le retour à l'état initial pour ce composé s'effectue par application successive de champ magnétique et de nouvelles irradiations lumineuses comme le montre la figure 22 et les différents trajets de a) à f). C'est pour cette raison, bien que le composé revienne dans son état initial, que nous ne considérons pas ce système photomagnétique comme réversible suivant la définition donnée au début de ce chapitre.

ii) Le deuxième résultat est assez exotique comparativement à tous les autres exemples de la littérature traités jusqu'à présent. Tout d'abord, le composé en question de formule  $Co_3(SbTe_3)_2$  appartient à la chimie du solide mais le concept utilisé ici nous est apparu suffisamment intéressant pour être abordé.<sup>47</sup> En effet, l'irradiation lumineuse est utilisée comme source de chauffage local dans un verre de spins.

Un verre de spins est un matériau non ordonné d'un point de vue cristallin mais qui par refroidissement sous champ magnétique va présenter en dessous d'une température appelée température de blocage ( $T_b$ ) un ordre magnétique lié à un gel des spins dans la direction du champ magnétique appliqué. Ainsi, l'ordre n'est pas dû simplement à la présence

d'interactions entre les moments magnétiques du système mais à un blocage de ces derniers dans une direction privilégiée. Par une irradiation laser, il est possible de chauffer très localement le matériau au dessus de cette température de blocage laissant apparaître un "trou magnétique" dans le matériau. Or, en terme de stockage d'information, créer un trou magnétique dans un matériau magnétique ou créer un moment magnétique sur un composé non aimanté est équivalent, seule la détection est différente. Ce principe en plusieurs étapes (A, B, C et D) est résumé sur la figure 23.

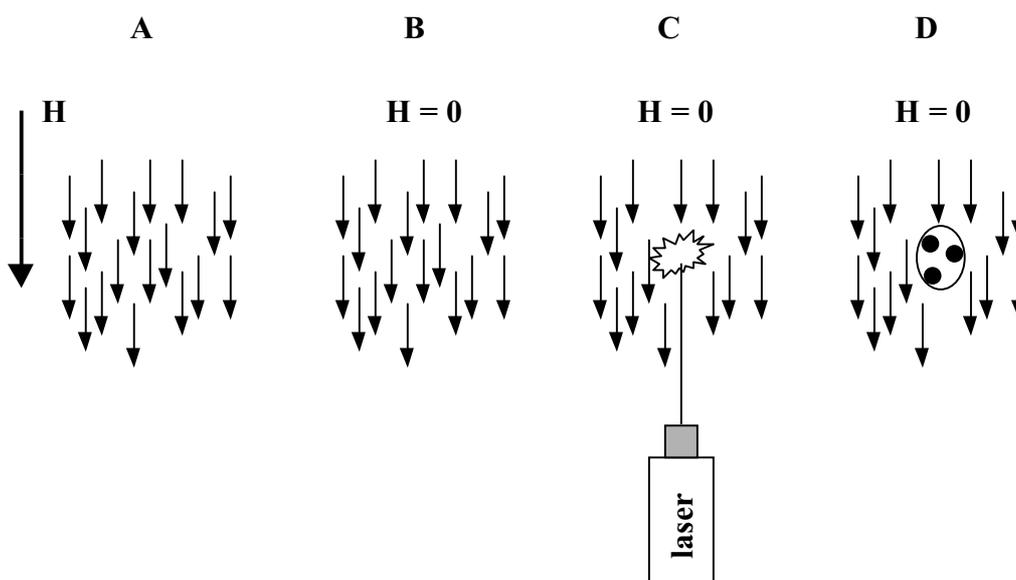


Figure 23 : formation de trous magnétiques dans un verre de spins par irradiation lumineuse.

La taille de l'information inscrite dans le matériau ne dépend que de la taille du faisceau utilisé pour générer le chauffage local. Ce concept d'effet photomagnétique utilisant la source lumineuse comme source locale de chauffage du matériau apparaît un peu en marge des autres concepts développés jusqu'à présent mais il apparaît très puissant et simple à mettre en œuvre. Il n'appartient plus qu'au chimiste de coordination d'appliquer ce principe aux systèmes à précurseurs moléculaires se comportant comme des verres de spin.

Nous avons ainsi passé en revue les différents résultats de la littérature qui rentrent dans le cadre du photomagnétisme suivant la définition énoncée au début de ce chapitre. Il est évident que la classification proposée ici est amenée à évoluer étant donné la jeunesse des résultats et le nombre d'équipes de recherche lancées récemment dans cette aventure. Le

schéma de la figure 24 résume notre classification basée sur la réversibilité de l'état photo-induit par rapport aux mécanismes mis en jeu.

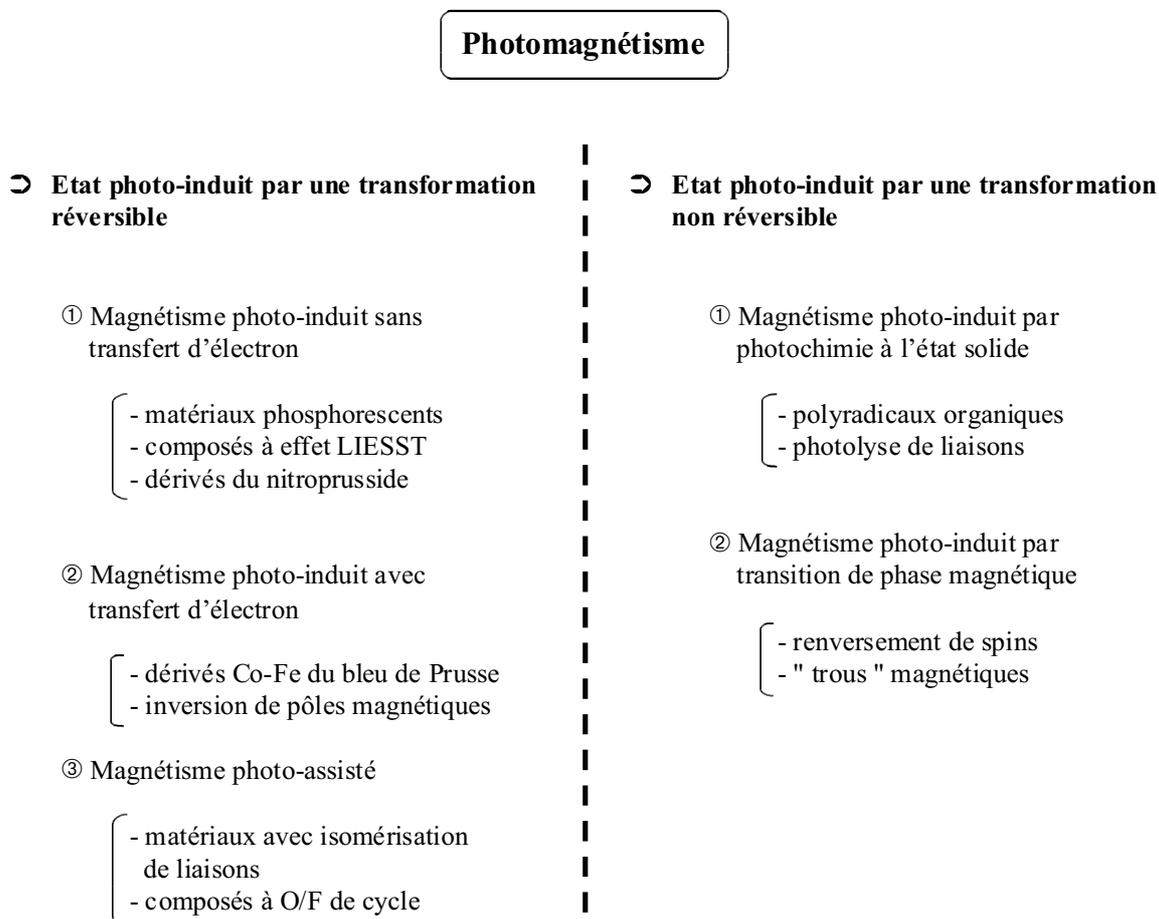


Figure 24 : schéma récapitulatif de la classification des matériaux présentant un effet photomagnétique.

A ce stade, les systèmes qui nous apparaissent les plus intéressants pour définir des stratégies de synthèse sont les composés montrant une réversibilité du phénomène observé. Les composés à transition de spin présentant un effet LIESST et les composés analogues au bleu de Prusse (composé Co-Fe) apparaissent comme les plus prometteurs et d'autre part ils présentent un effet photomagnétique important. Nous allons dans la partie suivante décrire plus précisément les propriétés photomagnétiques des composés du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub> obtenus jusqu'à présent par différentes équipes de recherche dont le complexe K<sub>0.2</sub>Co<sub>1.4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].6.9H<sub>2</sub>O cité plus haut fait partie.

## 1.2. Propriétés photomagnétiques du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub>

L'ensemble de ces composés fait partie de la famille des dérivés du bleu de Prusse. La chimie qui leur est associée est simple à mettre en œuvre puisqu'il s'agit de chimie en solution aqueuse utilisant des précurseurs hexacyanométallates ( $[M(CN)_6]^{x-}$ ) commerciaux, sous atmosphère non contrôlée et à température ambiante. Cependant cette simplicité apparente s'avère délicate lorsqu'il s'agit de maîtriser la composition finale du matériau.

La structure du bleu de Prusse n'a jamais été résolue par diffraction des Rayons X sur monocristaux mais les nombreuses études réalisées ont permis d'obtenir une idée assez précise de l'arrangement cristallin.<sup>48</sup> La figure 25 ci-dessous donne une représentation des mailles cubiques de dérivés du bleu de Prusse suivant leur composition.

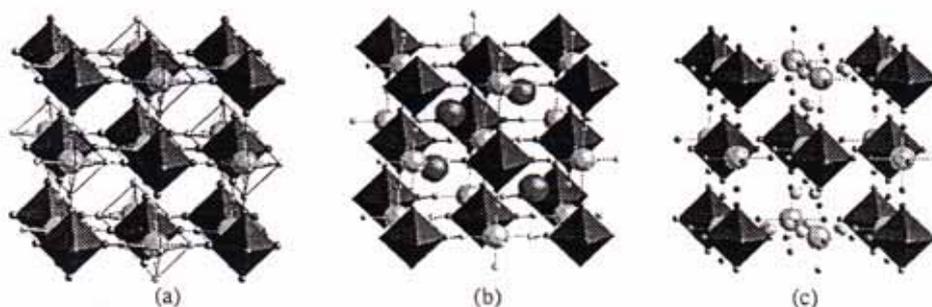


Figure 25 : structures typiques du bleu de Prusse : (a)  $A^{III}[B^{III}(CN)_6]$  ; (b)  $(Cat^+)A^{II}[B^{III}(CN)_6]$  ; (c)  $(A^{II})_3[B^{II}(CN)_6]_2$ .<sup>49</sup>

La particularité de ces structures tient dans l'importante flexibilité du réseau au niveau des défauts cristallins (certaines sphères de coordination étant complétées par des molécules d'eau) et par la possibilité d'insertion de cations alcalins dans les sites interstitiels. Le désordre qui en résulte explique en partie la difficulté d'obtention de monocristaux de taille suffisante pour une résolution structurale.

Ces composés sont étudiés depuis de nombreuses années pour leurs propriétés magnétiques très intéressantes. En effet, il est possible d'obtenir avec ces matériaux des aimants moléculaires possédant des températures d'ordre allant de quelques Kelvins jusqu'à la température ambiante.<sup>50</sup> Ces propriétés magnétiques tiennent essentiellement au caractère de bon transmetteur de l'information magnétique du pont cyanure, la structure cubique favorisant un fort recouvrement entre les orbitales du ligand et les orbitales 3d des métaux de transition ainsi qu'au nombre important de voisins autour de chaque centre métallique. De plus, il est possible de prévoir le signe du paramètre d'interaction d'échange  $J$  grâce à la théorie du champ

moléculaire développée par Néel<sup>34</sup> pour les systèmes tridimensionnels et grâce au modèle orbitalaire de l'interaction d'échange établi par Hoffmann<sup>51</sup> et Kahn<sup>52</sup> pour les systèmes binucléaires ou de faible dimensionnalité. Cela permet aussi de remonter à la nature des interactions magnétiques entre les spins portés par les métaux de transition.

Ces formidables outils ont permis au chimiste de concevoir des matériaux finalisés. En magnétisme moléculaire, il s'agit d'un des exemples de relations entre structure, composition chimique et propriétés physiques macroscopiques les plus achevés.

### 1.2.1. Mise en évidence de l'effet photomagnétique

En partant d'une solution aqueuse de Co(II) et de ferricyanure, l'équipe du professeur Hashimoto a obtenu un composé ( $K_{0.2}Co_{1.4}[Fe(CN)_6] \cdot 6.9H_2O$ ) montrant une augmentation photo-induite de son aimantation à basse température et de sa température de Curie.<sup>30</sup> L'explication d'un tel comportement est reliée à :

i) la présence de quelques paires diamagnétiques isolées Co(III)-NC-Fe(II) dans le composé en majorité constitué de paires Co(II)-CN-Fe(III).

ii) d'un transfert d'électron photo-induit du Fe(II) vers le Co(III) à travers le pont cyanure par irradiation dans la bande d'intervallence située dans le domaine du visible. L'augmentation de l'aimantation et de la température d'ordre proviendrait simplement de l'augmentation du nombre de paires paramagnétiques dans le matériau suivant le schéma décrit figure 7 page 17. La clé de ce phénomène semble donc être la présence de ces paires diamagnétiques dans le réseau cristallin.

La synthèse d'analogues du bleu de Prusse dans le système Co/Fe(CN)<sub>6</sub> implique la substitution de molécules d'eau de la sphère de coordination du cobalt ( $Co^{II}(H_2O)_6$ ) par le ferricyanure ( $[Fe^{III}(CN)_6]$ ). Ceci conduit à une augmentation de la force du champ de ligand autour de l'ion cobalt lorsque les atomes d'oxygène sont remplacés par des atomes d'azote des ponts cyanure. A partir d'un certain taux de substitution autour du Co(II), ce dernier peut passer dans l'état Bas-Spin (BS) impliquant une très forte augmentation de son caractère réducteur, avec une stabilisation préférentielle de l'état BS du Co(III). Ainsi, une paire Co(III)-NC-Fe(II) très stable peut se former lors de la synthèse par un processus de transfert d'électron *chimiquement-induit*. Pour augmenter le nombre de paires diamagnétiques dans le composé, qui sont responsables de l'effet photomagnétique observé, il suffit d'augmenter le nombre d'azote dans la sphère de coordination du cobalt.

Or, d'après la figure 25, l'introduction de cations alcalins dans les sites tétraédriques du réseau permet d'obtenir un tel résultat ; les deux composés limites à cette insertion de cations étant le composé  $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ne contenant que des paires paramagnétiques et se comportant comme un aimant moléculaire ( $T_c = 16 \text{ K}$ ) et le composé  $(\text{cat}^+)\text{Co}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ne contenant que des paires diamagnétiques. Pour mieux comprendre et améliorer l'effet photomagnétique observé dans ces composés, plusieurs équipes se sont attachées à synthétiser de nouveaux composés intermédiaires dans ce système. Nous donnons dans le tableau 1 ci-dessous les différents composés reportés dans la littérature ainsi que les caractéristiques principales de leurs comportements photomagnétiques.

Tableau 1 : ensemble des composés du système  $\text{Co}/\text{Fe}(\text{CN})_6$  reportés dans la littérature.

N°	Formule	Comportement sous irradiation	Référence
1	$\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 16 \text{ K} \rightarrow T_c = 19 \text{ K}$	30
2	$\text{K}_{0.4}\text{Co}_{1.3}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	paramagnétique $\rightarrow T_c = 22 \text{ K}$	53
3	$\text{K}_{0.5}\text{Co}_{1.25}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	étude par spectroscopie Mössbauer	54
4	$\text{K}_{0.04}\text{Co}_{1.48}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 16 \text{ K}$ ; pas d'effet	55
5	$\text{K}_{0.22}\text{Co}_{1.39}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$	$T_c = 16 \text{ K} \rightarrow T_c = 19 \text{ K}$ , verre de spins	56
6	$\text{Rb}_{0.66}\text{Co}_{1.25}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.3\text{H}_2\text{O}$	paramagnétique $\rightarrow T_c = 22 \text{ K}$	57
7	$\text{Rb}_{0.54}\text{Co}_{1.21}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$	$\sim$ diamagnétique $\rightarrow T_c = 21 \text{ K}$	55
8	$\text{Rb}_{0.62}\text{Co}_{1.19}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$	$\sim$ diamagnétique $\rightarrow T_c \geq 21 \text{ K}$	58
9	$\text{CsCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$	diamagnétique, pas d'effet	55

Comparativement au premier résultat obtenu en 1996, nous nous apercevons que certains composés présentent un effet encore plus spectaculaire, avec le passage d'un état quasi diamagnétique ou faiblement paramagnétique à un état ferrimagnétique sous irradiation lumineuse (cf. figure 26).

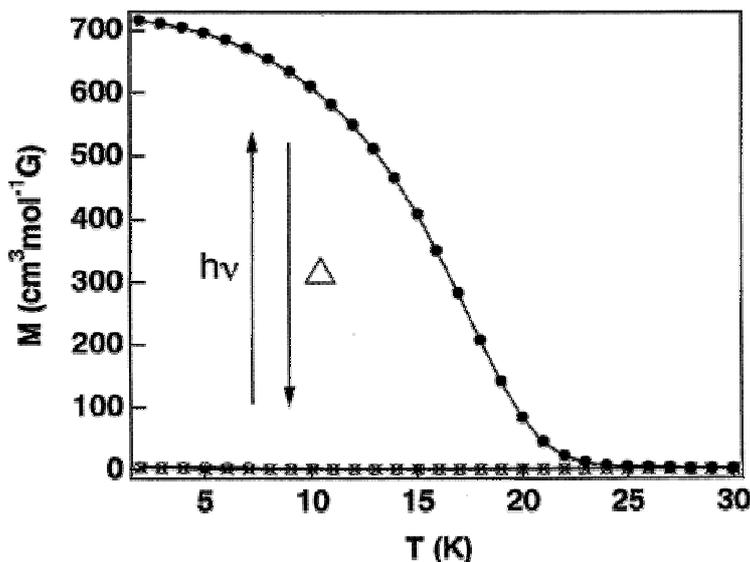


Figure 26 : *field-cooled magnetization (FCM) pour le composé  $Rb_{0.66}Co_{1.25}[Fe(CN)_6] \cdot 4.3H_2O$  avant et après irradiation. La courbe après traitement thermique se superpose exactement à la courbe avant irradiation.*<sup>57</sup>

Ce composé  $Rb_{0.66}Co^{III}_{0.84}Co^{II}_{0.41}[Fe(CN)_6] \cdot 3.9H_2O$  possède, comme le montre sa formulation précise, une stœchiométrie assez complexe avec le fer uniquement au degré d'oxydation Fe(II). Il se constitue essentiellement de paires diamagnétiques Co(III)-Fe(II) et de quelques paires Co(II)-Fe(II) (défauts de structure). De nombreuses lacunes cristallines apparaissent également dans le matériau, ce qui rend le réseau très flexible. Si l'on compare ce comportement avec celui des composés 4 et 9 qui ne présentent pas d'effet photomagnétique, il semble que la présence de paires diamagnétiques dans le matériau est une condition nécessaire mais non suffisante à l'observation d'un tel effet.

### 1.2.2. Analyse du phénomène à l'échelle microscopique

Dans un premier temps, l'ensemble des études sur les propriétés photomagnétiques des composés du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub> ont été réalisées à l'échelle macroscopique. L'étude de l'état

photo-induit par des mesures magnétiques, de spectroscopie Infra-Rouge ou UV-Visible a permis d'obtenir de nombreuses informations sur les propriétés physiques de cet état métastable, sur sa réversibilité par une nouvelle irradiation ou un traitement thermique, ou encore sur sa température de relaxation estimée à 108 Kelvins.<sup>58</sup> Cependant toutes ces expériences ne constituent pas de preuves expérimentales du transfert d'électron entre les sites métalliques et ne donnent pas accès aux degrés d'oxydation des métaux ni à la composition de la phase photo-induite. Seules des études par spectroscopie Mössbauer<sup>54</sup> et par spectroscopie d'absorption des rayons X sous irradiation permettent d'obtenir de telles informations.<sup>59</sup> Toutefois, le Mössbauer ne peut se limiter qu'à l'étude d'un centre métallique (le <sup>57</sup>Fe) ce qui rend ici cet outil moins puissant que l'absorption des rayons X qui peut analyser de façon sélective aussi bien l'un ou l'autre des centres métalliques.

Récemment une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée sur la phase photo-induite du composé  $\text{Rb}_{0.54}\text{Co}_{1.21}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$  qui présente un important effet photomagnétique.<sup>59-a</sup> L'étude au seuil  $L_{2,3}$  des métaux de transition 3d implique des transitions dipolaires électriques permises de symétrie entre des électrons de cœur 2p vers les niveaux 3d et 4s incomplets du métal. Cette technique est particulièrement utile dans l'analyse des états d'oxydation et de spin des centres métalliques. Ce travail a permis de mettre en évidence pour la première fois le transfert d'électron photo-induit suivant le schéma  $\text{Co(III)-NC-Fe(II)} \rightarrow \text{Co(II)-NC-Fe(III)}$  responsable de la modification des propriétés magnétiques macroscopiques comme le montre les spectres avant et après irradiation du cobalt et du fer reportés ci-dessous sur la figure 27.

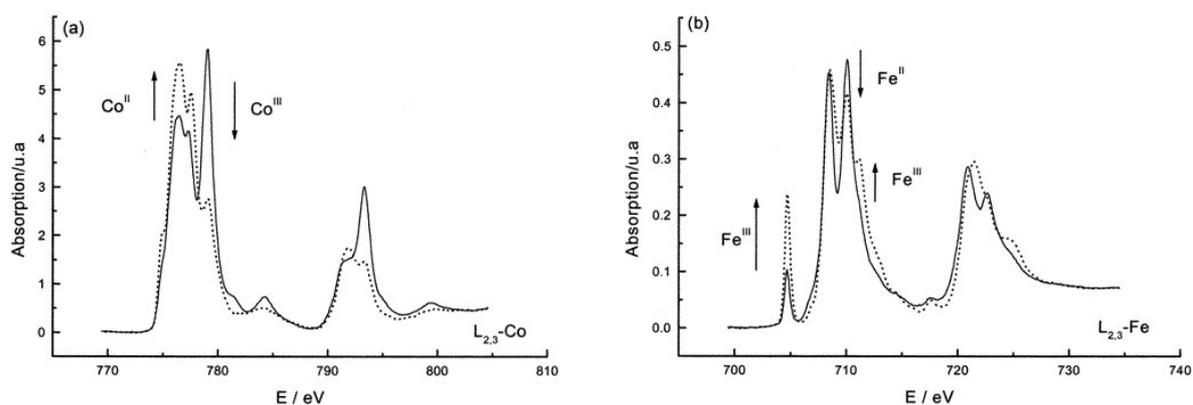


Figure 27 : (a) seuils  $\text{Co-L}_{2,3}$  et (b) seuils  $\text{Fe-L}_{2,3}$  pour le composé  $\text{Rb}_{0.54}\text{Co}_{1.21}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.9\text{H}_2\text{O}$  : (—) à 300 K avant irradiation et (···) à 20 K après 15 min. d'irradiation ( $h\nu = 750 \pm 50 \text{ nm}$ ).

D'autre part, il a été possible de remonter à la structure locale autour du cobalt avant et après irradiation. Ainsi, les données EXAFS montrent une augmentation de la distance Co-L avec une variation de l'ordre de 0.18 Å après irradiation, le ligand L étant aussi bien un azote des ponts cyanure ou un oxygène des molécules d'eau. Cette élongation des distances provoquent une forte augmentation du volume de la sphère de coordination de l'ion cobalt. Ce sont les premiers résultats qui mettent expérimentalement en évidence un transfert d'électron entre sites métalliques dans un réseau tridimensionnel.

Pour conclure cette analyse du comportement photomagnétique des composés du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub>, il apparaît clairement que l'observation du phénomène nécessite non seulement la présence de paires diamagnétiques Co(III)-NC-Fe(II) excitables mais aussi d'un certain nombre de défauts dans la structure. Cette dernière condition est liée à l'importante expansion de la sphère de coordination du cobalt qui accompagne le transfert d'électron, deux électrons se retrouvant alors dans les orbitales  $e_g$  antiliantes du métal. Ainsi, dans une structure sans défauts, la rigidité du réseau interdit cette augmentation de volume et seule la surface du matériau va réagir à l'excitation lumineuse. Lorsque le réseau est suffisamment flexible, ce dernier va accepter les déformations et permettre la propagation de l'état photo-induit dans tout le volume du matériau conduisant ainsi à un effet plus prononcé.

### 1.2.3. Discussion et perspectives

Ce domaine de recherche du photomagnétisme réunit aussi bien des chimistes que des physiciens et le sujet est en pleine expansion comme le prouve le nombre croissant de publications ces dernières années. Au delà de l'intérêt que peuvent représenter de tels matériaux pour des applications futures, la compréhension des mécanismes à l'origine d'un tel comportement a nécessité le développement de nouvelles techniques couplant des mesures physiques précises à basse température avec une irradiation lumineuse. Par exemple, l'étude de l'état métastable photo-induit par spectroscopie d'absorption des rayons X à basse température a clairement mis en évidence un transfert d'électron à l'échelle microscopique dans un système étendu. Il ne serait pas surprenant que le savoir-faire acquis dans ce cas s'applique à l'étude de mécanismes réactionnels pour des réactions photochimiques à l'état solide.

La communauté des physiciens s'intéresse également aux propriétés photomagnétiques de tels composés et certaines théories ont vu le jour pour expliquer les phénomènes observés.<sup>60</sup> Toutefois, il est encore difficile pour les chimistes de tirer des enseignements de ces théories très récentes afin d'optimiser les synthèses pour améliorer l'effet photomagnétique dans les composés déjà existants ou pour imaginer de nouveaux systèmes.

Finalement, nous avons vu qu'une condition nécessaire à l'observation d'un effet photomagnétique, au delà de la présence de paires excitables par irradiation, est la flexibilité du réseau qui doit contenir un certain nombre de défauts cristallins pour accepter l'expansion de la sphère de coordination du cobalt. Ceci nous amène à la réflexion suivante : est-ce qu'un transfert d'électron photo-induit entre deux sites métalliques dans un réseau flexible est une condition nécessaire et suffisante à l'observation d'un effet photomagnétique?

Pour essayer de répondre à cette question rappelons nous que le terme de photomagnétisme définit ici une modification des propriétés magnétiques d'un matériau par une excitation lumineuse. Dans ce cadre, pour obtenir un effet photomagnétique dans un complexe à précurseur moléculaire analogue aux composés du système  $\text{Co/Fe}(\text{CN})_6$ , il faut que le transfert d'électron entre les sites métalliques s'accompagne d'un changement d'état de spin des métaux amenant alors à une modification du magnétisme à l'échelle macroscopique. Pour obtenir l'effet le plus prononcé, il s'agira de travailler sur des systèmes tridimensionnels pouvant éventuellement présenter un ordre magnétique à basse température. Tout ceci ne concerne en fait que les conditions d'existence d'un effet photomagnétique pour de tels composés.

D'un autre côté, pour observer une modification des propriétés magnétiques d'un matériau sous irradiation, l'utilisation d'un magnétomètre à SQUID couplé à une source lumineuse est une technique de choix. Cependant, d'autres conditions apparaissent alors pour observer un effet photomagnétique du fait de la fenêtre temporelle accessible par cette technique. En effet, il faut que l'état photo-induit possède une durée de vie suffisamment longue pour être détecté. Le transfert d'électron doit donc s'accompagner d'un réarrangement structural assez important autour d'au moins un des centres métalliques pour que la barrière de potentiel associée au transfert d'électron soit suffisamment élevée afin que le système ne relaxe pas à basse température. Finalement, pour que cette déformation puisse s'opérer il faut que le réseau cristallin soit assez flexible pour l'accepter.

De ce fait, la flexibilité du réseau n'est pas une condition d'observation d'un effet photomagnétique mais simplement une conséquence liée à la technique de mesure utilisée qui impose à l'état métastable photo-induit d'avoir une longue durée de vie.

### 1.3. Les objectifs de ce travail

Cette thèse s'inscrit dans le domaine du photomagnétisme tel que défini dans l'introduction de ce chapitre. Un travail de recherche important sur les matériaux à transition de spin présentant un effet LIESST a déjà démarré depuis quelques années au sein du laboratoire. Un des objectifs de l'équipe qui travaille sur ce sujet consiste à augmenter la température critique ( $T_{\text{CLIESST}}$ ) à partir de laquelle l'état photo-induit relaxe vers un état diamagnétique afin de conserver jusqu'à la plus haute température possible l'information "inscrite" par irradiation à basse température.

Les objectifs de cette thèse sont différents puisqu'il s'agit ici d'obtenir de **nouveaux systèmes bimétalliques présentant sous irradiation lumineuse l'apparition d'interactions magnétiques pouvant éventuellement conduire à l'établissement d'un ordre magnétique dans le matériau.**

D'un point de vue chimie, les contraintes fixées sont assez simples et évidentes puisqu'il s'agit d'obtenir de nouveaux matériaux à précurseurs moléculaires et d'en résoudre si possible les structures cristallographiques afin de mieux comprendre les phénomènes physiques observés.

Pour le choix des précurseurs moléculaires, nous avons décidé de ne pas travailler avec des hexacyanométallates car ces derniers sont déjà largement utilisés et les systèmes photomagnétiques d'analogues au bleu de Prusse sont nombreux et étudiés par d'autres équipes de recherche. Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation de briques moléculaires d'éléments 4d ou 5d qui ont permis d'obtenir récemment des résultats très intéressants au sein du groupe.<sup>61</sup> L'objectif ici est d'obtenir des réseaux étendus et pour contrôler la dimensionnalité des systèmes, nous utiliserons dans certains cas des ligands organiques pour bloquer certains sites de coordination sur les centres métalliques.

Au niveau de la physique, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à l'évolution du magnétisme des matériaux sous irradiation lumineuse. Le choix du ligand organique pontant les centres métalliques s'avère donc crucial car c'est lui qui est responsable de la transmission des interactions magnétiques dans le réseau. Cet aspect physique impose donc des contraintes au niveau chimique. Le ligand cyanure apparaît comme un bon candidat car d'une part il favorise un bon recouvrement entre les orbitales moléculaires des unités métalliques et, d'autre part, les précurseurs moléculaires à base de CN possède un grand nombre de ligands pontants permettant ainsi d'augmenter le nombre de voisins autour de chaque ion métallique. Ces deux aspects tendent à favoriser les interactions magnétiques et l'exemple des composés analogues au bleu de Prusse qui possèdent des température d'ordre proche de la température ambiante conforte ces arguments.

Ainsi, pour tenter de répondre au mieux à nos objectifs, notre choix s'est porté sur des précurseurs moléculaires du type octacyanométallates  $[M(CN)_8]^{n-}$  ( $M = Mo, W$  ou  $Nb$  ;  $n = 3, 4$  ou  $5$ ) qui n'ont été que très peu utilisés jusqu'à présent pour obtenir des édifices polynucléaires. Nous allons voir dans le chapitre suivant quelles sont les caractéristiques de ces précurseurs, et par là même les différentes stratégies que nous allons pouvoir développer pour obtenir de nouveaux systèmes photomagnétiques.

- <sup>1</sup> J.-M. Lehn, *Supramolecular chemistry*, **1995**, Weinheim : VCH
- <sup>2</sup> (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, Wiley-VCH; New-York (b) J.S. Miller, A.J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 385
- <sup>3</sup> O. Kahn, C.J. Martinez, *Science*, **1998**, 279, 44
- <sup>4</sup> J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, **1994**, Academic Press
- <sup>5</sup> *J. Mater. Chem.*, Issue spéciale sur les Conducteurs Moléculaires, **1995**, 5
- <sup>6</sup> (a) J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, J.H. Zang and W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1026; (b) Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten and J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 428
- <sup>7</sup> S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet and M. Verdaguer, *Nature*, **1995**, 378, 701
- <sup>8</sup> (a) P.G. Lacroix, R. Clément, K. Nakatani, J. Zyss and I. Ledoux, *Science*, **1994**, 263, 658; (b) S. Bénard, Y. Pei, T. Coradin, E. Rivière, K. Nakatani and R. Clément, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 981; (c) F. Averseng, C. Lepetit, P.G. Lacroix, J.-P. Tuchagues, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2225; (d) P.G. Lacroix, I. Malfant, S. Bénard, P. Yu, E. Rivière and K. Nakatani, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 441
- <sup>9</sup> M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, J.L. Caulfield, J. Singleton, F.L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse and P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12209
- <sup>10</sup> (a) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García and J.M. Martínez-Agudo, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 113; (b) S. Decurtins, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **1999**, 357, 3025; (c) R. Andrés, M. Gruselle, B. Malézieux, M. Verdaguer and J. Vaissermann, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4637; (d) A. Hauser, M.E. Von Arx, R. Pellaux and S. Decurtins, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 286, 225
- <sup>11</sup> C.J. O'Connor, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, Kluwer Academic Publishers, **1996**, 521
- <sup>12</sup> (a) C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1086 ; (b) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, 30, 1
- <sup>13</sup> (a) R.A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, 15, 155; (b) N.S. Hush, *Electrochim. Acta*, **1968**, 13, 1005; (c) N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1983**, 30, 441
- <sup>14</sup> C.A. Hutchinson and B.W. Mangum, *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34, 908
- <sup>15</sup> (a) K. Ishii, J.I. Fujisawa, A. Adachi, S. Yamauchi and N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3152; (b) L. Pasimeni, M. Ruzzi, M. Prato, T. Da Ros, G. Barbarelle and M. Zambianchi, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 263, 83
- <sup>16</sup> (a) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 294; (b) Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 984
- <sup>17</sup> S. Decurtins, P. Gütllich, C.P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 105, 1
- <sup>18</sup> A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124, 543
- <sup>19</sup> (a) A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt and R. Hinek, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 286, 217; (b) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, 111, 275; (c) J.F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Molinier, S. Létard, J.A. Real and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 115
- <sup>20</sup> C.C. Wu, J. Jung, P.K. Gantzel, P. Gütllich, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5539
- <sup>21</sup> S. Hayami, Z.Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7126

- <sup>22</sup> (a) J.-F. Létard, J.A. Real, N. Moliner, A.B. Gaspar, L. Capes, O. Cador and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10630 ; (b) G. Chastanet, A.B. Gaspar, J.A. Real and J.-F Létard, *Chem. Comm.*, **2001**, 9, 819
- <sup>23</sup> (a) Th. Woike, H. Zöllner, W. Krasser and S. Haussühl, *Solid State Commun.*, **1990**, 149, 73; (b) P. Coppens, D.V. Fomitchev, M.D. Carducci and K. Culp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 865; (c) J.A. Güida, O.E. Piro and P.J. Aymonino, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4113
- <sup>24</sup> (a) J. Tritt-Goc, N. Piślewski and S.K. Hoffmann, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 268, 471; (b) U. Hauser, V. Oestreich and H.D., *Z. Phys.*, **1977**, 17, A280; (c) Th. Woike, W. Krasser, P.S. Bechthold and S. Haussühl, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 1767
- <sup>25</sup> (a) H.L. Shyu, H.H. Wei and Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 258, 81; (b) Z.N. Chen, J.L. Wang, J. Qiu, F.G. Miao and W. X. Tang, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2255; (c) T. yi, Z. Wang, S. Gao, X. Chen, B. Ma, C. Liao and C. Yan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 335, 211; (d) M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García, Th Woike and J.M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 87
- <sup>26</sup> (a) Z.Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 18289; (b) Z.Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1092
- <sup>27</sup> (a) D.F. Mullica, D.B. Tippin and E.L. Sappenfield, *J. Coord. Chem.*, **1991**, 24, 83; (b) D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, D.B. Tippin and D.H. Leschnitzer, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 164, 99; (c) D.F. Mullica, D.B. Tippin and E.L. Sappenfield, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 174, 129
- <sup>28</sup> J.P. Fackler Jr., *Encycl. Inorg. Chem.*, **1994**, R.B. King, Wiley&Sons
- <sup>29</sup> M.B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247
- <sup>30</sup> (a) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Science*, **1996**, 272, 704; (b) M. Verdaguer, *Science*, **1996**, 272, 698
- <sup>31</sup> (a) S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1040; (b) S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10591
- <sup>32</sup> S. Ohkoshi, S. Einaga, Y. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 473, 245
- <sup>33</sup> (a) S. Ohkoshi, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5349; (b) S. Ohkoshi, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 268; (c) O. Kahn, *Nature*, **1999**, 399, 21
- <sup>34</sup> (a) L. Néel, *Ann. Phys. Paris*, **1948**, 3, 137; (b) A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, **1968**, INSTN-PUF, Saclay
- <sup>35</sup> M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud and H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 47
- <sup>36</sup> J. Zarembowitch, C. Roux, Brevet français 9205928, **1992**
- <sup>37</sup> C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier and R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2273
- <sup>38</sup> M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audière, A. Dausse and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3975
- <sup>39</sup> M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand and J. Prunet, *New. J. Chem.*, **1999**, 179
- <sup>40</sup> A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière and P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2117
- <sup>41</sup> Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3745
- <sup>42</sup> (a) K.Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8309; (b) K.Matsuda and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7195
- <sup>43</sup> S. Bernard, E. Rivière, Y. Pei, K. Nakatani and J.F. Delouis, *Chem Mater.*, **2001**, 13, 159
- <sup>44</sup> M. Takahashi, H. Nishide, E. Tsuchida and P.M. Lahti, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 11

- <sup>45</sup> (a) H. Iwamura and N. Koga, *Pure & Appl. Chem.*, **1999**, 71, 231; (b) S. Karasawa, Y. Sano, T. Akita, N. Koga, T. Itoh, H. Iwamura, P. Rabu and M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10080; (c) Y. Sano, M. Tanaka, N. Koga, K. matsuda, H. Iwamura, P. Rabu and M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8246; (d) N. Koga, Y. Ishimaru and H. Iwamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 755
- <sup>46</sup> (a) K. Nagai, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Solid State Commun.*, **1997**, 102, 809; (b) K. Itoh and M. Kinoshita, *Molecular magnetism : New Magnetic Materials*, Gordon and Breach, **2000**, 30
- <sup>47</sup> B. Wu, L. Ren, C.J. O'Connor, J. Tang and J. Ferré, *J. Mater. Res.*, **1994**, 9, 909
- <sup>48</sup> (a) J.F. Keggin and F.D. Miles, *Nature*, **1936**, 137, 577; (b) A. Ludi and H.U. Güdel, *Struct. Bonding*, **1973**, 14, 1; (c) M.A. Arrio, Ph. Sainctavit, Ch. Cartier dit Moulin, T. Mallah, M. Verdaguer, E. Pellegrin and C.T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6422
- <sup>49</sup> M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissemann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier dit Moulin and F. Villain, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 1023
- <sup>50</sup> (a) A. Ito, M. Suenaga and K. Ono, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 3597; (b) W.D. Griebler and D. Babel, *Z. Naturforsch B : Anorg. Chem. Org. Chem*, **1982**, 37, 832; (c) T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer and P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554; (d) S. Ferlay, T. Mallah, R.Oaès, P.Veillet and M. Verdaguer, *Letters to Nature*, **1995**, 378, 701; (e) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9213; (f) W.R. Entley and G.S. Girolami, *Science*, **1995**, 268, 397; (g) D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, **1986**, 5, 285; (h) F. Herren, P. Fischer, A. Lüdi and W. Hälg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1011; (i) W.R. Entley and G.S. Girolami, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5165; (j) V. Gadet, M. Bujol-Doeuff, L. Force, M. Verdaguer, K.E. Malkhi, A. deroy, J.P. Besse, C. Chappert, P. Veillet, J.P. Renard and P. Beauvillain, *Magnetic Molecular Materials*, D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. palacio, NATO ASI Series E, 198 Plenum, New York, **1991**, 281
- <sup>51</sup> P.J. Haÿ, J.C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4884
- <sup>52</sup> J.J. Girerd, Y. Journaux and O. Kahn, *Chem.Phys.Lett.*, **1981**, 82, 534
- <sup>53</sup> O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, L11
- <sup>54</sup> Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, Y. Kobayashi, F. Ambe, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chem. Lett.*, **1997**, 289
- <sup>55</sup> A. Bleuzen, C.Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6648
- <sup>56</sup> D.A. Pejakovic, J.L. Manson, J.S. Miller and A.J. Epstein, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 6028
- <sup>57</sup> O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4405
- <sup>58</sup> A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen and M. Verdaguer, *Eur. Phys. J. B*, **2000**, 14, 115
- <sup>59</sup> (a) C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.A. Arrio, P. Sainctavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudelet, E. Dartyge, J.J. Gallet and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6653; (b) T. Yokoyama, T. Ohta, O. Sato and K. Hashimoto, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 8257
- <sup>60</sup> (a) T. Kawamoto, Y. Asai and S. Abe, *Phys. Rev Lett.*, **2001**, 86, 348; (b) M. Nishino, K. Yamagushi and S. Miyashita, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 9303; (c) K. Yoshizawa, F. Mohri, G. Nuspl and T. Yamabe, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 5432

- <sup>61</sup> (a) J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab and R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3349; (b) O. Kahn, J. Larionova and L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **1999**, 945; (c) A. Kaur Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab and J.V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2606; (d) K.P. Mörtl, J.-P. Sutter, S. Golhen, L. Ouahab and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1626

# Chapitre 2

## Synthèses et analyses structurales de nouveaux composés dérivés des octacyanométallates

<b>2.1. Les octacyanométallates : des précurseurs prometteurs pour les matériaux magnétiques</b>	48
2.1.1. Synthèse, structure et propriétés physiques	48
2.1.2. Propriétés photochimiques en solution	55
a - Photo-oxydation	55
b - Photo-aquation	57
2.1.3. Les systèmes bimétalliques connus	60
a - Les complexes du type sel-double	60
b - Les systèmes bimétalliques covalents	62
2.1.4. Stratégies	65
<b>2.2. Le composé <math>[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}</math></b>	67
2.2.1. Synthèse et caractérisations	67
2.2.2. Structure cristalline	68
<b>2.3. Le composé <math>[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></b>	71
2.3.1. Synthèse et caractérisations	71

2.3.2. Structure cristalline	72
<b>2.4. Composés tridimensionnels bimétalliques</b>	<b>75</b>
2.4.1 Les composés $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75
a - Synthèse et caractérisations	75
b - Structure cristalline	76
2.4.2 La famille de composés $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$	79
a - Synthèse et caractérisations	80
b - Structure cristalline	82
c - Diffraction des rayons X sur poudre	85
d - Etude par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	91
e - Etude des composés $\text{Cu-M}(\text{CN})_8$ (M = Mo, W) par spectroscopie d'absorption des rayons X	101
<b>2.5. Conclusion du chapitre 2</b>	<b>105</b>
Références bibliographiques	106

## **Chapitre 2**

### **Synthèses et analyses structurales de nouveaux composés dérivés des octacyanométallates**

Ce chapitre est consacré à la chimie et aux propriétés physiques des précurseurs octacyanométallates  $M(CN)_8^{n-}$  ( $M = Mo, W$  ou  $Nb$  ;  $n = 3, 4$  ou  $5$ ) ainsi qu'à la description des systèmes bimétalliques obtenus et étudiés au cours de cette thèse.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux caractéristiques chimiques, structurales et spectroscopiques des octacyanométallates. Nous aborderons ensuite les propriétés photochimiques en solution de ces espèces, qui ont fait l'objet de nombreuses études par le passé et nous verrons les deux principaux comportements observés. Nous passerons également en revue les différents systèmes bimétalliques (sels doubles ou réseaux étendus) déjà décrits dans la littérature. A partir de ces données bibliographiques, nous définirons les stratégies retenues au cours de ce travail dans le but d'obtenir de nouveaux systèmes photomagnétiques.

Enfin, nous décrirons les synthèses et les structures cristallines des complexes dont les propriétés magnétiques et photomagnétiques seront étudiées dans le chapitre suivant. L'analyse structurale de ces composés a été réalisée par diffraction des rayons X sur monocristaux à l'exception d'une famille de complexes du type  $M'^{II}_2[M^{IV}(CN)_8] \cdot xH_2O$  ( $M' =$  métal 3d de transition,  $M = Mo, W$ ) dont l'étude des propriétés structurales a été conduite grâce aux techniques de diffusion (WAXS) et d'absorption (XANES et EXAFS) des rayons X et à la diffraction des rayons X sur poudre.

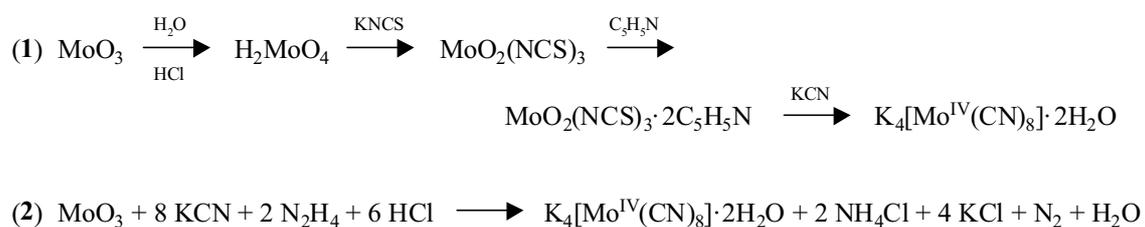
## 2.1. Les octacyanométallates : des précurseurs prometteurs pour les matériaux magnétiques

Les octacyanométallates de molybdène (Mo(IV,V)), tungstène (W(IV,V)) ou Niobium (Nb(III, IV)) ont été l'objet des recherches de nombreuses équipes pour leurs propriétés chimiques, structurales et photochimiques. La chimie et la photochimie de ces espèces sont similaires sur beaucoup d'aspects aux hexacyanométallates très étudiés et dont les mécanismes sont assez bien compris aujourd'hui. Cependant, la coordinence élevée, les possibilités de changement de conformation ou du nombre de ligands au cours des réactions thermiques et photochimiques rendent l'étude des octacyanométallates plus difficile. Les articles publiés sur ces molécules sont, pour la plupart, consacrés aux dérivés du molybdène et du tungstène, les complexes du niobium ayant été découvert plus tardivement. Ces composés ont tout de même fait l'objet d'une revue importante et complète comportant plus de deux cents références.<sup>1</sup>

Nous nous sommes essentiellement intéressés au cours de ce travail aux complexes  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  et  $[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$  qui, de part leurs propriétés photochimiques, permettent d'envisager différentes stratégies d'élaboration de systèmes photomagnétiques. Il nous faut également rappeler qu'à de rares exceptions près, l'ensemble des travaux publiés dans la littérature concernent des études réalisées en solution.

### 2.1.1 Synthèse, structure et propriétés physiques

La synthèse des composés  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s'effectue par des modes opératoires similaires et plusieurs voies de synthèse sont dans chacun des cas envisageables. Par exemple, pour le molybdène, deux synthèses ont été décrites dans *Inorganic Syntheses* : l'une par Furman & al.<sup>3</sup> (1) et l'autre par J. Van De Poel & al.<sup>4</sup> (2) ; enfin une dernière méthode a été mise au point par J.G. Leipoldt & al.<sup>5</sup> (3) un peu plus tard. Les schémas réactionnels correspondants sont donnés sur la figure 28.



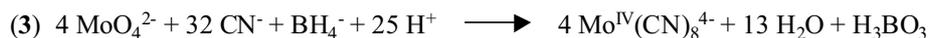


Figure 28 : différentes voies de synthèses du complexe  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons opté pour le mode opératoire (3) car il permet d'obtenir en une seule étape le produit désiré avec un très bon rendement, cette méthode s'appliquant aussi bien au tungstène qu'au molybdène.

Nous souhaitons attirer l'attention sur le fait que lors de cette réaction, l'ajout d'acide acétique concentré sur une solution aqueuse de cyanure provoque inévitablement un dégagement d'acide cyanhydrique qui est un gaz incolore et mortel pour l'homme dans des concentrations de l'ordre de quelques centaines de ppm dans l'air (cf. annexe 1). Ainsi, d'extrêmes précautions doivent être prises lors de la synthèse des molécules et le schéma du montage utilisé (figure 29) permet de détruire en partie in situ le gaz lors de sa formation.<sup>6</sup>

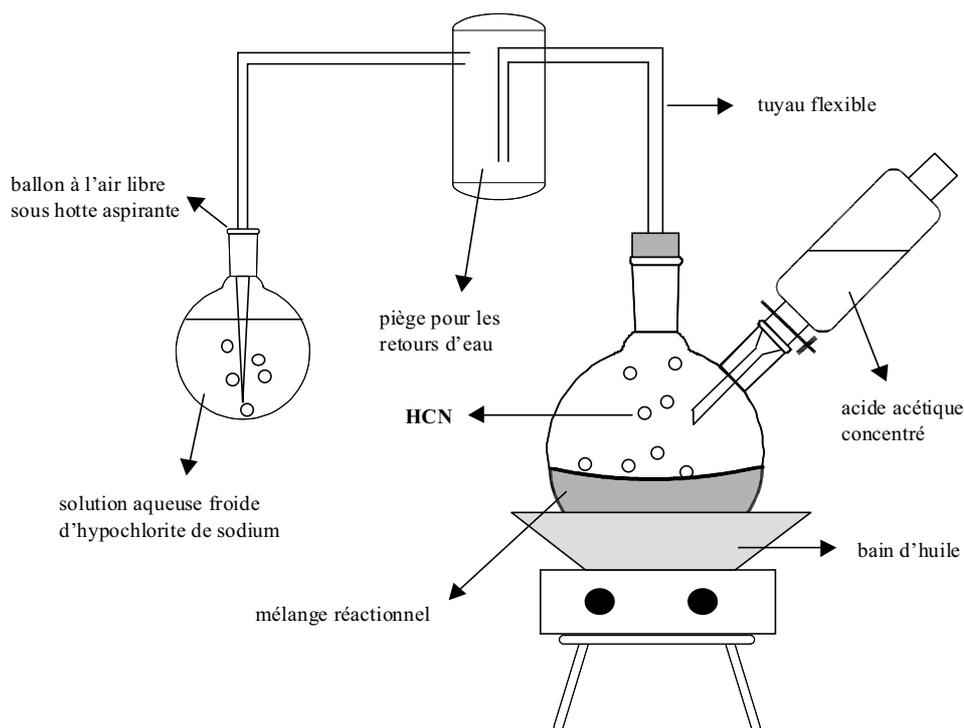


Figure 29 : montage réactionnel pour la synthèse des composés octacyanométallates.

Il est possible de modifier par la suite la nature du contre-cation (par défaut du  $\text{K}^+$  suivant le schéma 3 de la figure 28) afin d'obtenir des complexes solubles dans des solvants organiques, comme par exemple avec le sel de tetrapropylammonium ( $[\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4][\text{Mo}(\text{CN})_8]$ ).<sup>7</sup>

Les structures des octacyanométallates  $M(CN)_8^{n-}$  ( $n = 2, 3,$  ou  $4$ ) ont fait l'objet de nombreuses investigations pour déterminer la géométrie de ces ions à l'état solide ou en solution. Les études cristallographiques par rayons X ont ainsi montré des conformations variées autour du métal central : antiprisme carré ( $D_{4d}$ ) ou dodécaèdre ( $D_{2d}$ ), ainsi que des géométries intermédiaires entre ces polyèdres idéaux. Le tableau 2 donne quelques exemples de ces symétries observées à l'état solide pour ces composés suivant la nature du cation.

Tableau 2 : symétries des complexes  $[M(CN)_8]^{3-/4-}$  ( $M = Mo$  ou  $W$ ) d'après les structures cristallines obtenues pour différents cations.

Précurseur	Symétrie	Référence
$K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$ ( $M = Mo, W$ )	$D_{2d}$	8
$Rb_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 3H_2O$	$D_{2d}$	9
$(NH_4)_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 0.5H_2O$	$D_{2d} + D_{4d}$	9
$H_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 6H_2O$ ( $M = Mo, W$ )	$D_{4d}$	10
$(4,4'\text{-bpyH}_2)_2[M^{IV}(CN)_8] \cdot 4.5H_2O$ ( $M = Mo, W$ )	$D_{4d}$	11
$Cs_3[Mo^V(CN)_8] \cdot 2H_2O$	$C_{2v}$	12
$(n\text{-Bu}_4N)_3[Mo^V(CN)_8]$	$D_{2d}$	13

Des calculs, dans le cadre de la théorie VSEPR basée sur la minimisation de la répulsion entre les ligands, ont montré que la géométrie en antiprisme carré est la conformation la plus stable pour les polyèdres du type  $ML_8$ .<sup>14</sup> Ces mêmes calculs ont montré également que la barrière énergétique entre l'antiprisme carré et le dodécaèdre est très faible et une interconversion entre les deux géométries peut ainsi exister en solution alors que

l'empilement structural à l'état solide va favoriser une conformation. D'autre part la nature du solvant de cristallisation pouvant ou non conduire à l'apparition de liaisons hydrogène dans le composé va également influencer la géométrie des ligands autour du métal.

Comme nous venons de le voir, la symétrie des complexes  $M(CN)_8^{4-}$  dépend de la nature de son environnement (cation, solvant) mais il est fréquent de parler de ces complexes en terme de dodécaèdre dont l'état électronique fondamental est un singulet de spin ( $S=0$ ). Le spectre optique typique de ces précurseurs<sup>15</sup> se décompose de la façon suivante :

- ➔ deux bandes singulet-triplet de très faible intensité ( $\epsilon < 10$ ) à 580 et 510 nm pour  $M = Mo$  et 625 et 600 nm pour  $M = W$
- ➔ trois bandes singulet-singulet plus autorisées ( $\epsilon \sim 10^2$ ) à 427, 367 et 304 nm (Mo) et 433, 369 et 302 nm (W)
- ➔ dans l'UV, les bandes de transfert de charge du type MLCT (métal  $\rightarrow$  ligand) à 240 nm (Mo) et 249 nm (W) et MSCT (métal  $\rightarrow$  solvant) à 267 nm (Mo) et 275 nm (W).

Ces transitions sont illustrées sur le diagramme d'énergie simplifié<sup>16</sup> pour les complexes du type  $M(CN)_8^{4-}$  sur la figure 30 :

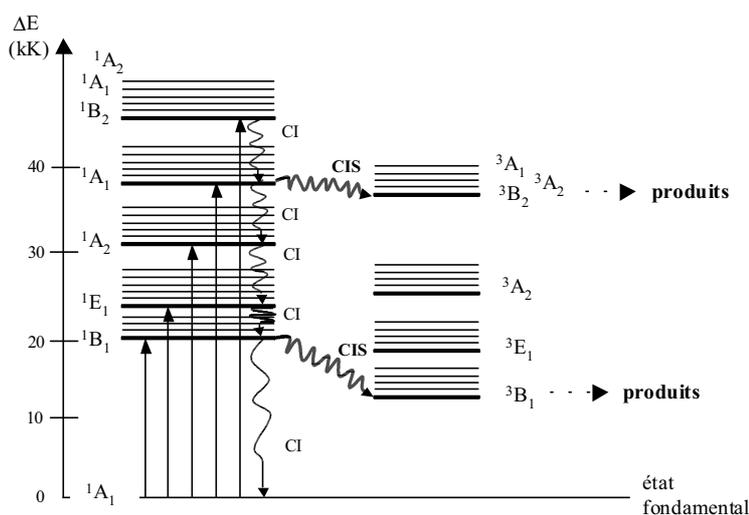


Figure 30 : diagramme d'énergie simplifié pour les complexes  $M(CN)_8^{4-}$  ; CI = conversion interne, CIS = conversion inter-système.

Les données de spectroscopie Infra-Rouge et Raman de ces molécules en solution ou en phase solide sont nombreuses car ce sont des techniques de choix pour étudier la symétrie autour des centres métalliques suivant la position des bandes de vibration.<sup>17</sup> Expérimentalement, nous nous intéresserons essentiellement à la région des vibrations  $\nu(\text{CN})$  qui permettent d'obtenir des informations sur les liaisons formées par les ponts cyanure avec d'autres métaux de transition. Le tableau 3 ci-dessous regroupe ces fréquences de vibration pour les composés  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à l'état solide cristallin d'après les données de la référence 17-a.

Tableau 3 : nombres d'onde de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) à l'état solide pour les précurseurs  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans la région des vibrations des ponts CN.<sup>17-a</sup>

	<b><math>\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (solide)</b>	<b><math>\text{K}_4[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> (solide)</b>
<b><math>\nu(^{13}\text{CN})</math> ou <math>\nu(\text{CN}^{15})</math></b>	- 2050 (vvw)    - 2061 (vw) - 2064 (sh)    - 2076 (vvw) - 2083 (vvw)	- 2057 (w)    - 2072 (vw)
<b><math>\nu(\text{CN})</math></b>	- 2103 (vvs)    - 2106(s, sh) - 2115 (vvw)    - 2124 (vs) - 2127 (vw, sh) - 2129 (s) - 2137 (w)	- 2096 (vvs)    - 2101(m, sh) - 2112 (vvw)    - 2125 (vs) - 2127 (vw, sh) - 2130 (vs) - 2138 (w)

(*v* : très, *w* : faible, *s* : intense, *sh* : épaulement)

Les spectres obtenus expérimentalement au cours de cette thèse sont donnés sur la figure 31 et nous pouvons constater que les bandes de vibration observées correspondent de façon satisfaisante aux données de la littérature.

D'autre part, le changement de conformation du composé  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  lors du passage en solution a été suivi par de nombreuses techniques (Infra-Rouge, Raman, RMN...)<sup>7-18</sup>, ce qui permet de trouver dans la littérature une description complète des propriétés spectroscopiques de ce complexe.

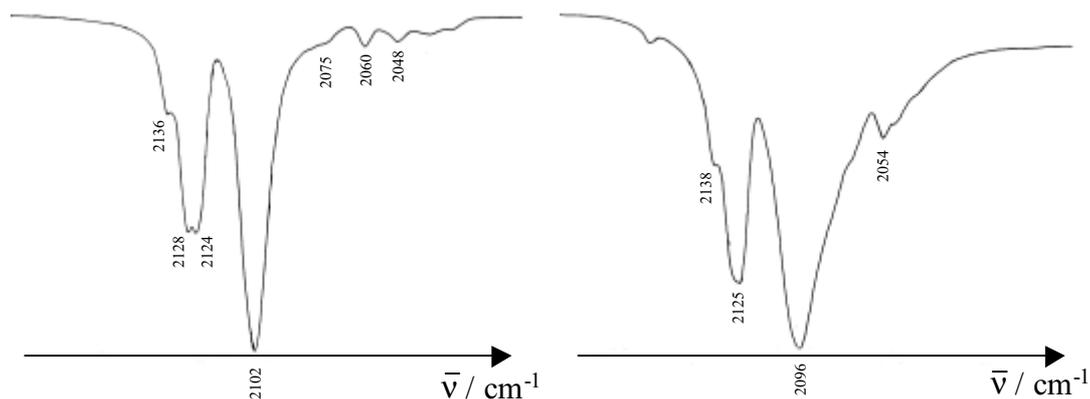


Figure 31 : spectres Infra-Rouge dans la région des vibrations CN des complexes  $K_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  (gauche) et  $K_4[W^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  (droite) à l'état solide dans le KBr obtenus au cours de ce travail.

Les réactions rédox des complexes octacyanométallates sont bien adaptées pour les études de cinétique de transfert d'électron. En effet, ces espèces sont stables thermodynamiquement, stables sur une grande gamme de pH, relativement inertes aux réactions de substitution et enfin possèdent des potentiels accessibles aussi bien pour des réactions d'oxydation ou de réduction (cf. tableau 4). Ils sont donc des candidats de choix pour des études théoriques sur l'application de la loi de Marcus.

Tableau 4 : potentiels rédox standards (en V) des complexes  $M(CN)_8^{4-}$  ( $M = Mo$  ou  $W$ ) dans différents solvants à température ambiante (référence = électrode à hydrogène).<sup>27</sup>

Solvant	$Mo(CN)_8^{3-/4-}$	$W(CN)_8^{3-/4-}$
H <sub>2</sub> O	0.78	0.51
MeOH	0.58	0.32
MeCN	0.51	0.26
DMSO	0.19	-0.06

Nous verrons par la suite que la valeur du potentiel rédox de ces complexes notamment en solution aqueuse permet d'obtenir des composés du type Donneur-Accepteur avec beaucoup d'espèces organiques et avec certains métaux de transition.

Les complexes  $M^{IV}(CN)_8^{4-}$  de configuration électronique  $d^2$  sont diamagnétiques, les électrons étant appariés dans une orbitale dont la nature dépend de la symétrie autour de l'ion métallique comme le montre le diagramme d'énergie des orbitales d de la figure 32 :

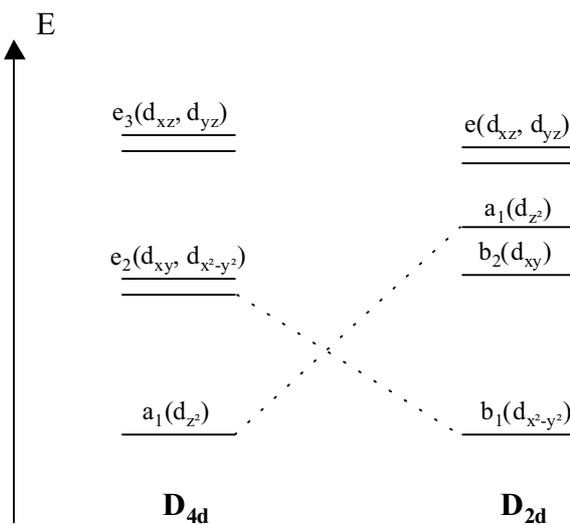


Figure 32 : diagramme d'énergie des orbitales d du métal central suivant la symétrie du polyèdre de coordination dans les précurseurs du type  $M^{IV}(CN)_8^{4-}$ .

Ces composés moléculaires ne présentent donc pas de signaux magnétiques ou RPE.

\* *Remarque* : nous nous intéressons essentiellement aux complexes  $M^{IV}(CN)_8^{4-}$  au cours de ce travail mais nous nous appuyerons parfois dans nos raisonnements sur les résultats obtenus dans le groupe ou par d'autres équipes de recherche sur les complexes dérivés des précurseurs  $M^V(CN)_8^{3-}$ . Ces composés paramagnétiques ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques (Infra-Rouge, Raman, RPE...) dans la littérature.<sup>19</sup>

## 2.1.2 Propriétés photochimiques en solution

La photochimie des complexes  $M(\text{CN})_8^{3-/4-}$  a été étudiée depuis très longtemps, la photosensibilité du complexe  $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$  ayant été découverte dès 1910<sup>20</sup> et en 1955 pour le  $\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$ .<sup>21</sup> De nombreux travaux ont été publiés, notamment par les groupes de V. Balzani et V. Carassiti<sup>22</sup>, A. Samotus<sup>23</sup> ou encore ceux de Kemp<sup>24</sup>, Hennig<sup>25</sup> et Mohan.<sup>26</sup> Une courte revue sur la photochimie de ces espèces a également été publiée.<sup>27</sup>

Nous allons dans cette partie nous concentrer sur la photochimie des molécules  $M^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  sans toutefois entrer dans le détail des mécanismes réactionnels impliqués. En effet, les différentes étapes et les différents produits issus de la photochimie de ces complexes ont fait l'objet d'un vif débat scientifique dans les années 70. Même si aujourd'hui un schéma général est admis, nous ne saurions avoir le recul pour juger de la pertinence des études expérimentales réalisées. Ainsi, nous nous attacherons à faire ressortir les deux grands comportements photochimiques observés suivant le domaine de longueur d'onde utilisé lors de l'irradiation de ces complexes en solution ou en matrice solide.

\* *Remarque* : nous ne rentrerons pas ici dans le détail des propriétés photochimiques des complexes  $M^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$  ( $M = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ )<sup>28</sup> car, là encore, le comportement de ces espèces sous irradiation lumineuse est compliqué. Nous y ferons toutefois référence par la suite lors des discussions sur les propriétés photomagnétiques de certains composés.

### a - Photo-oxydation

La production d'électrons solvatés est une réaction photochimique observée pour plusieurs complexes de métaux de transition dont le centre métallique est oxydable.<sup>29</sup> L'état excité réactif correspond en général à un état de transfert de charge vers les ligands (MLCT) ou vers le solvant (MSCT). L'équation correspondant à la photo-oxydation des octacyanométallates  $M(\text{CN})_8^{4-}$  ( $M = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) s'écrit de la façon suivante :

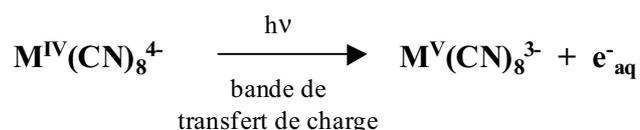


Figure 33 : photo-oxydation des octacyanométallates par irradiation en solution dans les bandes de transfert de charge.

La plage de longueur d'onde utilisée pour observer ce phénomène s'étend de 230 nm à environ 365 nm. La formation d'électrons solvatés est obtenue par photolyse éclair du composé en solution aqueuse à température ambiante<sup>30</sup> ou en solution gelée de NaOH à basse température (environ 77 K).<sup>31</sup> Le rendement quantique de la réaction photochimique a été estimé pour les études en solution en utilisant du N<sub>2</sub>O comme piège à électron (cf. figure 34) ou directement par double intégration du signal RPE pour les études dans les solutions gelées.

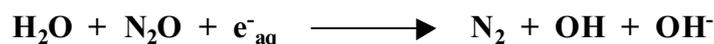


Figure 34 : utilisation de N<sub>2</sub>O comme piège à électron en solution aqueuse.

Plus récemment, A. Vogler & al.<sup>32</sup> ont étudié cette réaction photochimique en solution dans le chloroforme par spectroscopie UV-Visible, s'affranchissant ainsi des problèmes de réactions secondaires liées à la formation d'électron dans le milieu. En effet le chloroforme permet de capter de façon très efficace les électrons produits par réaction avec ce dernier, conduisant à la formation d'un radical stable •CHCl<sub>2</sub> qui ne peut pas agir comme ligand potentiel par la suite. Ainsi, par spectrophotométrie, les auteurs ont pu remonter au rendement quantique de la réaction de photo-oxydation.

De façon générale, toutes ces études ont mis en évidence que pour les longueurs d'onde situées aux alentours de 250 nm le rendement quantique est maximal et décroît fortement pour des longueurs d'onde supérieures. Pour des longueurs d'onde supérieures à 313 nm ce dernier est de l'ordre de 0.1 et une équipe a mesuré à 365 nm une valeur de 0.006 pour le rendement quantique de formation d'électrons solvatés, directement reliée au dégagement de diazote suivant la figure 34.

Bien que le mécanisme de photo-oxydation soit admis, nous pouvons nous poser des questions sur la signification des valeurs du rendement quantique de cette réaction du fait de conditions d'irradiation (puissance de la lampe, température d'irradiation, durée d'irradiation) différentes suivant les expériences. Par exemple, il a été trouvé pour la photo-oxydation du composé Mo(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup> un rendement de 0.40 après irradiation à 282 nm par mesure spectrophotométrique et un rendement de 0.24 après irradiation à 262 nm par mesure de dégagement de diazote. D'une part, ces valeurs sont relativement différentes pour des

longueurs d'onde très voisines, et d'autre part, cela va à l'encontre d'une diminution du rendement quantique pour des longueurs d'onde plus élevées.

De plus, il n'existe pas de bande de transfert de charge (MLCT ou MSCT) à 313 nm dans le spectre optique des complexes  $M(CN)_8^{4-}$ . Or, toutes les études (solution ou solution gelée) ont montré un rendement quantique de l'ordre de 0.1 pour la photo-oxydation de ces espèces par irradiation à cette longueur d'onde. Nous pouvons donc nous demander si l'excitation du précurseur dans une bande de transfert de charge est une condition nécessaire et/ou suffisante pour observer ce phénomène.

Nous reviendrons sur l'efficacité de l'irradiation suivant la longueur d'onde d'excitation utilisée lorsque nous discuterons des résultats de photomagnétisme observés pour les composés à valence localisée (pas de bande d'intervalence).

### b - Photo-aquation

La photolyse de solutions alcalines des complexes  $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  ( $M = Mo$  ou  $W$ ) dans les bandes de champ de ligand a donné lieu à un intense débat scientifique. Là encore nous ne rentrerons pas dans le détail de ces travaux souvent complexes dont l'objectif principal est l'étude des différents composés intermédiaires formés lors de l'irradiation en solution.

Le schéma général de ces réactions de substitution de ligand par voie photochimique s'écrit de la façon suivante :

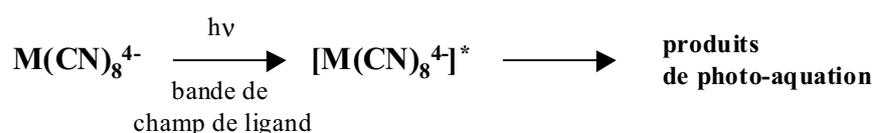


Figure 35 : schéma général du processus de photo-aquation pour les octacyanométallates.

S'agissant d'irradier les complexes dans les bandes de champ de ligand, contrairement au processus de photo-oxydation, les longueurs d'onde utilisées ici par les auteurs sont généralement supérieures à 313 nm et correspondent aux transitions données dans la partie 2.1.1. L'étude de ces mécanismes a démarré dans les années soixante avec les travaux de Carassiti & al.<sup>33</sup>, Adamson & al.<sup>34</sup>, Jakób & al.<sup>35</sup> et un peu plus tard par différentes équipes de recherche.<sup>25-36</sup>

Dans la plupart des études, la détection des produits de photo-aquation s'effectue par des méthodes spectroscopiques réalisées en solution. En effet, les produits formés par échange de ligand dans la sphère de coordination du métal sont dans l'ensemble colorés (rouge, bleu, vert) et présentent des spectres optiques ou Infra-Rouge différents des espèces de départ. Certains produits intermédiaires ont été isolés à l'état solide et ont fait l'objet d'une caractérisation plus complète (Infra-Rouge, Raman), la structure cristalline de certains composés ayant même été résolue.<sup>37</sup> Le schéma de la figure 36 résume ces processus de photo-aquation pour les octacyanométallates :

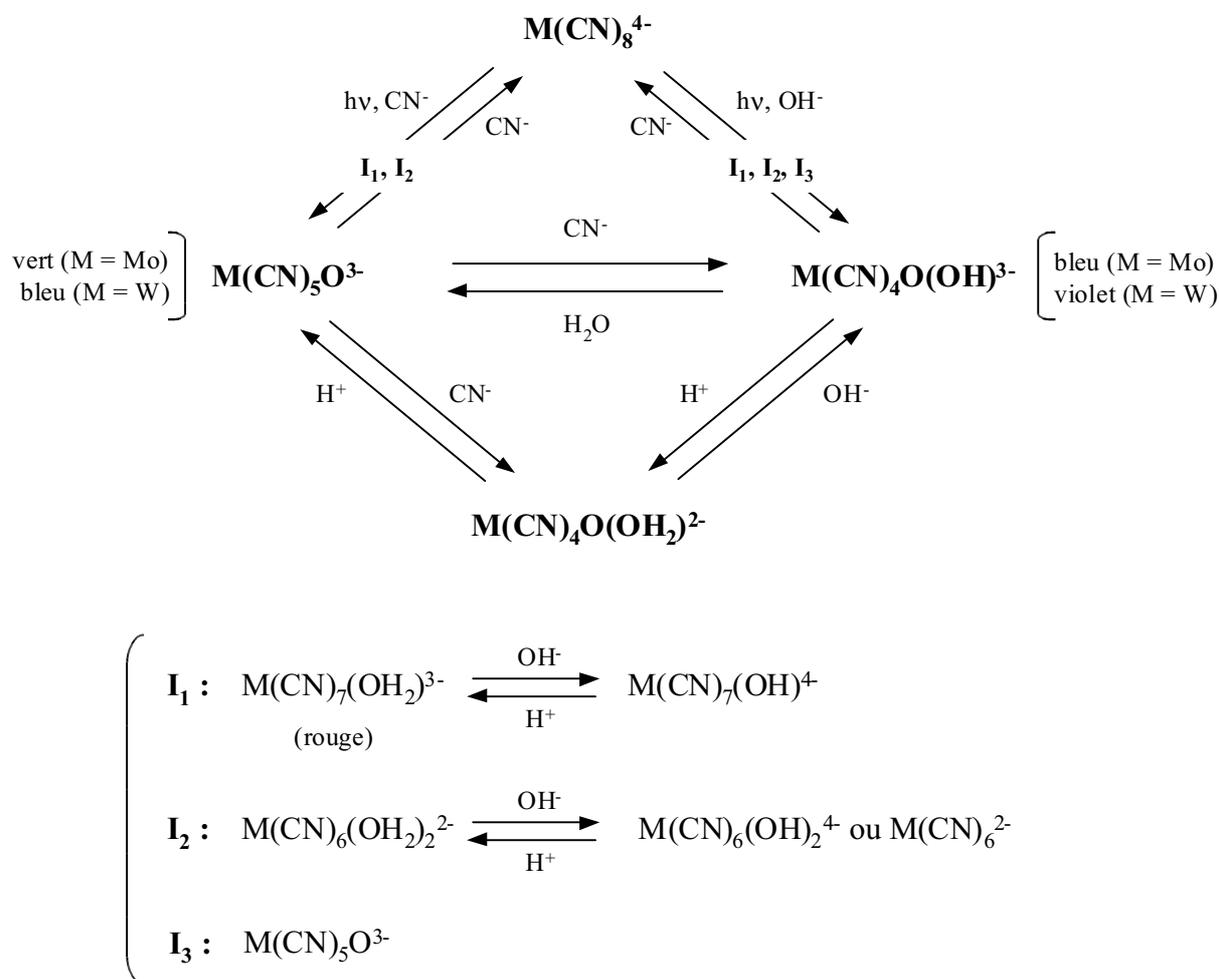


Figure 36 : processus de photolyse des octacyanométallates en solution alcaline en présence ou non de cyanure de potassium par irradiation dans les bandes de champ de ligand.

L'évolution de la coloration des solutions de  $M(CN)_8^{4-}$  dépend non seulement de la valeur du pH de la solution (solution de départ neutre ou alcaline) mais aussi de la concentration initiale du précurseur ainsi que de la concentration des ions cyanure dissous. En

solution basique, le complexe  $M(CN)_4O(OH)^{3-}$  bleu ( $M = Mo$ ) ou violet ( $M = W$ ) est formé à partir des composés intermédiaires donnés par les schémas réactionnels  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  sur la figure 36. Par addition d'ions cyanures, le complexe  $M(CN)_5O^{3-}$  vert ( $M = Mo$ ) ou bleu ( $M = W$ ) est stabilisé puis s'hydrolyse facilement, suivant la valeur du pH de la solution, en  $M(CN)_4O(OH_2)^{2-}$  ou  $M(CN)_4O(OH)^{3-}$ . Le rendement quantique initial de la formation de  $M(CN)_7(OH_2)^{3-}$ , qui est dans tous les cas le premier complexe formé lors de l'irradiation de la solution, est voisin de 1 alors que celui de la formation de l'espèce finale  $M(CN)_4O(OH_2)^{2-}$  vaut environ 0.7.

Nous pouvons remarquer ici que le degré d'oxydation du métal reste inchangé au cours de ces réactions de substitution de ligands et ainsi il conserve une couche de valence de configuration électronique  $d^2$ . Malheureusement, il n'existe pas à notre connaissance d'étude de ces processus de photo-aquation par spectroscopie RPE, ce qui tendrait à indiquer que tous ces complexes sont diamagnétiques malgré une coordinence finale égale à six. Cette hypothèse est confortée par une étude de photolyse réalisée dans une solution d'ammoniaque qui conduit à la formation d'espèces semblables à celles décrites précédemment.<sup>38</sup> Les ligands cyanure sont cette fois remplacés par des molécules de  $NH_3$  mais ce processus suit le même schéma réactionnel que celui de la figure 36. Les auteurs ont mesuré au cours de cette étude les propriétés magnétiques de ces produits qui se sont avérés être essentiellement diamagnétiques avec un léger paramagnétisme indépendant de la température (TIP).

Nous pouvons résumer (cf. figure 37) le comportement des octacyanomolybdates sous irradiation lumineuse en solution suivant le domaine de longueur d'onde utilisé avec une certaine zone d'ombre pour des valeurs proches de 313 nm, la limite entre les deux comportements n'étant sans doute pas aussi simple.

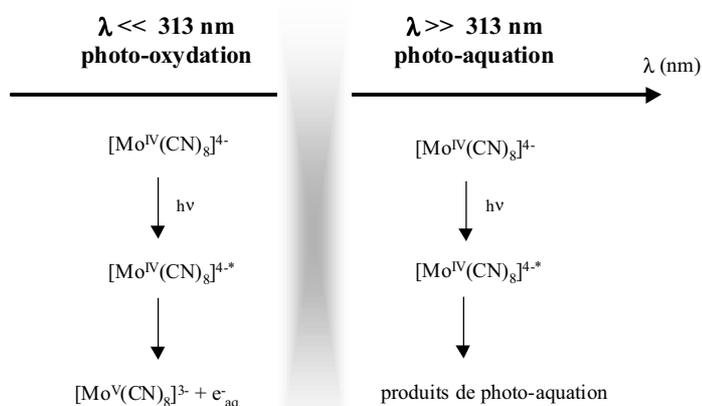


Figure 37 : comportement général des octacyanomolybdates sous irradiation en solution.

### 2.1.3 Les systèmes bimétalliques connus

Les complexes  $M(CN)_8^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ) ont déjà été utilisés comme précurseurs moléculaires pour obtenir des édifices bimétalliques. Nous allons ici distinguer les systèmes de type sel double de ceux pour lesquels le cyanure joue le rôle de pont organique entre les centres métalliques. Dans certains cas la structure cristalline des composés a été résolue et nous en donnerons les principales caractéristiques.

#### a - les composés du type sel-double

Ces composés bimétalliques ont pour la plupart été étudiés en solution pour leurs propriétés spectroscopiques. En effet comme nous l'avons vu précédemment, la flexibilité du degré d'oxydation ainsi que les potentiels redox de ces espèces permettent d'obtenir dans certains cas des systèmes de paires d'ions présentant un transfert électronique entre les centres métalliques. Pour les composés de classe II (classification de Robin et Day), il apparaît dans le spectre optique une bande d'intervalence (IVCT) qui confère à la solution une forte coloration. L'étude des propriétés photochimiques de ces systèmes a permis d'obtenir des informations sur le transfert d'électron impliquant les octacyanométallates en utilisant la théorie de Hush.<sup>39-41</sup> Le tableau 5 donne quelques exemples de ces composés avec la position de la bande d'intervalence dans le spectre optique des solutions :

Tableau 5 : exemples de paires d'ions en solution présentant une bande d'intervalence.

Donneur	Accepteur	$\lambda_{IVCT}$ (nm)	référence
$M(CN)_8^{4-}$	$cis-[Cr(bpy)_2(H_2O)_2]^{3+}$	515 (M = Mo) - 566 (M = W)	39
$Mo(CN)_8^{4-}$	$Cu^{II}$	495	40
$Mo(CN)_8^{4-}$	$Fe^{III}$	800	40-b
$M(CN)_8^{4-}$	$Co(en)_3^{3+}$	388 (M = Mo) - 427 (M = W)	41



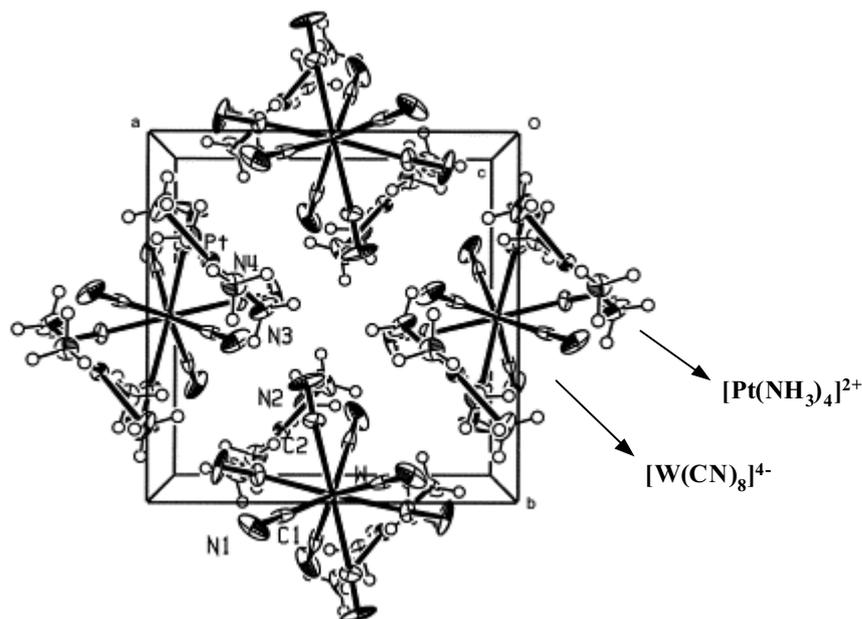


Figure 39 : vue ORTEP de la maille tétragonale du complexe  $[Pt(NH_3)_4]_2[Pt(CN)_8]_4$ .<sup>42</sup>

\* *Remarque* : il existe dans la littérature un certain nombre d'exemples de complexes de type sel double dont le cation est une espèce organique. Pour certains d'entre eux, le spectre optique montre l'apparition d'une bande d'intervale.<sup>43</sup>

### b - les systèmes bimétalliques covalents

Très peu de systèmes bimétalliques utilisant les composés moléculaires  $[M(CN)_8]^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ) comme précurseur pour obtenir des réseaux magnétiques étendus existent dans la littérature. Ceci peut s'expliquer en partie par le fait que ces espèces soient diamagnétiques et qu'elles ne permettent pas d'obtenir à priori de systèmes présentant un ordre magnétique en deçà d'une température critique.

Nous allons cependant distinguer ici les systèmes se présentant sous forme de poudre pour lesquels aucune information structurale précise n'est connue des quelques composés pour lesquels une structure cristalline a été résolue.

i) Lorsque l'on fait réagir directement un métal de transition 3d avec le précurseur octacyanomolybdate il est possible d'obtenir deux types de composés : soit des complexes de formulation  $Cat^+Fe^{III}[Mo(CN)_8] \cdot xH_2O$  ( $Cat^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$ )<sup>44</sup> par réaction avec un sel de Fe(III), soit une famille de composés  $M^{II}_2[Mo(CN)_8] \cdot xH_2O$  ( $M^{II} = Mn \rightarrow Zn$ ).<sup>45</sup> La formation

de liaisons du type Mo-CN-M' a été confirmée dans chacun des cas par les spectres Infra-Rouge qui montrent un déplacement et un élargissement des bandes de vibrations des ponts cyanure. De plus, des mesures magnétiques à température ambiante par la méthode de Gouy ont montré que les matériaux sont paramagnétiques.

Nowicka & *al.*<sup>46</sup> ont utilisé un ligand organique (le cyclam ; 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) pour bloquer certains sites de coordination de l'ion nickel et par réaction avec les précurseurs octacyanométallates ils ont obtenu des composés de formulation :  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_2[\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W). Là aussi, les composés sont paramagnétiques sur une large gamme de température mais les auteurs n'ont pas pu conclure avec les données de spectroscopie Infra-Rouge si le ligand CN agissait réellement comme pont entre les centres métalliques.

ii) Les premières structures cristallines de systèmes étendus bimétalliques utilisant les octacyanométallates comme précurseurs moléculaires datent de 1999. Il s'agit de composés de formule  $\text{M}^{\text{II}}_2(\text{NH}_3)_x[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M = Co, Ni, Cu et Cd)<sup>47</sup>, avec x le nombre de molécules d'ammoniaque complétant la sphère de coordination autour du métal de transition  $\text{M}^{\text{II}}$  qui dépend de la nature de celui-ci. Ces composés présentent des structures en chaîne (pour M = Cu, x = 8 et n = 0 et pour M = Ni, x = 9 et n = 2), bidimensionnelle (pour M = Co ou Ni, x = 8 et n = 1.5) et tridimensionnelle (pour M = Cd, x = 6 et n = 1). Cependant, ces composés sont très instables et se décomposent rapidement à l'air et dans le temps. Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution d'ammoniaque contenant les différentes entités à 275 K et les structures ont été résolues à 175 K. Les auteurs n'ont pas pu réaliser d'études plus complètes sur les propriétés physiques de ces composés à cause de leur instabilité à l'air et à température ambiante.

Une autre structure cristalline contenant une entité octacyanomolybdate a été publiée en 1999 par notre groupe. Il s'agit du composé de formule  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}]_6[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 19.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>48</sup> (L = macrocycle) possédant une structure tridimensionnelle et qui se comporte comme un aimant moléculaire à 3 K. La faible température d'ordre de ce composé tient à la présence dans ce matériau de l'entité  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$  diamagnétique qui coupe la propagation des interactions magnétiques entre les centres  $\text{Mn}^{\text{II}}$  et  $\text{Mo}^{\text{III}}$  paramagnétiques. Ce composé a été obtenu par diffusion lente en condition anaérobie de deux solutions aqueuses de  $\text{Mn}(\text{L})$  et de  $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ . La présence de l'entité octacyanomolybdate dans la structure est en fait due à une dismutation fortuite du  $\text{Mo}^{\text{III}}$  en  $\text{Mo}^{\text{II}}$  et  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  lors de la cristallisation du matériau.

Enfin, très récemment, B. Sieklucka & *al.*<sup>49</sup> ont publié la structure d'un composé bimétallique fini de formule  $\{[Mn(bpy)_2]_2(\mu-NC)_2-[Mo(CN)_6]_2(\mu-NC)_2-[Mn(bpy)_2]_2\} \cdot 8H_2O$ , certains sites de coordination autour du manganèse étant bloqués par le ligand organique 2,2'-bipyridine. Ce composé a également été obtenu par diffusion lente des réactifs en solution aqueuse amenant à la formation de cristaux jaunes stables à l'air et à température ambiante. La figure 40 donne une représentation de la structure du cluster hexamétallique ainsi obtenu.

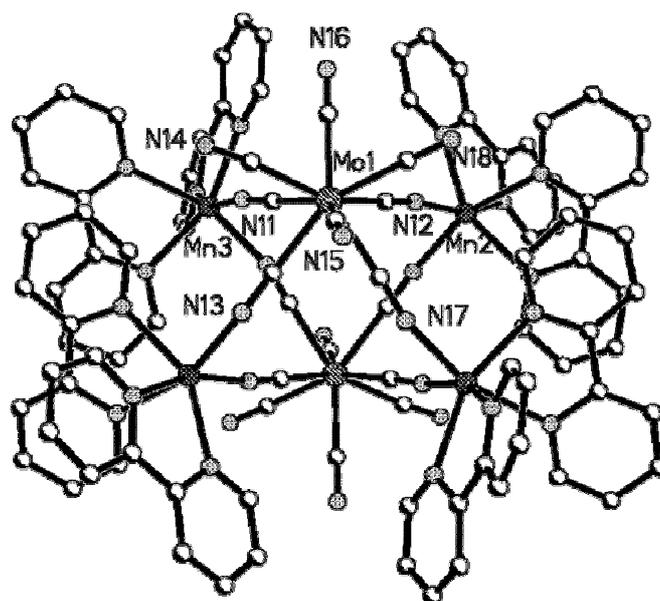


Figure 40 : vue de la structure du cluster  $\{[Mn(bpy)_2]_2(\mu-NC)_2-[Mo(CN)_6]_2(\mu-NC)_2-[Mn(bpy)_2]_2\} \cdot 8H_2O$ .

Des contacts courts (de l'ordre de 2.8 Å) apparaissent dans la structure entre certains atomes d'azote des ligands cyanure non pontants et des atomes d'oxygène des molécules d'eau non représentées sur le schéma. Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pas été localisés, les auteurs estiment que ces distances sont le signe de la formation de liaisons hydrogène dans le réseau. Enfin, nous pouvons noter qu'aucune propriété physique particulière n'a été rapportée par les auteurs sur ce composé.

Ces complexes  $M^{IV}(CN)_8^{4-}$  découverts depuis de nombreuses années n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent en chimie moléculaire de part leur faible réactivité chimique (les octacyanométallates sont des bases de Lewis faibles) et du fait de propriétés magnétiques peu intéressantes pour les systèmes obtenus. Cependant, nous allons voir que les propriétés

photochimiques en solution de ces espèces et la flexibilité du degré d'oxydation du métal central vont nous permettre de développer des stratégies pour obtenir des systèmes photomagnétiques.

\* *Remarque* : il faut noter que plusieurs structures cristallines ont été résolues pour des systèmes bimétalliques obtenus avec les précurseurs  $[M^V(CN)_8]^{3-}$  au cours du déroulement de ce travail.<sup>50</sup> Ces composés présentent des propriétés magnétiques intéressantes et nous ferons référence à ces résultats lors de la discussion sur les propriétés photomagnétiques de nos composés.

### 2.1.4 Stratégies

Lorsque nous avons débuté ce travail, très peu de composés bimétalliques à base d'ocatcyanométallates étaient connus et aucune structure cristalline d'un système covalent (le ligand cyanure pontant deux centres métalliques par le carbone et l'azote) n'avait été décrite dans la littérature.

Cependant, les propriétés chimiques, spectroscopiques et photochimiques de ces précurseurs en solution que nous venons de détailler laissent entrevoir les potentialités de ces espèces dans la conception de systèmes photomagnétiques. Dans un premier temps, nous allons visualiser à l'aide du schéma très simple d'une entité moléculaire bimétallique (voir figure 41) quelles sont les différentes approches qui peuvent être envisagées pour obtenir de tels matériaux.

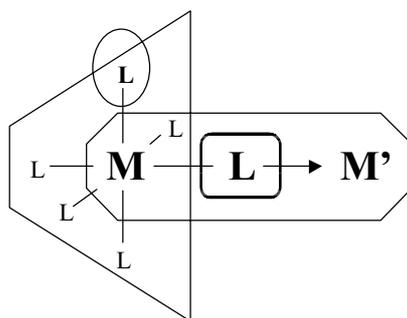


Figure 41 : stratégies envisageables pour obtenir un effet photomagnétique dans un composé bimétallique à précurseur moléculaire.

- i) choisir un ligand pontant photosensible qui va servir de coupleur entre les sites métalliques (exemple des composés avec le diaryléthène, cf. chapitre 1).
- ii) choisir un ligand de la sphère de coordination d'un des deux métaux de transition qui soit photosensible et modifie ainsi son état de spin par irradiation (exemple des composés à effet LD-LISC, cf. chapitre 1).
- iii) choisir un précurseur moléculaire qui sous irradiation lumineuse présente un changement de l'état de spin du métal central (exemple des composés à effet LIESST, cf. chapitre 1).
- iv) obtenir un système à valence mixte dans lequel un transfert d'électron photo-induit pourra avoir lieu entre les deux centres métalliques (exemple des composés du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub>, cf. chapitre 1).

A partir de ces concepts généraux pour obtenir un système photomagnétique et par comparaison avec les propriétés des précurseurs octacyanométallates, nous allons pouvoir développer les stratégies iii) et iv) pour les raisons suivantes :

- stratégie iii) : nous avons vu que par irradiation dans les bandes de transfert de charge aux alentours de 300 nm il est possible de photo-oxyder (en solution) le métal central  $M^{IV}$  diamagnétique en  $M^V$  paramagnétique portant un spin  $S = 1/2$ . Ainsi, est-il possible d'utiliser cette propriété intrinsèque pour modifier les propriétés magnétiques macroscopiques de systèmes bimétalliques obtenus avec ces précurseurs par irradiation lumineuse dans l'UV ?

- stratégie iv) : le métal central de ces briques octacyanométallates peut se trouver à deux degrés d'oxydation ( $M^{IV}$  ou  $M^V$ ) stables pour un même environnement et une géométrie voisine. De plus l'état de spin du métal n'est pas le même dans ces deux états ce qui permet d'envisager l'utilisation de cette propriété dans la synthèse de systèmes à valence mixte de classe II. Un transfert d'électron entre les centres métalliques induit par excitation lumineuse peut-il ainsi conduire à une modification des interactions magnétiques dans le matériau ?

Pour développer ces stratégies nous allons devoir dans un premier temps synthétiser de nouveaux systèmes bimétalliques.

Nous nous sommes focalisés au cours de ce travail sur les composés pour lesquels la structure cristalline a pu être résolue. En effet, nous verrons par la suite que les informations structurales sont essentielles lorsqu'il s'agit de comprendre le comportement des matériaux sous irradiation lumineuse. Le reste de ce chapitre est donc consacré à la description des synthèses et des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux des composés dont les propriétés seront décrites et discutées dans le chapitre 3.

L'ensemble des informations structurales (caractéristiques de l'enregistrement, distances...) est donné dans l'annexe 2 et les détails sur les techniques expérimentales de caractérisation physico-chimique (Infra-Rouge, UV-Visible...) sont décrits dans l'annexe 3.

## **2.2. Le composé $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$**

Le système que nous allons décrire ici est un complexe du type  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$  pour lesquels certains sites de coordination autour du métal 3d de transition sont bloqués par des ligands organiques. Cette méthode pour synthétiser des systèmes de faible dimensionnalité est classique car elle diminue à priori les possibilités d'obtenir des réseaux étendus.

### **2.2.1. Synthèse et caractérisations**

Ce complexe a été synthétisé par diffusion lente dans un tube à essai d'une solution de méthanol contenant le ligand organique 2,2'-bipyridine (bpy) et le sel  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  dans une solution aqueuse du précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Un paramètre important consiste à créer un gradient de concentration suffisamment important pour ralentir la rencontre des espèces et favoriser la cristallisation.

Après environ 1 mois, il apparaît des cristaux verts sous forme de plaquettes dans la zone de mélange des deux solutions. La quantité de cristaux obtenus est assez faible et la cristallisation de ce composé est très délicate, toutes nos tentatives ultérieures n'ayant pas donné de résultats concluants en utilisant la même méthode. Les cristaux sont sensibles à l'air

par perte de molécules de solvant mais il est possible de les manipuler rapidement sans précautions particulières.

Le spectre Infra-Rouge de ce complexe montre clairement la présence des ligands organiques (vibrations  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en particulier) et dans la région des vibrations  $\nu(\text{CN})$  il apparaît deux pics intenses et larges à  $2124\text{ cm}^{-1}$  et  $2112\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la formation de liaisons entre les centres métalliques via les ponts cyanure.<sup>51</sup> Ces deux énergies de vibration sont également une indication de la présence de ligands cyanure pontant et d'autre non pontant, comme le confirme la structure cristalline.

Enfin, le spectre UV-Visible en phase solide de ce composé n'est constitué que de la superposition des bandes d'absorption de chacune des entités en présence (bandes d-d des métaux de transition et bandes de transfert de charge).

### 2.2.2. Structure cristalline

Le composé cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  et contient trois sites métalliques : un site pour l'ion molybdène et deux sites pour les ions cuivre. Tous les atomes sont en position générale. La figure 42 montre une représentation ORTEP de l'unité asymétrique de la structure cristalline de cette molécule.

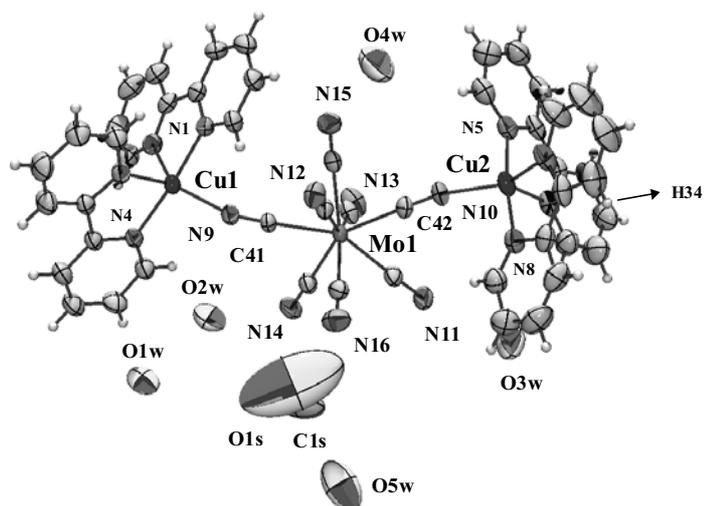


Figure 42 : représentation ORTEP de l'unité asymétrique du composé



La molécule comporte un fragment octacyanomolybdate  $\text{Mo}(\text{CN})_8$  lié par deux ponts cyanure à deux fragments  $\text{Cu}(\text{bpy})_2$ , les six autres ligands cyanure étant terminaux. L'atome de molybdène est coordonné à huit groupes CN situés aux sommets d'un dodécaèdre irrégulier avec des longueurs de liaison Mo-C allant de 2.136(5) Å à 2.178(5) Å. Chaque sphère de coordination autour des ions cuivre peut être décrite comme une bipyramide trigonale distordue, les atomes en position axiale étant le N1 et N4 pour le Cu1 et le N5 et N8 pour le Cu2. Les distances axiales Cu- $N_{\text{ax}}$  sont homogènes avec une valeur moyenne de l'ordre de 1.990 Å, mais les distances équatoriales Cu- $N_{\text{éq}}$  vont de 1.963 à 2.153 Å pour les deux sphères des sites cristallographiques des cuivre. Les angles Mo-C-N dévient très peu de la linéarité avec des valeurs comprises entre 175.4(5)° et 178.1(4)° alors que les angles Cu1-N9-C41 et Cu2-N10-C42 sont respectivement de 161.3(4)° et 166.6(5)°. Les distances intermétalliques Mo1-Cu1, Mo1-Cu2 et Cu1-Cu2 sont égales à 5.1625(7), 5.2325(8) et 9.795(1) Å, avec un angle Cu2-Mo1-Cu1 de 140.87(1)°. Les deux fragments bipyridine liés au Cu1 forment un angle de 82.1(1)° entre eux alors que ceux liés au Cu2 forment un angle de 83.3(1)°. Toutes les molécules  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  sont isolées dans la structure, la distance intermoléculaire la plus courte étant de 2.435 Å entre un atome d'azote et atome d'hydrogène d'un groupement bipyridine (N15-H34) et de 3.292(9) Å si l'on exclut les hydrogènes. De plus la distance Cu-Cu la plus courte de deux fragments distincts est égale à 6.2241(13)Å entre deux atomes Cu1. La figure 43 illustre l'empilement des molécules dans la structure.

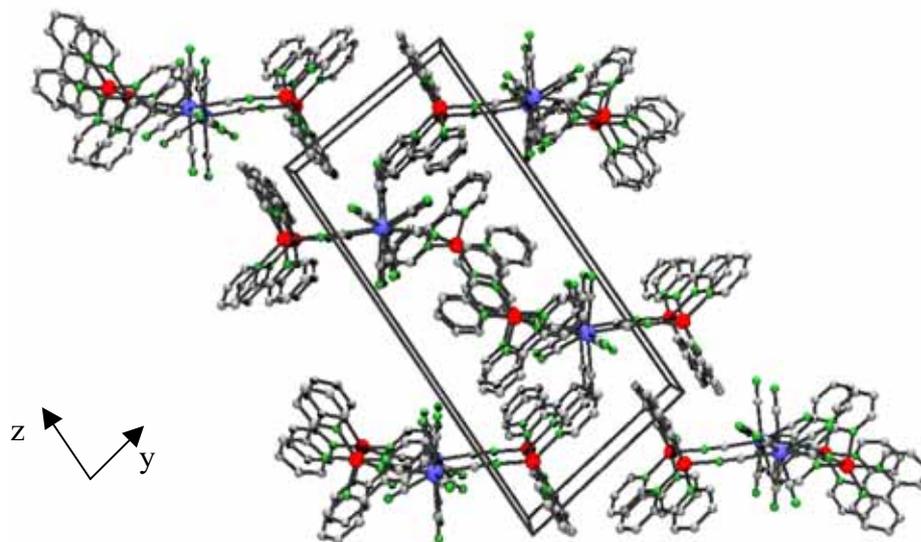


Figure 43 : empilement des molécules  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  dans la structure, les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté (Mo = bleu, Cu = rouge, N = vert).

La structure contient cinq molécules d'eau et une de méthanol par fragment  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . Tous les atomes d'oxygène, excepté le O5w, interagissent avec les ligands cyanure terminaux avec des contacts N-O inférieurs à 3 Å qui sont probablement le signe de la formation de liaisons hydrogène dans la structure. En fait ces distances sont similaires à celles obtenues dans le composé  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{W}(\text{CN})_8][\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>50-b</sup> pour lequel les atomes d'hydrogène ont été localisés. Le tableau 6 regroupe les distances les plus caractéristiques de la structure cristalline pour ce composé.

Tableau 6 : distances (en Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés pour le composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Mo(1) - C(41)	2.136(5)	Cu1 - Cu2	9.795(1)
Mo(1) - C(42)	2.149(5)	Cu1 - Mo1	5.1625(7)
Cu(1) - N(9)	1.963(4)	Mo1 - Cu2	5.2325(8)
Cu(2) - N(10)	1.973(4)	Cu1 - Cu1 <sup>v</sup>	6.2241(13)
N12 - O1w <sup>i</sup>	2.783(7)	O1w - O5w <sup>ii</sup>	2.761(11)
N11 - O3w	2.929(9)	O1w - O5w <sup>iii</sup>	2.923(13)
N14 - O2w	2.985(10)	O3w - O4w <sup>iv</sup>	2.903(13)
Cu(1) - N(9) - C(41)	161.3(4)	Mo(1) - C(42) - N(10)	178.0(5)
N(9) - C(41) - Mo(1)	175.4(4)	C(42) - N(10) - Cu(2)	166.6(5)
C(41) - Mo(1) - C(42)	144.6(2)		

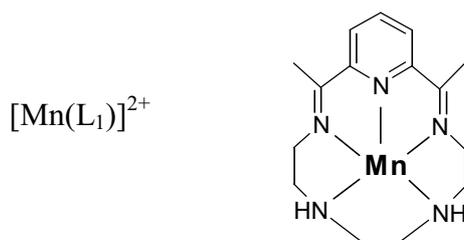
symétries utilisées pour générer les atomes équivalents : *i* :  $x-1, y+1, z$  ; *ii* :  $-x+1, -y+1, -z+1$  ; *iii* :  $x, y-1, z$  ; *iv* :  $x+1, y, z$  ; *vi* :  $-x, -y+1, -z+1$

## 2.3. Le composé $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ce composé qui cristallise sous la forme d'une chaîne a été obtenu pour les deux précurseurs octacyanométallates ( $\text{M} = \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ ) mais seule la structure avec le molybdène a été résolue au cours de ce travail.

### 2.3.1. Synthèse et caractérisations

Ce complexe a été obtenu par diffusion lente dans un tube en H (forme du tube de cristallisation) d'une solution aqueuse du composé  $[\text{MnL}_1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>52</sup> ( $\text{L}_1 = 2,13$ -diméthyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadéca-1(18),2,12,14,16-pentaène) et du précurseur octacyanométallate. Une représentation du complexe de manganèse est donnée sur le schéma ci-dessous.



Après environ quinze jours, des cristaux orange stables à l'air sous forme de petites plaquettes apparaissent. Il est possible, en laissant la cristallisation se poursuivre, d'obtenir des cristaux de taille suffisamment grande pour entreprendre par la suite des études physiques directement sur monocristaux.

Comme pour les composés précédents, le spectre Infra-Rouge de ce composé montre un certain nombre de bandes de vibrations caractéristiques du cycle organique et dans la région des ligands cyanure, il apparaît deux vibrations distinctes à 2121 et 2103  $\text{cm}^{-1}$  (composé avec le molybdène) indiquant la présence de cyanures pontants et terminaux dans la structure. De même que précédemment, le spectre UV-Visible se compose uniquement de la somme des bandes d'absorption de chacune des entités en présence.

### 2.3.2. Structure cristalline

La structure du composé unidimensionnel  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a été résolue et celui-ci cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{c}$ . La structure comporte trois sites métalliques en position générale, un site pour le molybdène et deux sites pour les ions manganèse (cf. figure 44). L'organisation du réseau est faite de chaînes en forme de zigzag orientées suivant l'axe cristallographique  $b$ . Chacune des chaînes est constituée d'une alternance d'unités  $\text{Mn1}(\text{L}_1)$  et  $\text{Mo1}(\text{CN})_8$ , l'unité  $\text{Mn2}(\text{L}_1)$  étant liée au site  $\text{Mo1}$  sous la forme d'un bras terminal comme le montre la figure 45.

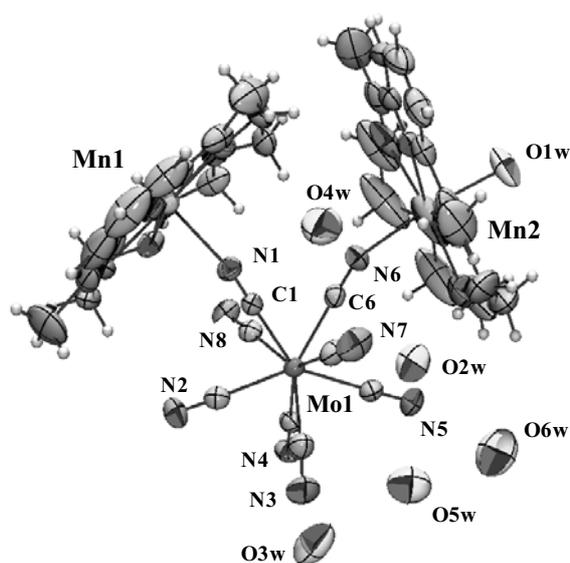


Figure 44 : vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé  
 $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'atome de molybdène est entouré par huit groupements cyanure avec une géométrie proche de l'antiprisme carré. Le premier carré  $\text{N1-N2-N3-N7}$  est légèrement distordu avec des distances  $\text{N}\cdots\text{N}$  comprises entre 3.895(6) Å et 4.080(7) Å et des angles variant de 86.05(13)° à 94.1(2)°. Ce premier carré forme un angle de 1.59(6)° avec le second  $\text{N4-N5-N6-N8}$  également distordu (distances  $\text{N}\cdots\text{N}$  entre 3.893(6) et 4.079(6) Å et des angles allant de 87.30(11) à 92.47(11)°.

Deux ligands CN sont liés à deux sites  $\text{Mn1}$  conduisant à la formation d'un enchaînement infini  $\text{Mn1-N4-C4-Mo1-C1-N1-Mn1}$  le long de l'axe  $b$ , un troisième ligand CN

forme une liaison avec l'autre site du manganèse (Mn2) tandis que les cinq derniers groupements cyanure sont terminaux.

Les distances Mo1-C sont homogènes, allant de 2.154(4) à 2.170(4) Å avec une distance moyenne de 2.161 Å. Tous les sites du manganèse sont entourés par cinq atomes d'azote dans un plan équatorial provenant du macrocycle et par deux autres ligands en position apicale conduisant à une géométrie du type bipyramide à base pentagonale. Le Mn1 est entouré par sept atomes d'azote, cinq provenant du cycle avec des distances Mn1-N de 2.262(4) à 2.317(4) Å, et se trouve déplacé du plan moyen défini par le cycle de 0.014(2) Å. Ce manganèse est lié aux unités N1-C1-Mo1 (la distance Mn1-N1 vaut 2.257(4) Å) et N4-C4-Mo1 (avec Mn1-N4 égale à 2.270(4) Å) selon les deux directions apicales. De la même façon, le Mn2 est déplacé du plan moyen du macrocycle de 0.092(2) Å et les distances avec les atomes d'azote du cycle sont moins homogènes que pour le Mn1 (de 2.255(4) à 2.303(6) Å). Le Mn2 est lié à l'unité N6-C6-Mo1 selon une direction apicale (la distance Mn2-N6 vaut 2.243(4) Å) et à une molécule d'eau suivant l'autre direction avec une longueur de liaison Mn2-O1w de 2.362(4) Å. Les angles Mn1-Mo1-Mn1 et Mn2-Mo1-Mn1 valent respectivement 118.6(1)° et 83.5(1)°. La figure 45 donne une perspective des chaînes et de leur agencement dans la structure, ainsi que les contacts entre les atomes d'azote des groupements CN terminaux avec les molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène ainsi que les macrocycles entourant les atomes de manganèse ne sont pas représentés ici pour plus de clarté.

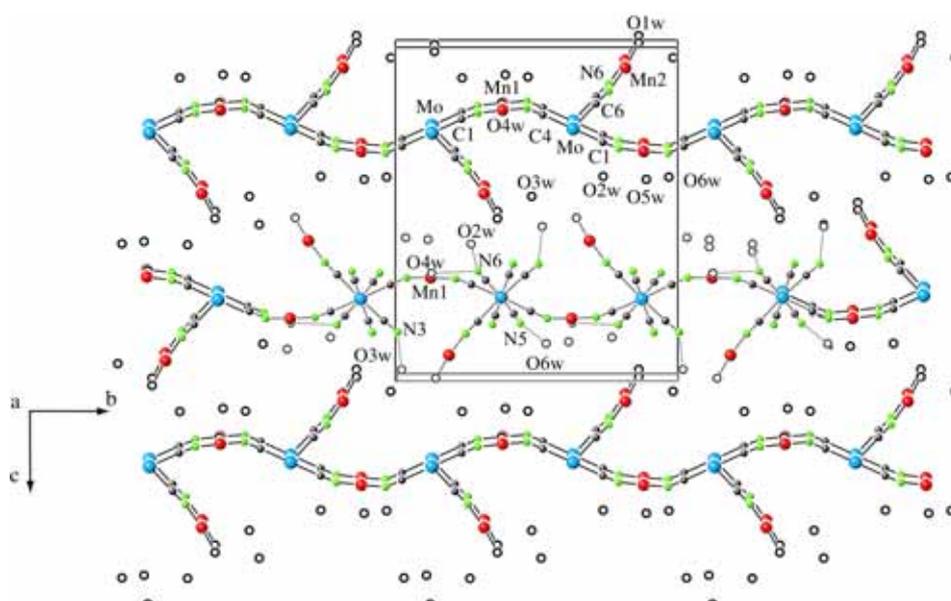


Figure 45 : perspective de l'agencement des chaînes dans le composé  $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$ . Les atomes d'hydrogènes et les macrocycles ont été omis pour plus de clarté (Mo = bleu, Mn = rouge, N = vert).

La structure contient six molécules d'eau dont une est coordonnée à un ion manganèse. Il existe des contacts courts entre certaines molécules d'eau et les atomes d'azote des groupes cyanure terminaux (cf. tableau 8). Ces distances très courtes sont probablement le signe de la formation de liaisons hydrogène dans la structure mais il n'a pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène. Seul l'atome d'oxygène O5w ne développe pas de contacts avec les atomes d'azote, la distance la plus courte pour cet atome étant de 2.968(7)Å avec la molécule d'eau O2w. Le tableau 8 regroupe les distances principales pour ce composé.

Tableau 8 : distances (en Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés pour le composé  
 $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$ .

Mo(1)-C(4)	2.156(4)	Mn(1)-N(1)	2.257(4)
Mo(1)-C(1)	2.158(4)	Mn(1)-N(4) <sup>i</sup>	2.270(4)
Mo(1)-C(6)	2.165(4)	Mn(2)-N(6)	2.243(4)
Mn(2)-O(1W)	2.362(4)		
Mo1 - Mn1	5.3619(7)	Mn1 - Mn2	7.1824 (9)
Mo1 - Mn1 <sup>ii</sup>	5.2909(7)	Mn1 - Mn2 <sup>iii</sup>	7.8916(10)
Mo1 - Mn2	5.4231(7)	Mn1 - Mn1 <sup>iv</sup>	8.9034(12)
N(1)-C(1)-Mo(1)	176.6(3)	N(4)-C(4)-Mo(1)	178.0(3)
N(6)-C(6)-Mo(1)	177.6(4)		
Mn2-Mo1-Mn1	83.5(1)°	Mn1-Mo1-Mn1	118.6(1)°
N3-O3w	2.717(7)	N7-O2w	2.886(6)
N7-O4w	3.002(7)	N5-O6w	2.778(7)

symétries utilisées pour générer les atomes équivalents : i : 2-x, 1/2+y, 1/2-z ; ii : 2-x, y-1/2, 1/2-z ;  
 iii : x, -y+1/2, z-1/2 ; iv : 2-x, 1-y, -z

## 2.4. Composés tridimensionnels bimétalliques

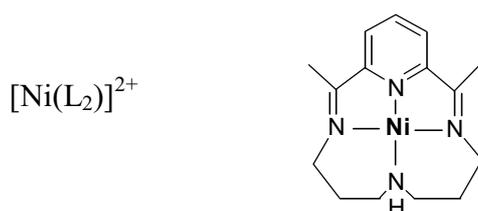
Nous allons ici présenter un premier composé tridimensionnel dont la structure a été résolue avec le tungstène et le molybdène puis une famille de composé du type  $M^{II}/M(CN)_8$  pour laquelle nous avons eu recours, en plus de la diffraction des rayons X sur monocristaux pour  $M^{II} = Fe^{II}$ , à plusieurs techniques d'analyse structurale afin d'obtenir des informations sur l'ensemble des complexes synthétisés.

### 2.4.1 Les composés $[Ni_2(L_2)_2(H_2O)][M(CN)_8] \cdot 5H_2O$

La synthèse de ce composé s'effectue de la même façon avec le molybdène ou le tungstène. Nous présenterons une seule structure, les deux composés étant isostructuraux.

#### a - Synthèse et caractérisations

La stratégie employée ici est identique à celles utilisées précédemment pour obtenir des systèmes de faible dimensionnalité. Dans un premier temps, nous avons donc synthétisé le complexe  $[Ni(L_2)]^{2+}$  ( $L_2 = 2,12$ -diméthyl-3,7,11,17-tetraazabicyclo[11.3.1]septadéc-1(17),2,11-13,15-pentaène) suivant la procédure décrite dans la littérature.<sup>53</sup> Une représentation de ce complexe de nickel est donnée sur le schéma ci-dessous.



Ensuite, par diffusion lente dans un tube en H des espèces  $Ni(L_2)$  et  $K_4[M(CN)_8] \cdot 2H_2O$  ( $M = Mo, W$ ) en solution aqueuse, des cristaux marron sous forme d'aiguilles non sensibles à l'air apparaissent au bout d'une quinzaine de jours.

Le spectre Infra-Rouge montre des bandes caractéristiques du cycle organique et dans la région des vibrations  $\nu(CN)$  le spectre est plus complexe que pour les composés précédents. En effet, il apparaît plusieurs bandes à des énergies différentes avec des intensités variables (figure 46).

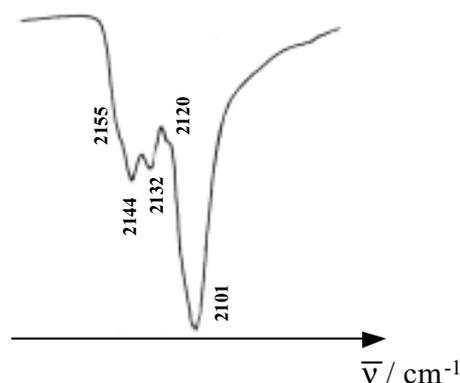


Figure 46 : bandes de vibration  $\nu(\text{CN})$  pour le composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'attribution exacte des bandes par rapport à la structure cristalline est difficile mais il se distingue nettement deux massifs, l'un aux alentours de  $2101 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements cyanure terminaux et un autre ( $2132, 2144 \text{ cm}^{-1}$ ) attribuable aux ligands CN pontants. Les spectres Infra-Rouge pour le composé au molybdène ou au tungstène sont identiques, seules les fréquences des bandes de vibrations se trouvent légèrement décalées.

Le spectre UV-Visible ne comporte pas de particularités et se compose de la somme des bandes d'absorption de chacune des espèces de départ.

### b - Structure cristalline

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}$  et possède trois sites métalliques, un pour le tungstène et deux pour les nickel, les trois centres métalliques étant en position générale. La figure 47 donne une représentation de l'unité asymétrique de cette structure cristalline.

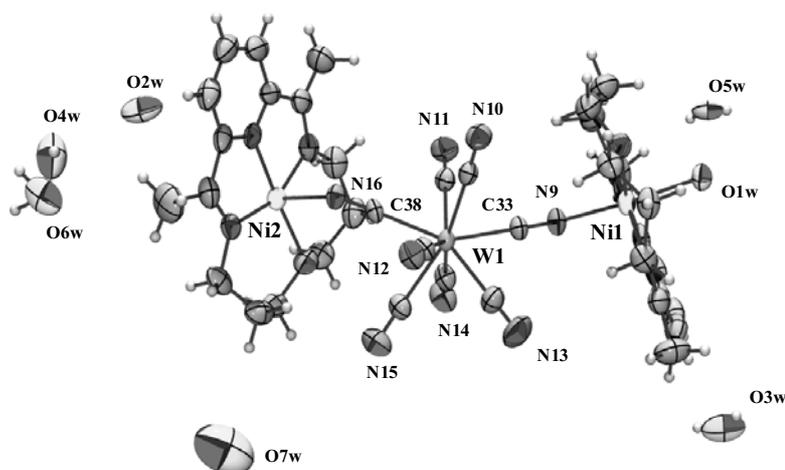


Figure 47 : vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Le réseau tridimensionnel est construit par l'alternance des unités  $Ni_2(L_2)$  et  $W_1(CN)_8$  suivant l'enchaînement  $Ni_2-N_{12}-C_{37}-W_1-C_{38}-N_{16}-Ni_2$ , le  $Ni_1$  étant terminal et lié au  $W_1$  par un cyanure en position apicale. L'atome de tungstène est entouré de huit groupements CN situés aux sommets d'un dodécaèdre irrégulier avec des distances  $W_1-C$  allant de 2.150(5) à 2.186(6) Å. Deux ligands CN sont donc liés à deux sites  $Ni_2$  pour assurer la structure tridimensionnelle alors qu'un troisième ligand est lié au site  $Ni_1$  qui est terminal. La figure 48 représente cet enchaînement.

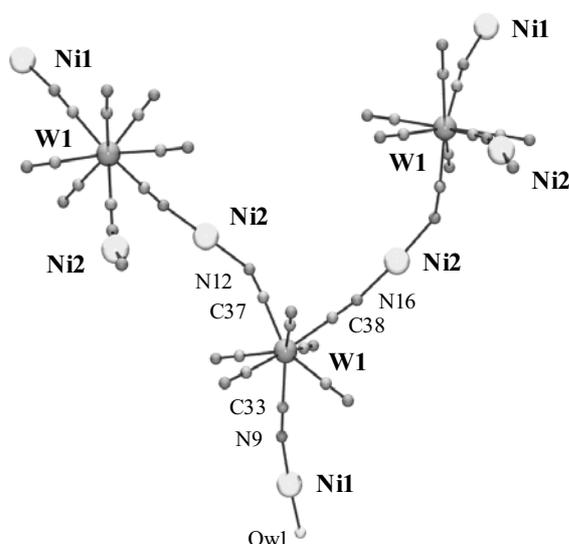


Figure 48 : vue de l'enchaînement  $Ni_2-N_{12}-C_{37}-W_1-C_{38}-N_{16}-Ni_2$  conduisant à une structure tridimensionnelle. Les atomes d'oxygènes et les macrocycles organiques ont été omis pour plus de clarté.

Tous les sites des ions nickel possèdent une géométrie octaédrique. Le  $Ni_1$  présente des distances  $Ni_1-N$  (atomes d'azote du cycle organique) allant de 1.954(5) à 2.064(6) Å et il est relié au  $W_1$  par l'unité  $N_9-C_{33}$  (la distance  $Ni_1-N_9$  vaut 2.059(5) Å) et à une molécule d'eau (avec  $Ni_1-O_{1w}$  égale à 2.233(4) Å) suivant les deux directions axiales de l'octaèdre. Le site  $Ni_2$  est, quant à lui, lié aux atomes d'azote du cycle avec des distances  $Ni_2-N$  comprises entre 1.965(5) Å et 2.050(6) Å et à deux groupes CN suivant les directions axiales avec des longueurs de liaison  $Ni_2-N_{12}$  de 2.113(5) Å et  $Ni_2-N_{16}$  de 2.160(5) Å. Les angles  $W_1-C-N$  dévient très peu de la linéarité, ils sont compris entre 175.0(5)° et 179.6(7)°. En revanche, les angles  $Ni-N-C$  sont relativement coudés avec pour le site  $Ni_1$  une valeur  $Ni_1-N_9-C_{33}$  de 166.0(5)° et pour le site  $Ni_2$  des angles  $Ni_2-N_{12}-C_{37}$  et  $Ni_2-N_{16}-C_{38}$  de 165.9(5)° et

145.0(5)° respectivement. L'angle Ni2-W1-Ni1 fait 142.5(5)° et l'angle Ni2-W1-Ni2 qui assure l'enchaînement vaut 88.6(2)°.

La structure contient également six molécules d'eau par maille et il apparaît comme dans les cas précédents des contacts courts entre certains atomes d'oxygène et des atomes d'azote de groupements CN non pontants (cf. tableau 9).

Tableau 9 : distances (en Å) et angles(°) de liaisons sélectionnés pour le composé  $[Ni_2(L_2)_2(H_2O)][W(CN)_8] \cdot 5H_2O$ .

W1-C38	2.150(5)	Ni(1)-N(9)	2.059(5)
W1-C37	2.173(6)	Ni(1)-O1w	2.233(4)
W1-C33	2.168(5)	Ni(2)-N(12)	2.113(5)
Ni(2)-N(16)	2.160(5)		
N(9)-C(33)-W(1)	179.3(7)	C(33)-N(9)-Ni(1)	166.0(5)
N(16)-C(38)-W(1)	175.0(5)	C(38)-N(16)-Ni(2)	145.0(5)
N(12)-C(37)-W(1)	178.0(5)	C(37)-N(12)-Ni(2)	165.9(5)
Ni2-W1-Ni2	142.5(5)°	Ni2-W1-Ni2	88.6(2)°
N(10)-O3w	2.901(5)	N(13)-O6w	2.849(5)
N(14)-O2w	2.886(5)		

Cette structure tridimensionnelle est assez particulière car l'enchaînement des liaisons amène à la formation d'une structure possédant des paramètres de maille élevés ( $a = b = 33.600(5) \text{ \AA}$  et  $c = 25.042(5) \text{ \AA}$ ) et à la formation de cavités sphériques de taille relativement grande (environ 8 Å de diamètre) qui ne contiennent qu'une seule molécule d'eau au centre. La figure 49 donne une représentation de ce réseau.

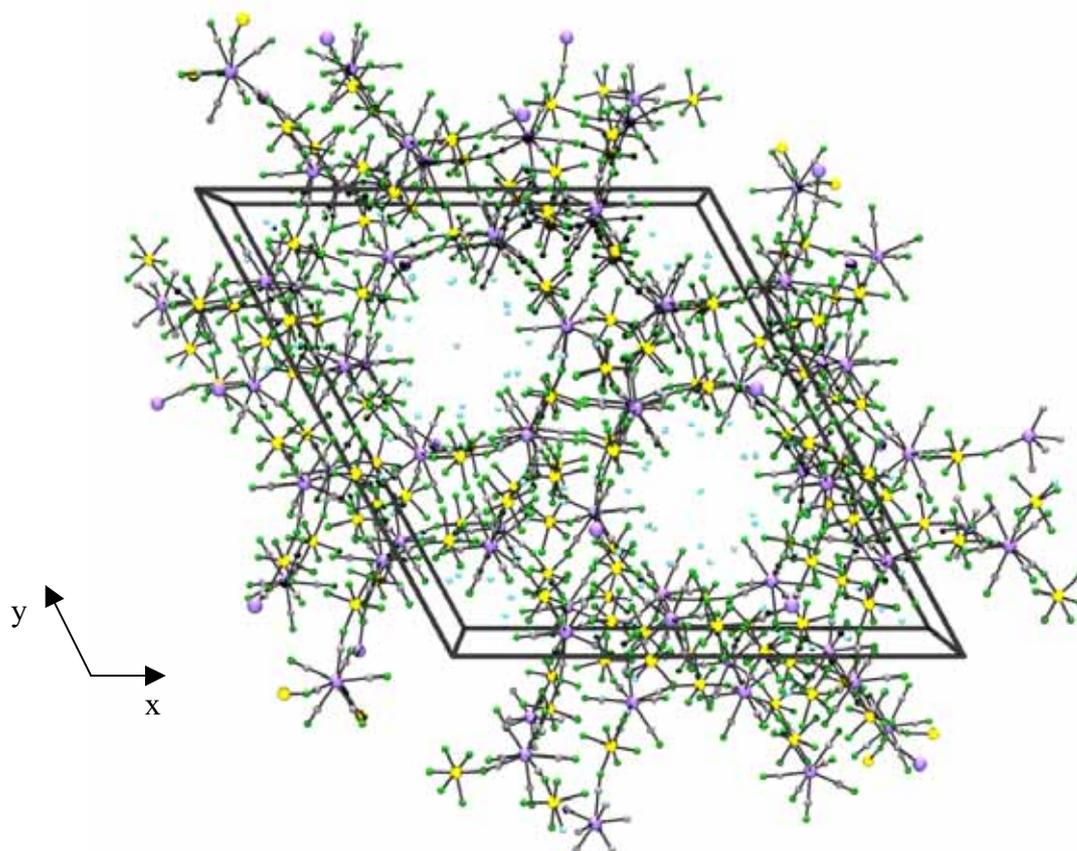


Figure 49 : vue partielle de la structure cristalline du composé  $[Ni_2(L_2)_2(H_2O)][W(CN)_8] \cdot 5H_2O$ . (W = violet, Ni = jaune, N = vert). Les atomes de carbone du macrocycle ont été omis pour plus de clarté.

\* *Remarque* : cette structure cristalline tridimensionnelle montre bien que la stratégie de synthèse qui consiste à bloquer certains sites de coordination autour des métaux de transition afin d'obtenir des réseaux de basse dimensionnalité ne s'avère pas toujours efficace. Ceci met en évidence qu'il n'existe pas encore en chimie moléculaire de relation claire entre la géométrie et la nature des précurseurs utilisés avec la structure finale du matériau synthétisé.

#### 2.4.2 La famille de composés $M^{II}/M^{IV}(CN)_8^{4-}$

L'ensemble des composés appartenant à ce système  $M^{II}/M^{IV}(CN)_8^{4-}$  ( $M'$  = élément de transition 3d,  $M = Mo, W$ ) a été obtenu par réaction entre un métal de transition 3d avec les précurseurs  $K_4[M(CN)_8] \cdot 2H_2O$  ( $M = Mo, W$ ). Dans le cas du précurseur octacyanomolybdate,

la synthèse de ces complexes a déjà été décrite dans la littérature par McKnight & *al.*<sup>45</sup> mais les caractérisations physico-chimiques et la description des propriétés de ces phases restaient très limitée.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude complète des composés appartenant à cette famille et notamment à leurs propriétés structurales, magnétiques et photomagnétiques.

### a - Synthèse et caractérisations

Pour les deux familles de composés  $M^{II}/Mo(CN)_8^{4-}$  et  $M^{II}/W(CN)_8^{4-}$ , le mode opératoire utilisé est identique et correspond à celui décrit dans la référence 45. Le précipité obtenu dans chacun des cas est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché dans un dessiccateur. Nous avons synthétisé ces poudres pour plusieurs métaux de transition 3d ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  et  $Zn$ ) et des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées.

Tout d'abord, une microanalyse chimique (dosage massique des éléments) nous a permis d'obtenir les compositions de l'ensemble des composés. Le tableau 10 montre un exemple d'analyse avec la formule brute correspondante, les autres résultats sont donnés dans l'annexe 3.

Tableau 10 : résultat expérimental de microanalyse chimique.

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>Cu</b>	<b>W</b>
%mass Exp	16.24	1.47	18.16	20.90	30.27
%mass Théo	15.77	1.65	18.39	20.86	30.18

Formule brute théorique correspondante :  $Cu^{II}_2[W^{IV}(CN)_8] \cdot 5H_2O$

La microanalyse nous permet d'obtenir également des informations sur le nombre de molécules de solvant. Cependant, du fait de la précision des dosages, nous donnons dans chacun des cas la formule brute correspondant au meilleur accord avec dans tous les cas une incertitude non nulle (il n'est pas, par exemple, possible de doser l'oxygène).

Au niveau des spectres Infra-Rouge, pour tous les composés des deux familles nous observons le même phénomène, à savoir un important élargissement de la bande des vibrations  $\nu(CN)$  avec un déplacement en fréquence par rapport aux bandes du précurseur correspondant. Cette modification indique clairement que les ligands cyanures se sont liés aux

métaux de transition par l'atome d'azote ce qui génère des réseaux étendus. De plus, l'évolution de la fréquence de vibration avec la nature du métal 3d de transition est en accord avec la théorie qui prévoit un déplacement vers les hautes fréquences proportionnel à l'électronégativité du métal coordonné.<sup>51</sup> Le tableau 11 donne cette évolution dans la famille des composés  $M^{II}/Mo(CN)_8$ .

Tableau 11 : fréquence de vibration  $\nu(CN)$  dans la famille des composés  $M^{II}/Mo(CN)_8^{4-}$ .

	$Mo^{IV}(CN)_8$	$Mn^{II}$	$Fe^{II}$	$Co^{II}$	$Ni^{II}$	$Cu^{II}$	$Zn^{II}$
$\nu_{CN} \text{ cm}^{-1}$	2102*	2132	2135	2145	2153	2161	2167
$\Delta\nu_{CN} \text{ cm}^{-1}$	0	30	33	43	51	59	65

\* pic le plus intense

Au niveau des spectres UV-Visible de l'ensemble de ces matériaux, nous distinguons deux catégories. Pour les composés avec  $M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni$  et  $Zn$ , les spectres se composent de la superposition des bandes d'absorption des précurseurs correspondants et du métal de transition comme pour les composés présentés dans les sections précédentes.

En revanche avec le  $Cu^{II}$ , nous observons avec les deux précurseurs  $Mo(CN)_8^{4-}$  et  $W(CN)_8^{4-}$  l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire très intense dans la partie visible du spectre qui confère au matériau une forte coloration (la couleur est violette avec le  $Mo$  et bleue-violacée avec le  $W$ ). Ce phénomène correspond à une délocalisation électronique dans le matériau et il avait déjà été observé lors de la formation de paires d'ions  $Cu^{II}/Mo(CN)_8^{4-}$  en solution par Hennig & al.<sup>40</sup> Cette bande d'absorption appelée bande d'intervalence (IVCT) renseigne sur les propriétés du transfert d'électron intramoléculaire et sa position en énergie correspond à l'énergie de la transition optique conduisant à la formation de la paire métastable  $Cu^I/M^V(CN)_8^{3-}$ .

La figure 50 représente le spectre d'absorption du composé  $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$  obtenu par réflexion diffuse à température ambiante dans une matrice de  $KBr$ .

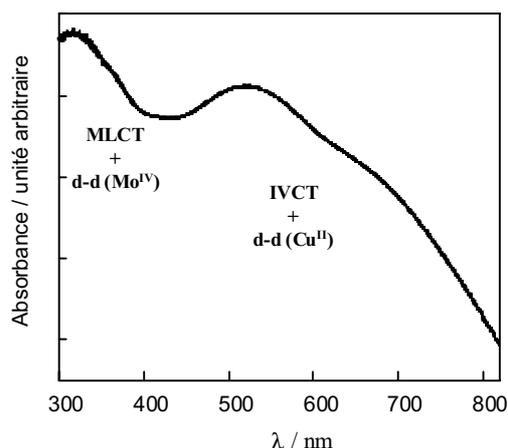


Figure 50 : spectre UV-visible du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  en phase solide dans le  $\text{KBr}$  à température ambiante.

Nous avons obtenu pour les composés  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) des monocristaux par diffusion lente des réactifs en solution aqueuse dans un tube en H ou par évaporation lente d'une solution diluée contenant les espèces de départ. Ces cristaux se présentent sous la forme de petits octaèdres jaunes, ils ne sont pas sensibles à l'air mais il n'est pas possible de les conserver longtemps en solution car il se produit à la surface des cristaux une oxydation partielle du fer qui donne une couleur verte au composé.

Ces deux composés sont isostructuraux et nous ne présentons que la structure du dérivé au tungstène.

### b - Structure cristalline

Le composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le groupe d'espace  $I4/m$  et contient deux sites métalliques en position particulière, un pour le tungstène et un autre pour le fer. Le site cristallographique W1 se trouve en  $(0, 0, \frac{1}{4})$  sur un axe  $\text{C}_4$  suivant la direction  $(0, 0, z)$  alors que le site Fe2 se trouve sur un miroir suivant  $(x, y, 0)$ . Les atomes d'oxygène O1a, O1b, O2a et O2b sont situés sur un miroir  $(x, y, 0)$  et liés au Fe2 et présentent un désordre statistique ce qui leur confère un taux d'occupation de 25 %. Le cinquième atome d'oxygène O1w se trouve en position générale avec un taux d'occupation de 1. Dans chaque maille, le rapport Fe/W est de 2 avec quatre molécules d'eau non coordonnées et quatre molécules d'eau coordonnées aux atomes de fer. La figure 51 donne une représentation de l'unité asymétrique de ce composé.

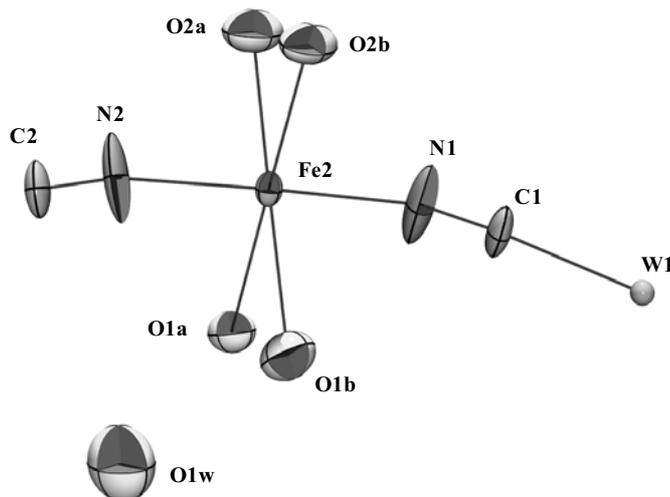


Figure 51 : vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé  $[Fe(H_2O)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ .

La géométrie autour du W1 est proche de l'antiprisme carré avec des distances W(1)-C(2) de 2.144(9) Å et W(1)-C(1) de 2.146(9) Å. Les atomes de fer sont dans un environnement octaédrique distordu formé par quatre atomes d'azote des ponts cyanures dans un plan équatorial et deux atomes d'oxygène désordonnés en position apicale. Les longueurs de liaisons Fe(2)-N(2) et Fe(2)-N(1) valent respectivement 2.139(10) Å et 2.143(9) Å et les distances entre le Fe(2) et les oxygènes en position apicale sont comprises entre 2.10(3) Å et 2.23(3) Å. Les enchaînements W(1)-C-N sont proches de la linéarité puisque les angles valent 174.8(12)° et 176.2(12)° mais en revanche ils sont assez coudés au niveau des liaisons avec l'ion Fe2 avec des angles de 162.8(11)° et 164.3(10)°.

Les huit groupements cyanures étant pontants dans cette structure, il n'y a aucune formation de liaisons hydrogène dans le réseau cristallin caractérisées par des contacts azote oxygène inférieurs à trois angströms.

La structure est tridimensionnelle et très symétrique. Elle peut être vue comme deux grilles perpendiculaires constituées d'unités W-CN-Fe, une grille suivant le plan (1 1 0) et l'autre suivant le plan orthogonal (1  $\bar{1}$  0) comme le montre la figure 52.

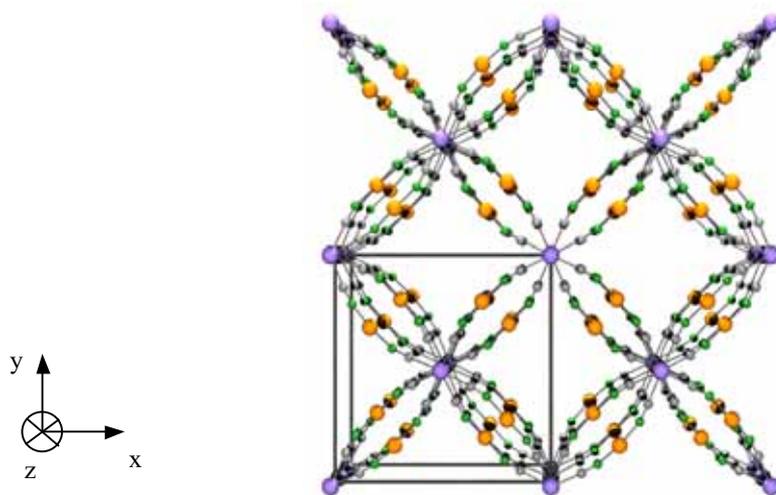


Figure 52 : représentation de la structure du composé  $[Fe(H_2O)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ . ( $W$  = violet,  $Fe$  = orange,  $N$  = vert). Les molécules d'eau en positions axiales autour des ions fer et celles de cristallisation ont été omises pour plus de clarté.

Enfin, le tableau 12 regroupe les principales distances de cette structure, l'ensemble des données étant reportées dans l'annexe 2.

Tableau 12 : distances (en Å) et angles de liaisons (°) sélectionnés pour le composé  $[Fe(H_2O)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$ .

W(1)-C(2)	2.144(9)	Fe(2)-N(2)	2.139(10)
W(1)-C(1)	2.146(9)	Fe(2)-N(1)	2.143(9)
Fe(2)-O1a	2.17(2)	Fe(2)-O2a	2.10(3)
Fe(2)-O1b	2.23(3)	Fe(2)-O2b	2.12(2)
N(2)-C(2)-W(1)	176.2(12)	C(2)-N(2)-Fe(2)	162.8(11)
N(1)-C(1)-W(1)	174.8(12)	C(1)-N(1)-Fe(2)	164.3(10)

La diversité des structures obtenues jusqu'ici nous impose la plus grande prudence quant à la formulation d'hypothèses sur la nature des réseaux cristallins simplement sur la base de la composition chimique et des données de spectroscopie Infra-Rouge.

Les prochains paragraphes de ce chapitre sont ainsi consacrés à l'étude par des techniques structurales complémentaires pour cette famille de composés  $M^{II}/M^{IV}(CN)_8^{4-}$  avec  $M^{II} = Mn, Ni, Cu, Zn$  et  $M^{IV} = Mo, W$ .

### **c - Diffraction des rayons X sur poudre**

Cette technique d'analyse permet d'obtenir assez rapidement des informations structurales sur des poudres.

La première information qui apparaît sur un diffractogramme concerne la cristallinité de l'échantillon étudié. En effet, la largeur des pics de diffraction est liée aux conditions d'enregistrement (pas d'acquisition et temps de mesure par pas), à la morphologie des grains mais surtout à la mosaïcité de l'échantillon, c'est-à-dire la longueur de répétition de la maille élémentaire dans le réseau.

Lorsque le diffractogramme est de bonne qualité, c'est-à-dire que les pics de diffraction possèdent une largeur intrinsèque relativement faible, il est possible de remonter aux paramètres et au volume de la maille du réseau cristallin. Cette étape s'effectue en indexant les pics suivant les indices  $h, k$  et  $l$ , la pertinence de l'indexation des raies étant indiquée par le facteur de qualité de De Wolff noté  $M_{20}$  qui doit être le plus élevé possible (cf. annexe 3). A partir de là, nous obtenons des informations sur la symétrie du système cristallin mais il est quasiment impossible de remonter au groupe d'espace dans le cas des matériaux moléculaires. Les raisons tiennent essentiellement à la nature même des composés. D'une part les volumes de maille sont très élevés et d'autre part la symétrie des réseaux est souvent basse ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de réflexions dans une plage angulaire étroite. Il est ainsi fréquent qu'il y ait un recouvrement des pics de diffraction ce qui augmente le nombre de possibilités pour les groupes d'espace envisageables sans toutefois permettre de conclure avec certitude.

Cette technique sonde donc les matériaux à l'échelle de la maille et nous permet de remonter à la métrique et à la symétrie du réseau cristallin.

Nous allons maintenant voir quels sont les résultats expérimentaux et les informations obtenus sur la famille de composés  $M^{II}/M^{IV}(CN)_8^{4-}$ . L'ensemble des diffractogrammes est reporté en annexe 3 et nous décrivons ici les caractéristiques issues de leurs exploitations (cf. tableau 13).

\* *Remarque* : nous utiliserons par la suite l'abréviation  $M'-M(CN)_8$  pour nommer les différents composés,  $M'$  représentant le métal 3d de transition et  $M$  le molybdène ou le tungstène.

\* les composés  $Mn-Mo(CN)_8$  et  $Mn-W(CN)_8$  :

Les diffractogrammes obtenus pour ces deux composés sont similaires et indiquent qu'ils sont très bien cristallisés (cf. figure 53). Par indexation des pics de diffraction nous trouvons une métrique très voisine pour les deux mailles avec dans les deux cas une symétrie quadratique pour le réseau cristallin. D'autre part, les paramètres de mailles sont très proches de ceux des structures des composés  $[Fe(H_2O)_2]_2[W(CN)_8] \cdot 4H_2O$  et  $[Fe(H_2O)_2]_2[Mo(CN)_8] \cdot 4H_2O$  et le groupe d'espace  $I4/m$  est un groupe d'espace possible pour les composés au manganèse. Ceci nous laisse penser que les structures pour ces quatre systèmes sont identiques.

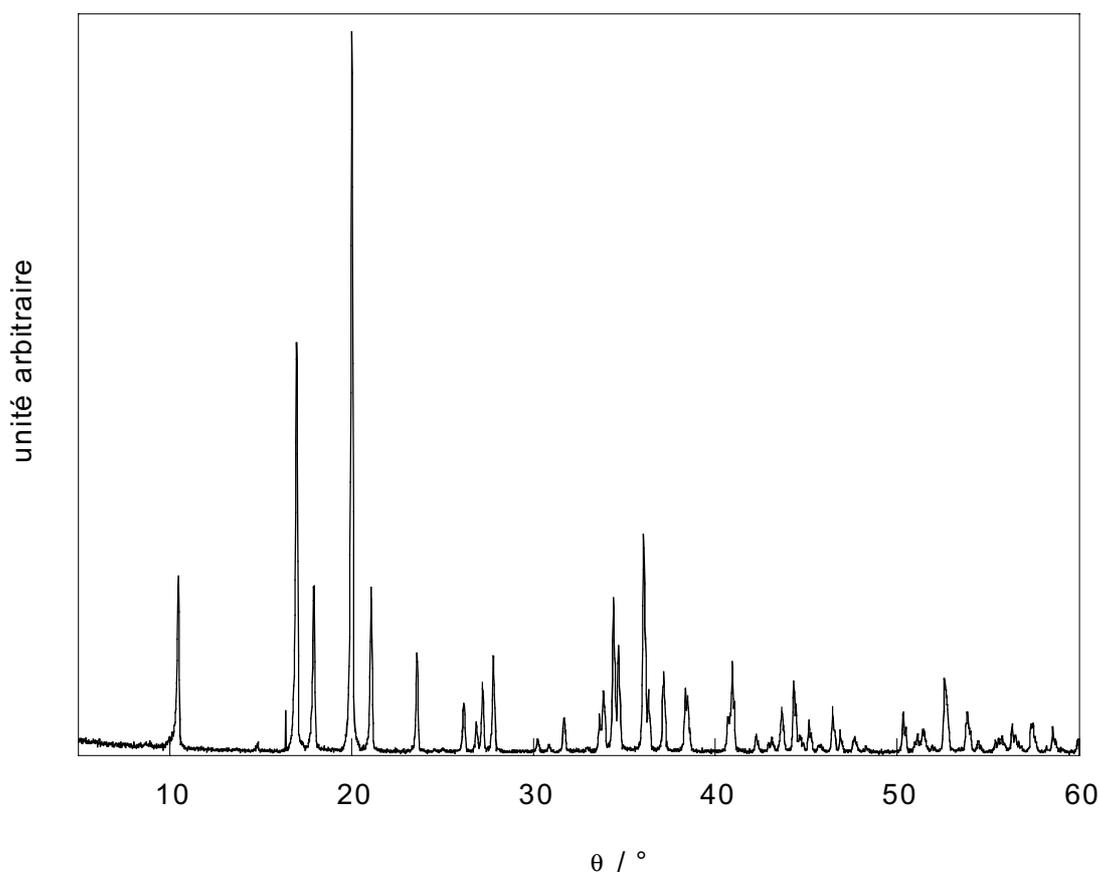


Figure 53 : diffractogramme des rayons X sur poudre pour le composé  $Mn-Mo(CN)_8$ .

\* les composés Ni-Mo(CN)<sub>8</sub> et Ni-W(CN)<sub>8</sub> :

Ces composés sont également bien cristallisés, le composé Ni-Mo(CN)<sub>8</sub> un peu moins que son équivalent au tungstène, et leurs diffractogrammes sur poudre sont similaires. L'indexation des pics de diffraction nous conduit à trois paramètres de maille a, b et c différents correspondant à une symétrie orthorhombique pour le système cristallin. Ces composés ne sont donc pas isostructuraux des phases au manganèse et au fer mais il faut noter que les volumes de maille sont dans tous les cas comparables.

\* les composés Zn-Mo(CN)<sub>8</sub> et Zn-W(CN)<sub>8</sub> :

Dans ce cas, il apparaît que le composé au tungstène est très bien cristallisé alors que son homologue au molybdène donne des raies relativement larges. Ainsi, il n'a pas été possible d'obtenir d'informations fiables à partir du diffractogramme du composé Zn-Mo(CN)<sub>8</sub>. En revanche, nous avons pu indexer les pics de diffraction du composé au tungstène qui donne trois paramètres de maille a, b et c différents (cf. tableau 13) et une symétrie orthorhombique pour le système cristallin. Ainsi, le complexe Zn-W(CN)<sub>8</sub> diffère des complexes au manganèse et de la structure cristalline du composé [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[W(CN)<sub>8</sub>].4H<sub>2</sub>O qui correspondent à un réseau quadratique.

\* les composés Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> et Cu-W(CN)<sub>8</sub> :

La première information que nous obtenons des diffractogrammes sur poudre est que le composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> est très mal cristallisé puisque nous n'observons aucun pic de diffraction net. Cette observation ne dépend pas de la préparation de l'échantillon ce qui tend à prouver que ceci provient d'un désordre intrinsèque du composé avec des défauts d'enchaînement des unités constitutives du réseau. Cependant nous ne pouvons pas dire que ce matériau est amorphe puisque des massifs de diffraction apparaissent. La diffraction des rayons X sur poudre n'est pas la technique adaptée pour obtenir des informations structurales sur ce composé.

Le composé Cu-W(CN)<sub>8</sub> présente un diffractogramme avec des raies étroites ce qui nous a permis de remonter aux paramètres de maille et ainsi de trouver une symétrie orthorhombique pour le système cristallin. Ainsi, ce composé possède vraisemblablement une structure différente de celle trouvée pour la phase au fer.

Tableau 13 : données cristallographiques par diffraction des rayons X pour la famille des composés du type  $M^I/M^V(CN)_8^{4-}$ .

Composé	Paramètres de maille (Å)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Système cristallin	M <sub>20</sub>
Fe-M(CN) <sub>8</sub> (M = Mo, W)	a = 11.8017(3) c = 13.1246(4)	1828.00(8)	quadratique	RX sur monocristaux
Mn-Mo(CN) <sub>8</sub>	a = 11.911(1) c = 13.259(3)	1881(1)	quadratique	31
Mn-W(CN) <sub>8</sub>	a = 11.959(1) c = 13.301(2)	1902(1)	quadratique	35
Ni-Mo(CN) <sub>8</sub>	a = 14.059(2) b = 11.565(3) c = 11.473(5)	1865(1)	orthorhombique	16
Ni-W(CN) <sub>8</sub>	a = 14.053(2) b = 11.631(8) c = 11.504(2)	1880(2)	orthorhombique	14
Zn-Mo(CN) <sub>8</sub>	analyse du diffractogramme impossible			
Zn-W(CN) <sub>8</sub>	a = 13.391(3) b = 12.815(3) c = 9.651(1)	1656(1)	orthorhombique	35
Cu-Mo(CN) <sub>8</sub>	analyse du diffractogramme impossible			
Cu-W(CN) <sub>8</sub>	a = 17.843(2) b = 14.859(2) c = 11.943(1)	3166(1)	orthorhombique	29

A ce stade, il apparaît que tous les composés de cette famille ne sont pas isostructuraux et ils présentent des systèmes cristallins différents avec toutefois des volumes de maille voisins (sauf pour le composé  $\text{Cu-W(CN)}_8$ ). Clairement la diffraction des rayons X sur poudre ne peut pas nous apporter plus d'informations et il est tout à fait possible que ces composés possèdent une architecture de réseau très proche avec des enchaînements semblables. En effet, des distorsions angulaires même faibles peuvent faire perdre un élément de symétrie et changer la symétrie cristalline sans modifier l'architecture du réseau. Ainsi, pour aller plus loin nous avons deux options : i) utiliser des techniques d'analyse structurale à une échelle inférieure (de l'ordre de la dizaine d'Å) pour obtenir des informations sur l'enchaînement des unités sur des distances plus courtes ou ii) pousser plus loin cette étude pour les composés les mieux cristallisés et essayer de remonter à la structure cristalline par un affinement Rietveld<sup>54</sup> dans le cas des composés de symétrie quadratique ou par calcul *ab initio* pour les autres.

Cette deuxième méthode est assez peu utilisée dans le domaine des sciences moléculaires pour les raisons évoquées auparavant. Cependant, dans notre étude nous disposons d'une structure cristalline obtenue sur monocristaux pour les composés  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ainsi, pour les composés au manganèse qui présentent des diffractogrammes similaires de bonne qualité et dont les réseaux cristallins semblent proches de la structure connue, un affinement Rietveld à partir des données sur poudre peut nous permettre de remonter à la structure cristalline pour ces composés. Pour cela, l'enregistrement des données sur poudre s'effectue avec de très faibles pas angulaires et des temps d'acquisition de 10 secondes par pas ce qui permet d'obtenir des diffractogrammes de très bonne qualité.

Nous avons réalisé cette étude avec les mêmes échantillons utilisés pour obtenir les données résumées dans le tableau 13. A notre grande surprise, les diffractogrammes diffèrent totalement de ceux obtenus quelques semaines auparavant comme le montre la figure 54 pour le composé  $\text{Mn-W(CN)}_8$ . Il apparaît que les composés sont dans les deux cas très bien cristallisés mais clairement il y a eu une modification du réseau cristallin à l'état solide. Evidemment nous n'avons pas pu entreprendre un affinement Rietveld sur ces composés qui après ce vieillissement ne possèdent plus une symétrie quadratique. De plus, les diffractogrammes se sont révélés difficiles à indexer et correspondent vraisemblablement à un mélange de phases dont l'une serait la phase initiale.

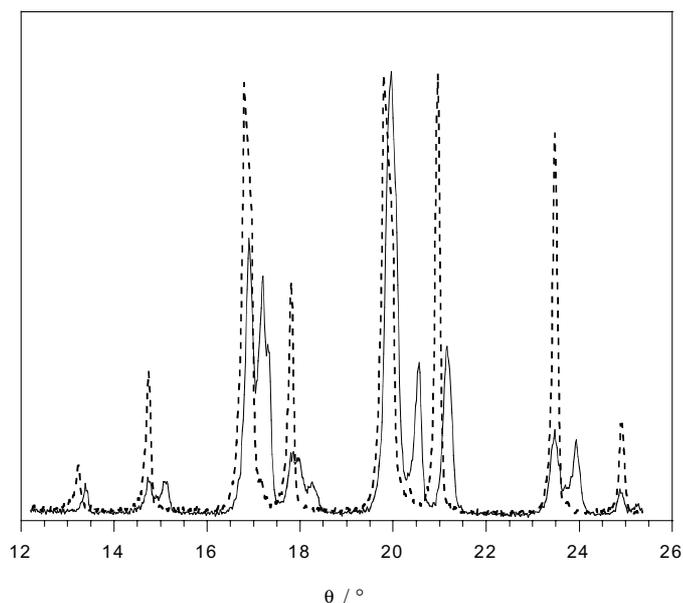


Figure 54 : comparaison des diffractogrammes pour le composé  $Mn-W(CN)_8$  à quelques semaines d'intervalle. (---) 1<sup>er</sup> enregistrement, (—) 2<sup>ème</sup> enregistrement.

En définitive, l'étude des propriétés structurales de cette famille de composés semble délicate du fait d'un vieillissement de certains matériaux dans le temps, peut être provoqué par une exposition indirecte à la lumière du jour. Pour remonter à la structure cristalline par affinement Rietveld à partir des données structurales obtenues sur monocristaux pour les composés  $Mn-M(CN)_8$ , une étude systématique de l'influence des paramètres extérieurs (temps, lumière...) doit être entreprise. Enfin, pour les composés  $Zn-W(CN)_8$  et  $Cu-W(CN)_8$ , ne disposant d'aucune hypothèse structurale préalable, une détermination des structures cristallines par une méthode *ab initio* s'impose, ce qui dépasse le cadre de ce travail.

\* Remarque : nous n'avons pas étudié les composés  $Fe-M(CN)_8$  et  $Co-M(CN)_8$  car lors de la synthèse des poudres il se produit généralement une oxydation partielle du cobalt ou du fer ce qui conduit à la formation d'une poudre pouvant contenir des impuretés.

### **d - Etude par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)**

Cette technique d'analyse structurale par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS : Wide Angle X-ray Scattering), développée au CEMES à Toulouse, est adaptée à l'étude de l'ordre à courte et moyenne distance (de 2 à 20 Å) de poudres mal cristallisées ou amorphes et devrait permettre d'obtenir des informations sur l'enchaînement des unités M..CN..M'. En effet, même si certains de nos composés ne présentent pas d'ordre cristallin tri-périodique à longues distances, probablement à cause de la flexibilité des liaisons chimiques ou de la présence de défauts dans l'enchaînement polymérique, l'ordre à courte et moyenne distance, peu influencé par ce désordre statistique, doit persister et être détectable par cette technique.

Un composé, même totalement amorphe (par exemple un liquide), soumis à un rayonnement X monochromatique produit dans toutes les directions de l'espace un rayonnement diffusé secondaire d'intensité  $I(S)$ . Cette intensité se décompose en deux contributions. L'une purement de composition se calcule en fonction des facteurs de diffusion propre à chaque atome. L'autre d'origine purement structurale se traduit par des oscillations périodiques autour de cette intensité de composition. La soustraction de l'intensité de composition calculée à l'intensité totale permet d'extraire ces oscillations d'origine structurale. On obtient ainsi, après application de facteurs correctifs assez classique en rayons X (Lorentz-Polarisation, absorption) l'intensité réduite  $i(S)$  qui correspond à la contribution structurale expérimentale liée au processus de diffusion. Ainsi, la technique WAXS permet d'obtenir deux types de courbes i)  $i(S)$ , qui représente l'intensité réduite du signal diffusé, en fonction de  $S = 4\pi\sin(\theta/\lambda)$  (espace réciproque) et ii) la Fonction de Distribution Radiale (FDR) qui correspond à la transformée de Fourier de  $i(S)$  et qui permet d'analyser les résultats dans l'espace direct. La FDR peut être considérée comme un histogramme des distances croissantes dans le matériau, pondérées par le nombre de fois que l'on rencontre chacune de ces distances et par le nombre d'électrons engagés dans ces corrélations de paires. Par conséquent, un pic intense sur la FDR indique une distance fréquente entre deux atomes lourds. La représentation sous la forme de FDR des résultats expérimentaux est plus facile à interpréter car elle donne une représentation dans l'espace direct contrairement à la courbe  $i(S)$  qui se situe dans l'espace réciproque. Toutefois, la qualité d'un ajustement entre une courbe expérimentale et théorique, issue d'une structure cristalline ou d'un modèle moléculaire, s'apprécie mieux en comparant les courbes  $i(S)$  car cette fonction fait intervenir beaucoup moins d'artefacts de traitement mathématique liés notamment au fait que, pour des

raisons expérimentales évidentes, la transformation de Fourier de  $i(S)$  ne peut pas se faire de manière rigoureuse de  $S = 0$  à  $S = \infty$ .

Au cours de cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés aux composés  $Mn-M(CN)_8$  ( $M = Mo, W$ ), possédant une structure identique à la phase au fer, et aux composés  $Cu-M(CN)_8$  ( $M = Mo, W$ ) qui présentent des propriétés que nous présenterons ultérieurement. Nous allons ici développer les différentes étapes de ce travail.

### i) Enregistrement des spectres expérimentaux

Les conditions de l'enregistrement des spectres expérimentaux sont données en annexe 3 et la figure 55 montre les courbes  $i(S)$  et FDR pour les composés  $Mn-M(CN)_8$  ( $M = Mo, W$ ).

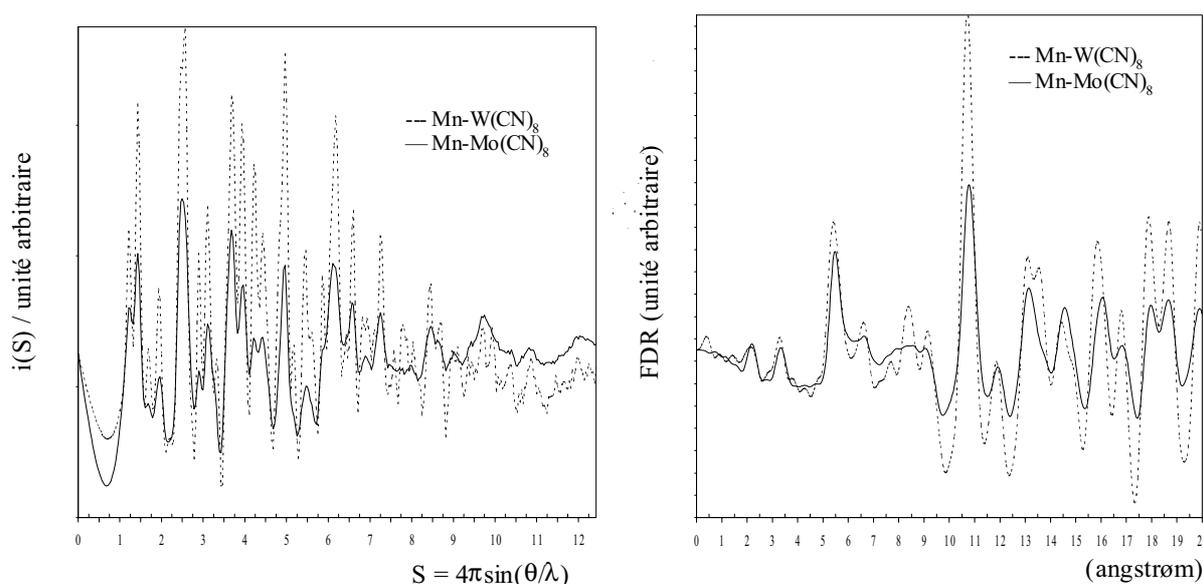


Figure 55 : courbes de l'intensité réduite  $i(S)$  et de la Fonction de Distribution Radiale (FDR) pour les composés  $Mn-M(CN)_8$  ( $M = Mo, W$ ).

Ces spectres nous indiquent que les deux composés sont identiques, la seule différence notable concerne une meilleure résolution pour le composé  $Mn-W(CN)_8$  qui s'interprète comme par une meilleure cristallinité de ce composé par rapport à son homologue molybdique. Nous avons obtenu le même type d'information avec les composés  $Cu-Mo(CN)_8$

et  $\text{Cu-W(CN)}_8$  avec la même conclusion sur la différence de cristallinité des échantillons, déjà observée par diffraction des rayons X sur poudre.

Nous remarquons également que deux pics importants apparaissent aux alentours de 5.5 et 11 Å représentant dans l'ensemble des composés de cette famille les distances métal-métal les plus fréquentes.

Au-delà de 12 Å les oscillations de la Fonction de Distribution Radiale deviennent plus nombreuses et nous pouvons d'ores et déjà penser qu'il sera difficile voir impossible de raisonner sur ces distances pour valider les modèles moléculaires théoriques de ces composés.

ii) Comparaison avec le spectre théorique de la structure  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La figure 56 montre la comparaison entre la fonction de distribution radiale (FDR) des composés  $\text{Mn-Mo(CN)}_8$  et  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$  avec celle calculée à partir des données structurales du composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Les informations que nous allons obtenir s'appliqueront également aux composés du tungstène car comme nous venons de le voir ils sont identiques.

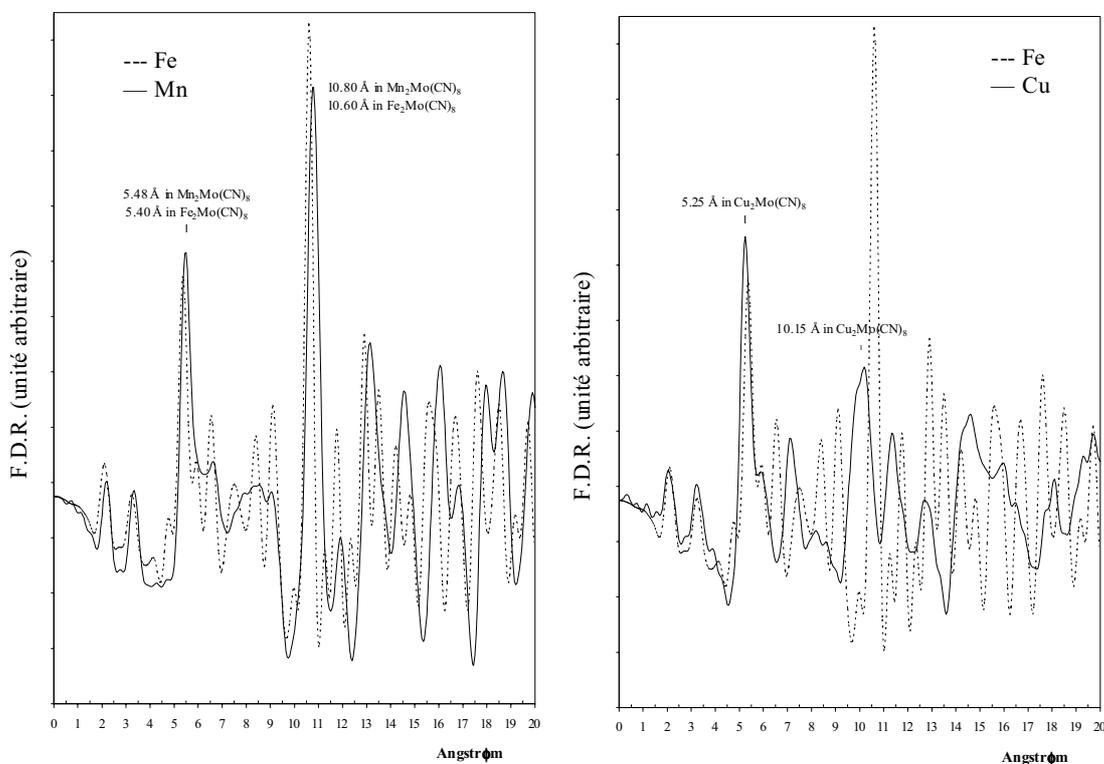


Figure 56 : Fonctions de Distribution Radiale (FDR) pour les composés  $\text{Mn-Mo(CN)}_8$  et  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$  comparées avec la FDR théorique du composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Cette comparaison montre clairement que le composé  $\text{Mn-Mo(CN)}_8$  possède une architecture similaire au composé  $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_2]_2[\text{Mo(CN)}_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  car les courbes expérimentales de l'intensité réduite et de la FDR s'ajustent très bien avec celle calculée pour la structure cristalline. Une légère différence apparaît pour la première distance Mn-Mo qui est de 5.48 Å (Fe-Mo : 5.40 Å dans la structure avec le fer) tandis que la seconde distance principale vaut 10.80 Å dans le composé au manganèse et 10.60 Å dans le composé au fer. Ces variations s'expliquent facilement par le rayon plus important de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  (0.91 Å) par rapport à celui de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  (0.82 Å) qui conduit à des distances intermétalliques plus grandes. Nous pouvons à ce stade conclure que l'architecture (enchaînement des liaisons) des réseaux des composés  $\text{Mn-Mo(CN)}_8$  et  $\text{Mn-W(CN)}_8$  est identique à celle de la structure cristalline de la phase au fer présentée précédemment. Ceci conforte les premières conclusions obtenues par diffraction des rayons X sur poudre.

En revanche lorsque nous comparons le spectre théorique de la structure avec celui du composé  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$ , nous pouvons noter des différences assez importantes qui nous indiquent immédiatement que ces deux composés ne peuvent en aucun cas posséder une structure équivalente (au sens cristallographique). Cependant, les FDR montrent des analogies pour des distances allant jusqu'à 6 Å ce qui implique un cœur  $\text{M-CN-M}'$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$  et  $\text{M}' = \text{Cu, Fe}$ ) similaire bien que les deux pics intenses se situent pour le composé au Cu à 5.25 Å et 10.15 Å. Cependant, pour les distances homométalliques qui apparaissent dans la région intermédiaire (6-10 Å) les différences sont telles que nous pouvons affirmer que les deux systèmes  $\text{Fe-M(CN)}_8$  et  $\text{Cu-M(CN)}_8$  ne sont pas isostructuraux. Ils possèdent certainement un réseau tridimensionnel avec des motifs  $\text{M-CN-M}'$  semblables mais qui ne s'enchaînent pas de manière identique. Ces conclusions s'appliquent également au composé  $\text{Cu-W(CN)}_8$  pour lequel la diffraction des rayons X sur poudre nous avait déjà permis de montrer que la symétrie du système cristallin est différente de celle de la structure cristalline obtenue.

Il est possible d'aller plus loin avec cette technique en construisant des modèles moléculaires pour les composés  $\text{Cu-M(CN)}_8$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) basé sur la structure cristalline des cœurs  $\text{Fe-M(CN)}_8$  et en l'ajustant (longueurs de liaisons, distorsions angulaires...) de telle sorte que, par simulation, le spectre théorique du modèle s'accorde au mieux avec les données expérimentales.

iii) Construction d'un modèle moléculaire pour les composés Cu-M(CN)<sub>8</sub>

Nous venons de voir que les composés Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> et Cu-W(CN)<sub>8</sub> possèdent un cœur M-CN-M' identique mais que leurs spectres WAXS expérimentaux montrent des différences notables avec les spectres théoriques correspondant à la structure cristalline des composés au fer.

Il faut se rappeler que dans cette structure, l'atome de fer se trouve dans un environnement octaédrique très distordu. Or, avec le cuivre, nous attendons un effet Jahn-Teller qui peut conduire à des coordinences du type (4+2) ou 4 correspondant dans des cas idéalisés à des symétries D<sub>4h</sub> ou T<sub>d</sub>. Nous allons donc dans un premier temps tester deux hypothèses concernant la géométrie autour du cuivre pour le composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub>, soit plan carré (D<sub>4h</sub>) soit tétraédrique (T<sub>d</sub>), en ajustant la géométrie autour du molybdène de telle sorte que le modèle moléculaire génère des distances Cu-Cu d'environ 6 et 7.15 Å comme observé sur le spectre expérimental. La figure 57 donne une représentation des deux modèles moléculaires construits avec le logiciel CERIUS2.

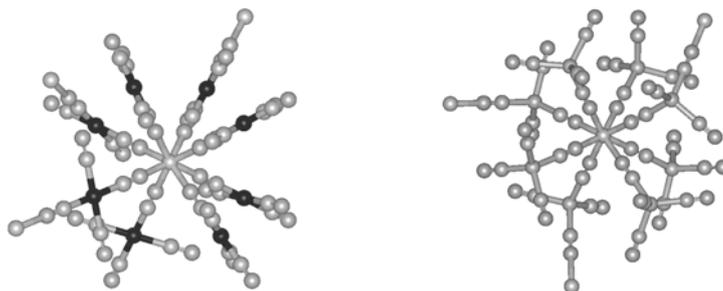


Figure 57 : modèles moléculaires du composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> avec une géométrie plan carré (à gauche) et tétraédrique (à droite) pour le cuivre.

Par comparaison entre les spectres expérimentaux et les spectres des modèles nous pouvons conclure que la géométrie tétraédrique n'est pas adaptée car elle génère des distances Mo-Mo de l'ordre de 8.95 Å qui sont clairement trop courtes. D'un autre côté, la géométrie plan carré génère des distances Mo-Mo d'environ 10.35 Å qui finalement ne sont pas si éloignées de la valeur de 10.15 Å trouvée expérimentalement.

Ainsi, nous pouvons très facilement exclure une géométrie tétraédrique pour le cuivre, le dernier modèle apparaissant comme un bon point de départ pour une étude plus poussée. En effet, dans la structure cristalline, le fer se trouve en environnement octaédrique distordu avec des molécules d'eau en positions apicales. Or, ces molécules d'eau ne participent pas à la

formation du réseau de telle sorte que le WAXS ne peut pas nous permettre de différencier entre une géométrie plan carré (4), octaédrique étirée (4+2) ou octaédrique (6). En effet, l'oxygène est un atome diffuseur faible: il est quasiment invisible (et ceci d'autant plus qu'il y a des risques de désordre statistique comme dans la structure du fer).

Il est possible d'améliorer par itérations successives le modèle moléculaire de base pour améliorer l'ajustement entre les courbes expérimentales et les courbes simulées. Ainsi, le composé Cu-W(CN)<sub>8</sub> étant bien mieux cristallisé il est plus facile d'obtenir des informations sur les distances au-delà de 10 Å que pour son homologue Cu-Mo(CN)<sub>8</sub>. La figure 58 montre les FDR de ces deux composés comparées aux spectres simulés obtenus sur la base des modèles moléculaires construits à partir de la structure cristalline.

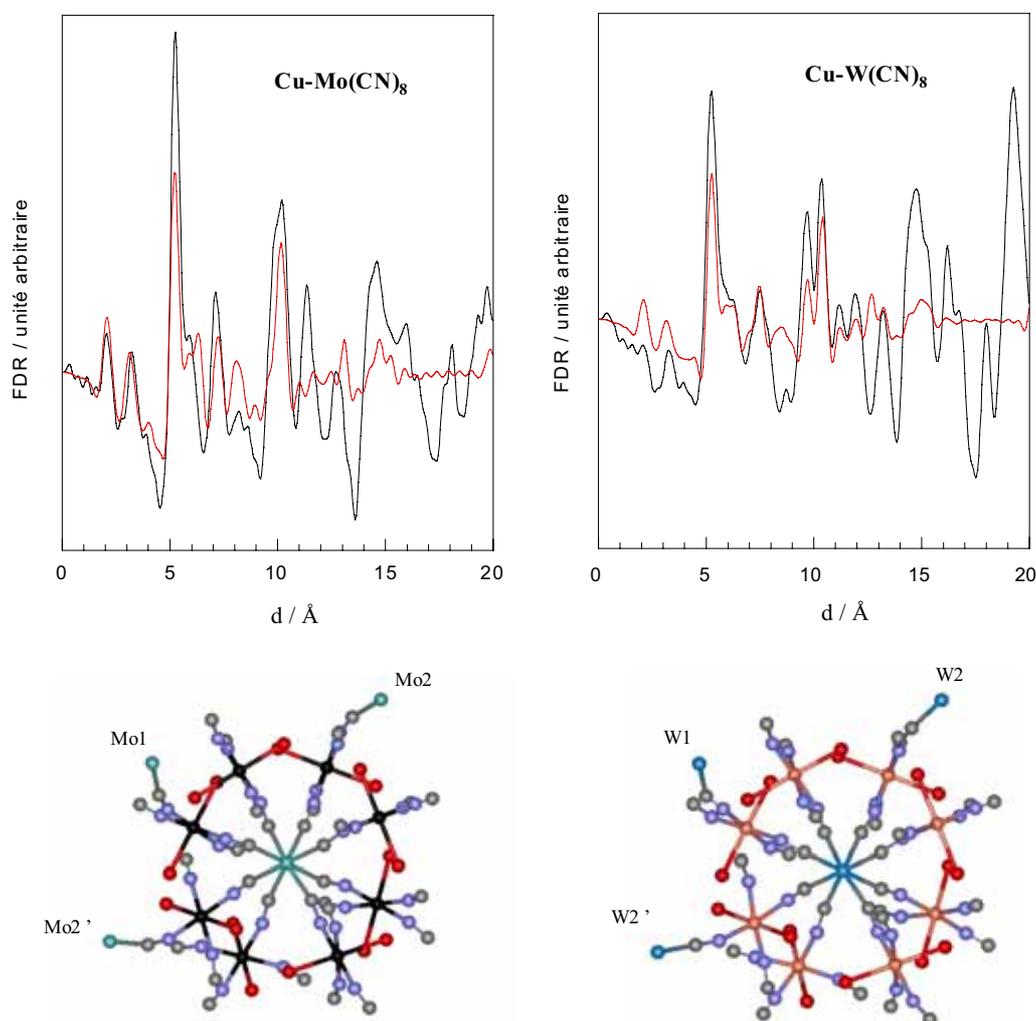


Figure 58 : comparaisons entre les spectres expérimentaux (en noir) et simulés (en rouge) de la FDR pour les composés Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> (à gauche) et Cu-W(CN)<sub>8</sub> (à droite) à partir des modèles moléculaires.

Nous observons ici que les modèles moléculaires construits permettent d'obtenir un bon ajustement avec les courbes expérimentales notamment au niveau des distances intermétalliques principales (pics aux alentours de 5 et 11 Å).

Les différences observées sur la position des pics et leurs intensités résultent respectivement de deux facteurs : i) des distorsions angulaires au niveau des liaisons mais qui sont trop compliqués à modéliser avec les champs de force actuels et qui nécessitent des temps de calcul importants, ii) une taille insuffisante des modèles moléculaires construits qui ne rendent pas bien compte du poids de chacune des distances rencontrées.

Une amélioration de l'accord entre la théorie et l'expérience nécessiterait maintenant un temps de travail et de calcul importants sans apporter à priori d'informations supplémentaires capitales dans le cadre de notre étude.

L'étape suivante concernant la structure des composés  $\text{Cu-M}(\text{CN})_8$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), les composés au manganèse étant sans aucun doute isostructuraux de la phase au fer, consiste à sonder le réseau à une échelle locale (inférieure à 5 Å). En effet, le WAXS nous a permis de trancher sans difficulté pour une géométrie plan carré ou octaédrique autour du cuivre et non pas tétraédrique. La technique WAXS possède cependant une limitation importante : elle est peu fiable dans la région des faibles distances sur la FDR ( $< 2$  Å) à cause des artefacts mathématiques liés aux phénomènes de bornes de la transformation de Fourier. De plus, ce n'est pas une technique locale qui sonde l'environnement d'un élément (comme l'EXAFS). Il en résulte lorsque l'on s'intéresse à l'environnement d'un atome central unique, la technique WAXS ne sépare pas les corrélations de paires entre cet atome central et ses proches voisins de toutes les autres interactions de paires intervenant dans la même gamme de distances. Ainsi, clairement, dans la zone 2-5 Å la FDR WAXS mélange complètement les contributions des sphères de coordination autour des deux métaux (Cu et Mo/W).

Pour mieux comprendre les propriétés de ces phases au cuivre qui seront présentées dans le chapitre suivant, nous avons donc voulu aller au-delà de cette étude et conclure définitivement sur la symétrie autour de l'ion 3d. En effet, ces composés qui présentent une bande d'intervallence dans leurs spectres optiques liée à une délocalisation électronique entre les sites métalliques paraissent de très bons candidats pour l'obtention de propriétés photomagnétiques selon la stratégie iv) développée page 66.

### **e - Etude des composés Cu-M(CN)<sub>8</sub> (M = Mo, W) par spectroscopie d'absorption des rayons X**

Le principe d'une expérience d'absorption de rayons X est le même que pour une expérience d'absorption dans le domaine optique : un échantillon est soumis à un faisceau de photons et la variation du coefficient d'absorption  $\mu$  du matériau est mesurée en fonction de l'énergie des photons. Pour un ion métallique  $3d^n$  de la première série des métaux de transition, l'absorption de rayons X entraîne l'excitation d'un électron de cœur (1s, 2p) vers des niveaux vacants.

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure et EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure) présente de nombreux atouts<sup>55</sup>, en particulier i) la possibilité de caractériser la structure locale (distances interatomiques, nature et nombre de voisins autour de l'atome absorbeur) autour de n'importe quel atome dans un matériau quelle que soit sa mise en forme, ce dernier ne devant pas forcément présenter d'ordre à longue distance, ii) la sélectivité chimique qui permet d'étudier séparément chaque atome dans le matériau et contrairement à d'autres techniques (RMN, RPE ou Mössbauer), ici, toutes les espèces atomiques sont accessibles, iii) la sélectivité orbitale qui permet, suivant le choix du domaine d'énergie des photons de sonder différents états excités avec la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$  (approximation dipolaire électrique). Dans le cas d'un seuil K, la transition se produit des niveaux 1s vers les niveaux p vacants de l'absorbant. La partie XANES du spectre donne notamment des informations sur la symétrie et le degré d'oxydation (pour un ion métallique). L'EXAFS donne les distances entre l'atome absorbant et ses premiers voisins.

Dans le cadre de notre étude structurale sur les composés Cu-M(CN)<sub>8</sub> (M = Mo, W), nous avons obtenu des informations sur la symétrie cristalline (diffraction des rayons X sur poudre) et l'architecture du réseau (étude WAXS). Il reste toutefois encore un doute sur la géométrie locale autour du cuivre, les techniques précédentes ne nous ayant pas permis de décider entre une symétrie plan carré ou octaédrique. La spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) est parfaitement adaptée à ce problème pour les raisons citées précédemment. Les mesures ont été réalisées au LURE sur la ligne de lumière D42 du LURE (station expérimentale XAS 13) à température ambiante avec un monochromateur haute résolution formé de deux cristaux de Si(311).

Nous présenterons ici les résultats importants sans rentrer dans le détail des expériences tout en donnant l'ensemble des étapes nécessaires pour obtenir les informations sur la structure locale autour du cuivre.

\* Seuils K du cuivre (transitions  $1s^24p^0 \rightarrow 1s^14p^1$ )

L'étude au seuil K du cuivre de nos composés nous permet, par comparaison avec des spectres de référence pour lesquels la géométrie autour de l'ion métallique est connue, de donner une réponse claire sur la symétrie locale autour de ce site. La figure 59 montre les spectres de plusieurs composés modèles du cuivre<sup>56</sup> et celui du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (les différentes parties caractéristiques des spectres sont indiquées par des lettres A, B et C).

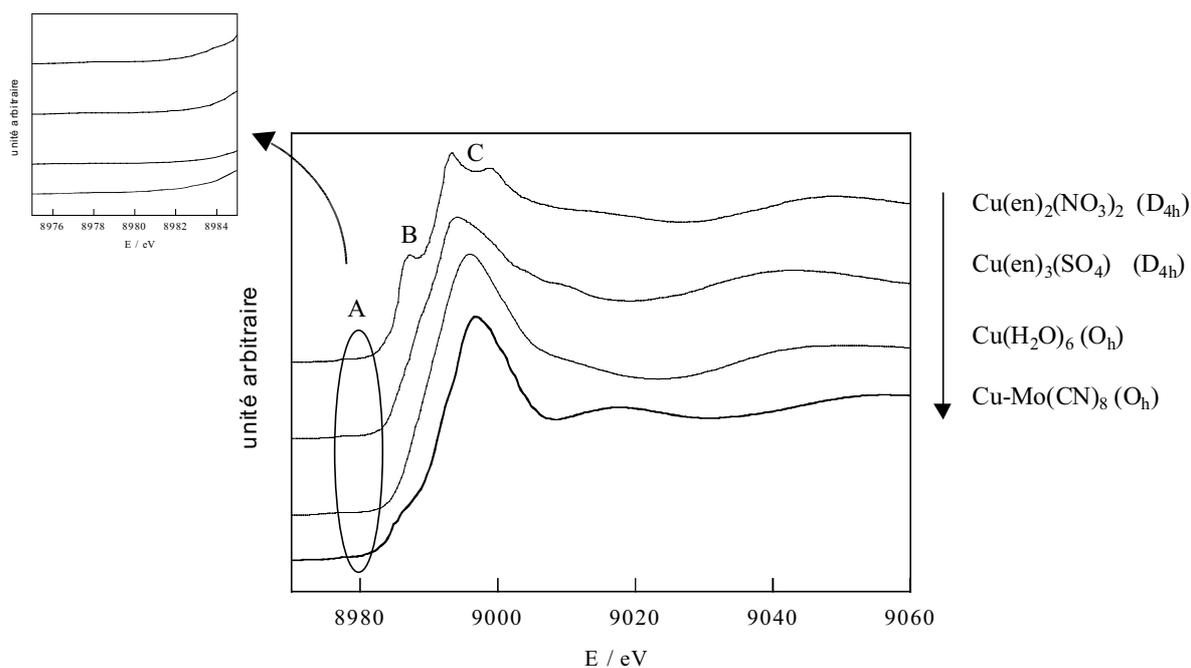


Figure 59 : spectres au seuil K du cuivre pour les composés  $\text{Cu}(\text{en})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{en})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  et  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  de haut en bas respectivement (*en* = éthylènediamine).

Pour le composé  $\text{Cu}(\text{en})_2$ , nous remarquons que le spectre présente un épaulement (partie B) dans la montée du seuil (8987.2 eV) qui est caractéristique de la géométrie plan carré pour ce complexe avec quatre distances Cu-N d'environ 2.02 Å.<sup>56</sup> L'origine de ce pic provient de la levée de dégénérescence partielle des orbitales 4p (stabilisation de l'orbitale  $4p_z$

par rapport aux orbitales  $4p_{x, y}$ ). Ce pic est absent dans les spectres des deux autres composés modèles  $\text{Cu}(\text{en})_3$  de géométrie octaédrique distordue (symétrie  $D_{4h}$  avec quatre distances courtes autour de 2.04 Å et deux distances longues de 2.23 Å) et  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  de géométrie octaédrique (symétrie  $O_h$  avec six distances proches de 1.99 Å) pour lesquels la levée de dégénérescence des niveaux 4p est moins importante.

Le spectre du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  ne présente pas de pic au niveau du préseuil (transition  $1s \rightarrow \text{OM}$  essentiellement 3d du métal, partie A), ce qui exclut une géométrie tétraédrique pour l'ion cuivre, ceci étant en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude WAXS. Le spectre ne montre pas non plus l'épaule (partie B) observé pour le complexe  $\text{Cu}(\text{en})_2$  dans la montée du seuil, ce qui nous permet d'exclure sans ambiguïté une géométrie plan carré pour le site du cuivre. L'épaule observé à plus basse énergie (aux alentours de 8986 eV) provient des orbitales  $\pi^*$  des ligands cyanure combinées avec les orbitales atomiques  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du métal.<sup>57</sup> Le spectre est assez différent de celui de  $\text{Cu}(\text{en})_3$  mais très proche de celui de  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ . Nous pouvons ainsi proposer une géométrie octaédrique avec six distances voisines pour le site du cuivre. D'autre part, la première oscillation EXAFS du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  comprise entre 9040 et 9060 eV est proche en énergie de celle du composé  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$  ce qui signifie que la distance moyenne (Cu-premiers voisins) est comparable dans les deux cas.

Enfin, les positions en énergie du préseuil, de la montée du seuil et du maximum d'absorption (partie C) sont celles normalement obtenues pour un cuivre au degré d'oxydation +II, ce qui était attendu pour notre composé.

Le spectre du composé  $\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a également été enregistré et il est superposable à celui du composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ . Dans ces deux composés, la structure locale et la structure électronique des ions métalliques  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est donc identique.

\* EXAFS au seuil K du cuivre pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$

Le spectre a été enregistré sur la même ligne de lumière mais avec un monochromateur Si(111) (moins de résolution mais plus de flux que le Si(311)). La figure 60 montre la partie réelle de la transformée de Fourier du signal EXAFS.

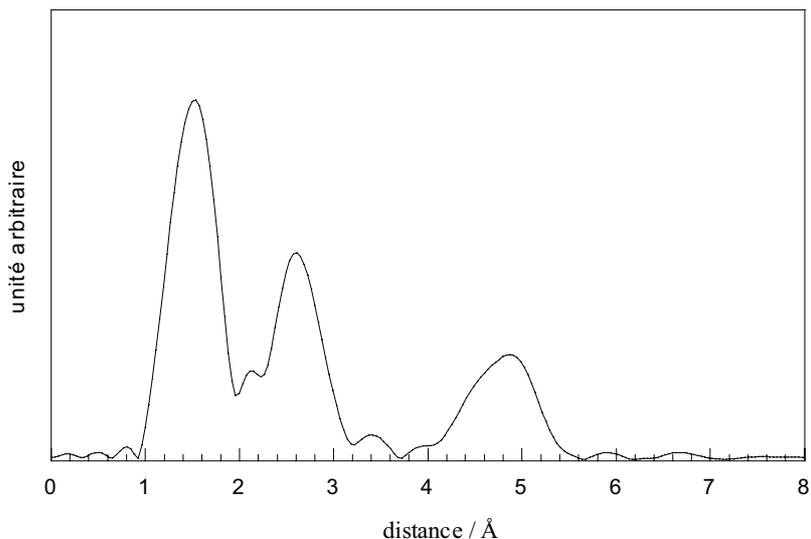


Figure 60 : module de la partie réelle de la transformée de Fourier du spectre EXAFS pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

La transformée de Fourier montre trois pics distincts avec l'attribution qualitative suivante :

- i) le premier pic à environ 1.6 Å correspond aux premiers voisins du cuivre
- ii) Le deuxième pic à 2.6 Å provient probablement des atomes de carbone second voisins issus des groupements cyanure. Nous montrerons ensuite par des calculs EXAFS utilisant le logiciel Feff que ce pic contient des contributions de diffusion multiple provenant de l'enchaînement Cu-N-C.
- iii) Enfin, le troisième pic à environ 4.9 Å comprend la signature de la présence des ions molybdène troisième voisins et de toutes les contributions de diffusion multiple provenant des branches Cu-N-C-Mo.

\* Simulation du signal EXAFS au seuil K du cuivre pour la première sphère de voisins

Le signal de la transformée de Fourier correspondant à la première couche de voisins a été isolé puis filtré par transformée de Fourier inverse pour remonter au signal EXAFS. Ce signal a ensuite été simulé dans l'approche diffusion simple c'est à dire trajet aller vers l'atome voisin puis retour vers l'atome absorbeur (seul trajet possible). Il a été utilisé des

paramètres de phases et d'amplitudes de rétrodiffusion théoriques calculés par le logiciel Feff pour le couple Cu-N. Un excellent accord entre l'expérience et le calcul est obtenu pour les paramètres suivants :

- ➔ six voisins indistinguables (N, O)
- ➔  $d(\text{Cu-N, O}) = 1.98 \text{ \AA}$
- ➔  $\sigma = 0.09 \text{ \AA}$  (facteur de Debye-Waller, distribution radiale et agitation thermique)

L'analyse de cette première couche montre que la distance (Cu-premiers voisins) est courte et proche de celle observée pour le cuivre en solution aqueuse (ceci avait été suggéré qualitativement par l'analyse des seuils). Le facteur de Debye-Waller  $\sigma$  est important (généralement de  $0.05 \text{ \AA}$  pour un octaèdre régulier), ce qui traduit une distribution des distances importante autour de la distance moyenne observée de  $1.98 \text{ \AA}$  en accord avec l'effet Jahn-Teller attendu pour le cuivre en symétrie octaédrique et éventuellement le transfert électronique.

\* Simulation du signal EXAFS au seuil K du cuivre - ensemble du spectre

L'ensemble du spectre EXAFS a été simulé en utilisant le logiciel Feff qui utilise une approche de diffusion multiple afin de prendre en compte tous les phénomènes de diffusion simple et multiple attendus dans le spectre. Dans ce type de calcul, une géométrie de départ est imposée par nous-mêmes (donc supposée plus ou moins connue) puis il s'agit d'ajuster cette géométrie de cluster (processus non automatique) pour arriver au meilleur accord entre l'expérience et le calcul. Pour simplifier, F. Villain a calculé séparément les signaux EXAFS d'un couple Cu-O et d'une branche Cu-N-C-Mo et les contributions ont été additionnées dans le rapport ( $2 * [\text{Cu-O}] + 4 * [\text{Cu-N-C-Mo}]$ ) pour reconstituer le signal attendu pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Le meilleur ajustement a été obtenu avec les six premiers voisins à une distance identique de  $1.98 \text{ \AA}$ , comme déterminé précédemment, et avec quatre branches linéaires Cu-N-C-Mo. La distance CN a été fixée à  $1.15 \text{ \AA}$  et la distance Mo-C à  $2.15 \text{ \AA}$ , distances données par la structure cristalline du composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Il est encore difficile d'évaluer la précision sur l'angle Cu-N-C trouvé comme linéaire mais sa valeur est sans aucun doute proche de  $180^\circ$ .

La figure 61 représente le meilleur ajustement entre le spectre EXAFS expérimental et calculé obtenu avec les valeurs données ci-dessus et la partie imaginaire de la transformée de Fourier correspondante.

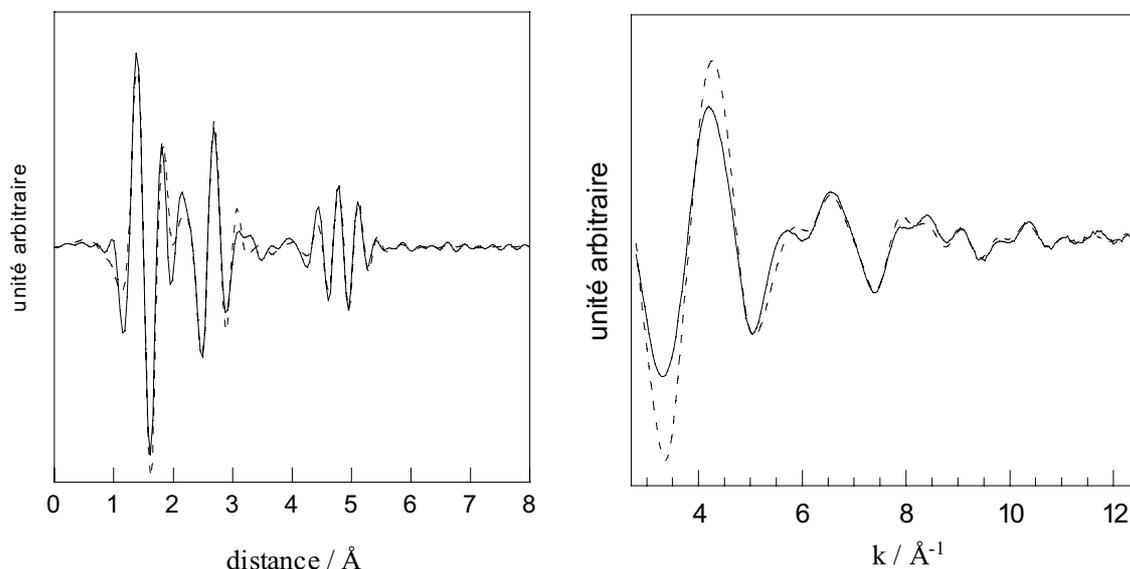


Figure 61 : partie imaginaire de la transformée de Fourier (à gauche) et spectres EXAFS (à droite) expérimentaux (—) et calculés (---) avec le logiciel Feff dans l'approche diffusion multiple pour le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  au seuil K du cuivre à l'ambiante.

Ainsi, l'étude par absorption des rayons X (XANES et EXAFS) des composés  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nous a permis de conclure que la géométrie autour du cuivre est octaédrique avec pour le composé au molybdène des distances métal-ligand de l'ordre de 1.98 Å. Une analyse quantitative du signal EXAFS a permis de mieux cerner l'enchaînement structural dans ce composé mais des expériences au seuil du molybdène seront nécessaires pour confirmer ces premiers résultats. De plus, l'enregistrement des spectres de composés à base d'octacyanomolybdate dont les structures cristallines ont été résolues permettra d'évaluer la précision sur l'angle de liaison Cu-N-C obtenu par l'analyse EXAFS de ces composés.

\* Conclusion sur la famille de composés  $\text{M}^{\text{II}}/\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur poudre, la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) et l'absorption des rayons X (XANES et EXAFS) pour sonder nos matériaux à des échelles structurales différentes.

Cette étude des deux familles de composés  $M^{II}/Mo(CN)_8^{4-}$  et  $M^{II}/W(CN)_8^{4-}$  a ainsi montré la complémentarité de ces différentes techniques d'analyse structurale pour nos composés moléculaires présentant des architectures tridimensionnelles pour lesquels nous n'avons pas obtenu de monocristaux.

## 2.5. Conclusion du chapitre 2

Nous avons abordé au début de ce chapitre les propriétés physico-chimiques des précurseurs moléculaires octacyanométallates  $[M(CN)_8]^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ). Il est apparu que ces composés possèdent des propriétés photochimiques intéressantes en solution conduisant à deux comportements distincts suivant les domaines de longueur d'onde utilisés. Il a également été mentionné que le centre métallique ( $Mo$  ou  $W$ ) peut se trouver à deux degrés d'oxydation (+IV ou +V) dans cet environnement, le degré +IV correspondant à une espèce diamagnétique alors que le degré +V correspond à une espèce paramagnétique ( $S = 1/2$ ).

Ces propriétés physiques nous ont permis d'imaginer différentes stratégies de synthèses dans le but d'obtenir de nouveaux systèmes moléculaires pouvant présenter des effets photomagnétiques.

Dans un second temps nous avons présenté l'ensemble des composés synthétisés au cours de ce travail et qui seront étudiés dans le chapitre suivant. Il faut remarquer qu'à partir d'une formulation chimique commune du type  $[M'(L)_x]_2[M(CN)_8] \cdot nH_2O$  (avec  $x = 1$  pour  $L =$  ligand tetra ou pentadente et  $x = 2$  pour  $L =$  ligand bidente) nous avons obtenu des structures cristallines variées (molécule trinuécléaire, chaîne, réseau 3D). Cette grande diversité de la chimie des octacyanométallates nous a contraint à étudier essentiellement les propriétés des composés dont les structures cristallines ont été résolues.

Nous avons également approfondi l'étude structurale des composés appartenant au système  $M^{II}_2[M^{IV}(CN)_8] \cdot xH_2O$  et notamment pour les composés avec  $M^{II} = Cu^{II}$ . En effet, ces composés montrent l'apparition d'une bande d'intervalence dans leurs spectres optiques qui caractérise une délocalisation électronique entre les centres métalliques. L'analyse par des techniques de diffusion (WAXS) et d'absorption (XANES et EXAFS) des rayons X nous a permis de conclure que les réseaux de ces composés sont tout à fait similaires à celui des composés au fer dont la structure a été résolue sur monocristal.

Après cette étape de caractérisation structurale indispensable, nous allons maintenant aborder l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques (comportement sous irradiation lumineuse) des différents composés décrits jusqu'à présent.

- <sup>1</sup> J.G. Leipoldt, S.S. Basson and A. Roodt, *Adv. Inorg. Chem.*, **1993**, 40, 241
- <sup>2</sup> (a) E.A. Heintz, *Inorganic Syntheses*, **1963**, 7, 142; (b) J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok and P.J. Cilliers, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1974**, 407, 350
- <sup>3</sup> N.H. Furman and C.P. Miller, *Inorganic Syntheses*, **1950**, 3, 160
- <sup>4</sup> J. Van De Poel and H.M. Neumann, *Inorganic Syntheses*, **1968**, 11, 55
- <sup>5</sup> J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok and P.J. Cilliers, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1974**, 409, 343
- <sup>6</sup> G. Lunn and E.B. Sansone, *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*, **1994**, 133, Wiley & Sons
- <sup>7</sup> E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 1963
- <sup>8</sup> J.L. Hoard, T.A. Harmor and M.D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 3177
- <sup>9</sup> D.I. Semenishyn, T. Glowiak and M.G. Myskiv, *Koord. Chim.*, (Russ.), **1985**, 11, 122
- <sup>10</sup> S.S. Basson, L.D.C. Bok and J.G. Leipoldt, *Acta, Cryst.*, **1970**, B26, 1209
- <sup>11</sup> N.A. Alcock, A. Samotus and J. Szklarzewicz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 885
- <sup>12</sup> S.S. Basson, J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, J.S. van Vollenhoven and P.J. Cilliers, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 1765
- <sup>13</sup> B.J. Corden, J.A. Cunningham and R. Einsenberg, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2853
- <sup>14</sup> D.L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, **1982**, Springer-Verlag, Berlin
- <sup>15</sup> (a) R.M. Golding and A. Carrington, *Mol. Phys.*, **1962**, 5, 377 ; (b) E. König, *Theoret. Chim. Acta*, **1962**, 1, 23 ; (c) J.R. Perumareddi, A. Liehr and A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 249 ; (d) Z. Stasicka, A. Samotus and W. Jakób, *Roczniki Chem.*, **1966**, 40, 967 ; (e) A. Bettelheim and M. Shirom, *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 9, 166
- <sup>16</sup> A. Golebiewski and R. Nalewajski, *Z. Naturforsch.*, **1972**, 27a, 1672
- <sup>17</sup> (a) K.O. Hartman and F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 669 ; (b) T.V. Long II and G.A. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1919 ; (c) R.V. Parish, P.G. Simms, M.A. Wells and L.A. Woodward, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 2882
- <sup>18</sup> R.G. Hayes, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 2210
- <sup>19</sup> (a) B.R. Mc Garvey, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 476 ; (b) P.M. Kiernan and W. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2489 ; (c) C.D. Garner and F.E. Mabbs, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1979**, 41, 1125 ; (d) J. Szklarzewicz, A. Samotus and A. Kanas, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1733
- <sup>20</sup> A. Rosenheim, A. Garfunkel and F. Kohn, *Z. Anorg. Chem.*, **1910**, 65, 166
- <sup>21</sup> E.L. Goodenow and C.S. Ganrer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 5268
- <sup>22</sup> V. Balzani and V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*, **1970**, Academic Press, London
- <sup>23</sup> (a) B. Sieklucka, *Inorg. Chim. Acta.*, **1991**, 186, 179 ; (b) B. Sieklucka, R. Dziembaj and S. Witkowski, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 187, 5
- <sup>24</sup> T.J. Kemp, *J. Inf. Rec. Mater.*, **1989**, 17, 421
- <sup>25</sup> H. Hennig, R. Billing, J. Salvetter and D. Rehorek, *Z. Chem.*, **1986**, 26, 304
- <sup>26</sup> A.E. Nya and H. Mohan, *Polyhedron*, **1984**, 3, 743
- <sup>27</sup> A. Samotus and J. Szklarzewicz, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 125, 63
- <sup>28</sup> (a) B. Sieklucka, A. Samotus, S. Sostero and O. Traverso, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 86, 51 ; (b) G.W. Gray and J.T. Spence, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2751 ; (c) B. Sieklucka, *Prog. React. Kinetics and Mech.*, **1999**, 24, 165
- <sup>29</sup> V. Balzani, F. Boletta, M.T. Gandolfi and M. Maestri, *Topics Current Chem.*, **1978**, 75, 1

- <sup>30</sup> (a) W.L. Waltz and A.W. Adamson, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 73, 4250 ; (b) W.L. Waltz, A.W. Adamson and P.D. Fleischquer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3923 ; (c) M. Shirom and Y. Siderer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 1013
- <sup>31</sup> (a) M. Shirom and M. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 3170 ; (b) M. Shirom and Y. Siderer, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 1250
- <sup>32</sup> A. Vogler, W. Losse and H. Kunkely, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1979**, 187
- <sup>33</sup> (a) V. Carassiti and M. Claudi, *Ann. Chim. (Rome)*, **1959**, 49, 1697 ; (b) V. carassiti and V. Balzani, *Ann. Chim. (Rome)*, **1960**, 50, 630 ; (c) V. Balzani, M.F. Manfrin and L. Moggi, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 47
- <sup>34</sup> A.W. Adamson and J.R. Perumareddi, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 247
- <sup>35</sup> W. Jakób, A. Samotus, Z. Stasicka and A. Gołębiewski, *Z. Naturforsch.*, **1966**, 21b, 819
- <sup>36</sup> (a) R.P. Mitra, B.K. Sharma and H. Mohan, *Aust. J. Chem.*, **1972**, 25, 499 ; (b) R.L. Marks and S.E. Popielski, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1974**, 10, 885 ; (c) W.L. Waltz, S.S. Akhtar and R.L. Eager, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 2525 ; (d) M. Dudek and A. Samotus, *Transition Met. Chem.*, **1985**, 10, 271
- <sup>37</sup> K. von Wiegardt, G. Backes-Dahmann, W. Holzbach, W.J. Swiridoff and J. Weiss, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1983**, 499, 44
- <sup>38</sup> R.A. Archer and D.A. Drum, *J. inorg. nucl. Chem.*, **1974**, 36, 1979
- <sup>39</sup> B. Sieklucka, R. Podgajny, W. Lasocha, P. Kita and R. Kania, *Coordination Chemistry at the Turn of the Century*, **1999**, 183, Slovak Technical University Press
- <sup>40</sup> (a) D. Rehorek, A. Rehorek, Ph. Thomas and H. Hennig, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 64, 225 ; (b) H. Hennig, A. Rehorek, D. Rehorek and Ph. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 86, 41
- <sup>41</sup> R. Billing and A. Vogler, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **1997**, 103, 239
- <sup>42</sup> R. Podgajny, B. Sieklucka, W. Lasocha, K. Stadnicka and H. Schenk, *Polyhedron*, **1999**, 18, 3527
- <sup>43</sup> (a) N.W. Alcock, A. Samotus and J. Szklarzewicz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 885 ; (b) B. Nowicka and A. Samotus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1021 ; (c) S.S. Basson, J.G. Leipoldt and A.J. van Wyk, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2025
- <sup>44</sup> D.I. Zubritskaya, D.I. Semenishin, Yu.A. Lyubchenko and K.N. Mikhalevich, *Zh. Neorg. Khim.*, **1973**, 18, 2289
- <sup>45</sup> F. McKnight and G.P. Haight Jr., *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 3007
- <sup>46</sup> B. Nowicka, M. Hagiwara, Y. Wakatsuki and H. Kisch, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 441
- <sup>47</sup> (a) W. Meske and D. Babel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1999**, 625, 51 ; (b) W. Meske and D. Babel, *Z. Naturforsch.*, **1999**, 54b, 117
- <sup>48</sup> A.K. Sra, M. Andruh, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab and J.V. Yakhmi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2606
- <sup>49</sup> B. Sieklucka, J. Szklarzewicz, T.J. Kemp and W. Errington, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5156
- <sup>50</sup> (a) R. Podgajny, B. Sieklucka and W. Lasocha, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 1799 ; (b) B. Sieklucka, W. Lasocha, L.M. Proniewicz, R. Podgajny and H. Schenk, *J. Mol. Struct.*, **2000**, 520, 155 ; (c) Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2952 ; (d) J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H.U. Güdel and S. Decurtins,

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1605 ; (e) Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdagner, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5095
- <sup>51</sup> K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, Wiley-Interscience
- <sup>52</sup> O. Jiménez-sandoval, D. Ramirez-Rosales, M. del Jesus Rosales-Hoz, M.E. Sosa-Torres and R. Zamorano-Ulloa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1551
- <sup>53</sup> J.L. Karn and D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 1149
- <sup>54</sup> H.M. Rietveld, *J. Applied Cryst.*, **1969**, 2, 65
- <sup>55</sup> (a) V. Briois, C. Cartier dit Moulin and M. Verdagner, *L'Actualité Chimique*, **2000**, 31 ; (b) H. Dexpert and D. Raoux, *L'Actualité Chimique*, **1997**, 6, 3
- <sup>56</sup> F. Villain, *D.E.S. de l'université Paris VI*, **1998**
- <sup>57</sup> Ch. Cartier dit Moulin, *thèse de l'université Paris-Sud*, **1988**

# Chapitre 3

## Magnétisme et photomagnétisme de nouveaux matériaux dérivés des octacyanométallates

<b>3.1. Propriétés magnétiques des composés bimétalliques</b>	112
3.1.1. Etude du composé trinuéculaire $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	112
3.1.2. Etude du composé unidimensionnel $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	113
3.1.3. Etude des composés tridimensionnels $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{M}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	114
3.1.4. Etude des composés du système $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$	115
3.1.5. Conclusion	117
<b>3.2. Propriétés photomagnétiques des systèmes bimétalliques</b>	118
3.2.1. Dispositif expérimental et principe de la mesure	118
a - Dispositif expérimental	118
b - Mode opératoire	120
3.2.2. Etude des composés bimétalliques à valence localisée	121
a - Etude des précurseurs $\text{K}_4[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo, W)	121
b - Etude du composé $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	127
c - Etude du composé $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	130
d - Etude du composé $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	134

3.2.3. Etude des composés bimétalliques à valence délocalisée	136
a - Etude du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	137
b - Etude du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	144
<b>3.3. Discussion générale</b>	145
3.3.1. Discussion sur les composés bimétalliques à valence localisée	145
a - Discussion	145
b - Perspectives	148
3.3.2. Discussion sur les composés bimétalliques à valence délocalisée	150
a - Discussion sur le transfert d'électron photo-induit	150
b - Réversibilité, relaxation et fatigabilité	153
c - Nature de l'interaction magnétique dans l'état photo-induit	154
d - Perspectives	155
<b>3.4. Conclusion du chapitre 3</b>	156
Références bibliographiques	158

## **Chapitre 3**

### **Magnétisme et photomagnétisme de nouveaux matériaux dérivés des octacyanométallates**

Nous allons au cours de ce chapitre étudier les propriétés physiques des composés décrits dans le chapitre précédent.

Nous aborderons tout d'abord l'étude des propriétés magnétiques de ces systèmes par des mesures expérimentales classiques à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Il s'agit dans un premier temps de caractériser les interactions magnétiques entre les centres métalliques porteurs des spins au sein des différents matériaux.

Nous étudierons ensuite l'influence d'une irradiation lumineuse sur les propriétés magnétiques de ces composés. L'appareillage utilisé et les contraintes techniques seront rapidement présentées avant d'aborder les résultats expérimentaux. Nous séparerons notre étude en deux parties : i) nous nous intéresserons tout d'abord aux composés dont les spectres optiques ne sont constitués que de la superposition des bandes d'absorption de chacune des espèces en présence, ii) dans un second temps nous étudierons les matériaux qui présentent une bande d'intervallence caractérisant une délocalisation électronique entre les centres métalliques.

Les différents comportements observés suivant les conditions expérimentales d'irradiation seront discutés en essayant de faire ressortir une corrélation entre les effets photomagnétiques, les structures cristallines des différents composés et les comportements décrits dans la littérature.

Enfin, une discussion plus large sur les conditions d'observation des propriétés photomagnétiques dans les matériaux moléculaires sera développée à la fin du chapitre par analogie avec les phénomènes observés dans les matériaux dérivés du bleu de Prusse.

### 3.1. Propriétés magnétiques des composés bimétalliques

Il n'existe pas dans la littérature d'exemple de description des propriétés magnétiques de systèmes dérivés des précurseurs moléculaires  $[M^{IV}(\text{CN})_8]^{4-}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ). Comme nous l'avons déjà indiqué, le caractère diamagnétique de ces complexes fait qu'ils ne sont pas à priori de bons candidats pour obtenir des matériaux magnétiques ordonnés.

Cette étude des propriétés magnétiques des systèmes bimétalliques décrits dans le chapitre précédent a pour objectif de caractériser les matériaux et notamment les interactions magnétiques qui peuvent exister entre les centres métalliques au travers du pont diamagnétique NC-M(IV)-CN.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (cf. annexe 3) sur des échantillons polycristallins, excepté pour les composés du système  $M^{II}/M^{IV}(\text{CN})_8$  ( $M' =$  élément de transition 3d,  $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) qui se présentent pour la plupart sous forme de poudre.

#### 3.1.1. Etude du composé trinuécléaire



Malheureusement, comme nous l'avons déjà précisé au chapitre précédent, la faible quantité de cristaux isolés lors de la synthèse de ce composé ne nous a pas permis de réaliser une étude complète des propriétés magnétiques. Ainsi, la seule mesure effectuée est une aimantation (notée  $M$ ) en fonction du champ à basse température ( $T = 10 \text{ K}$ ), reportée sur la figure 62.

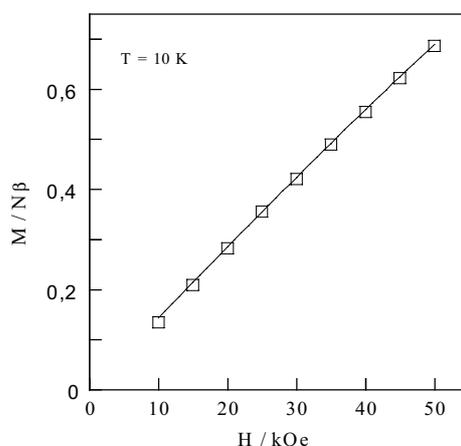


Figure 62 : courbe  $M = f(H)$  à  $T = 10 \text{ K}$  pour le composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( ) comparée à la loi de Brillouin pour  $2*S = 1/2$  (—).

La courbe  $M = f(H)$  obtenue suit parfaitement une loi de Brillouin correspondant à deux spins  $S = \frac{1}{2}$  isolés. Ceci indique qu'il n'existe pas d'interactions magnétiques entre les ions cuivre à cette température à travers l'entité diamagnétique NC-Mo(IV)-CN. Ce comportement n'est pas étonnant car l'analyse de la structure cristalline montre que les centres métalliques porteurs des spins sont relativement éloignés les uns par rapport aux autres.

### 3.1.2. Etude du composé unidimensionnel



Les mesures magnétiques réalisées pour ce composé sous la forme  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$  sont représentées sur les courbes de la figure 63.

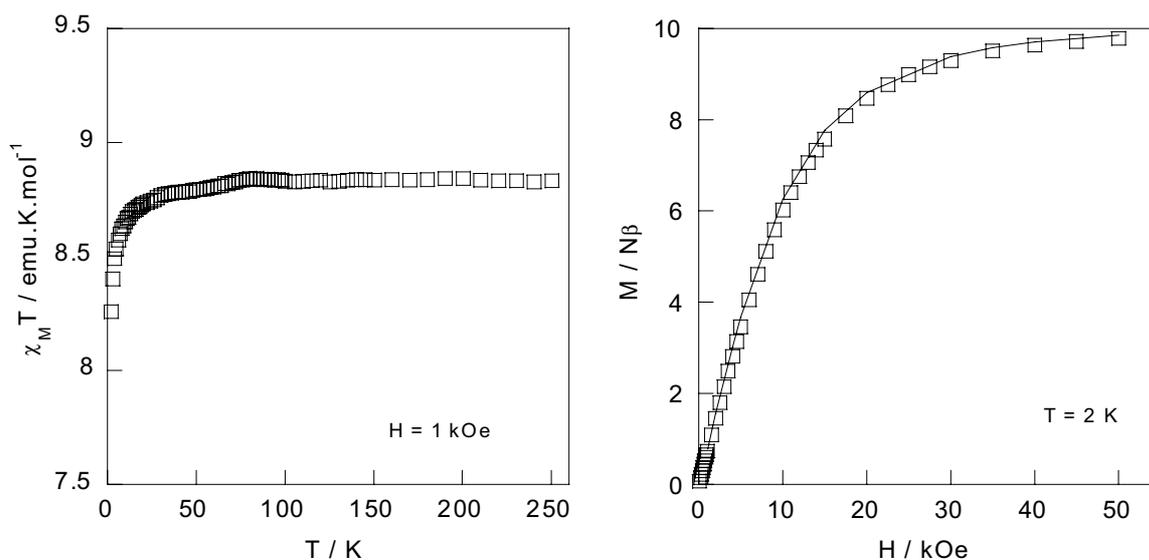


Figure 63 : courbes  $\chi_M T = f(T)$  sous un champ statique de 1 kOe et  $M = f(H)$  à  $T = 2 \text{ K}$  ( ) comparée à la loi de Brillouin (—) pour le composé  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

La valeur du produit  $\chi_M T$  à température ambiante est de  $8.74 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  ce qui est proche de la valeur attendue  $((\chi_M T)_{\text{th.}} = 8.75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  avec  $g = 2$ ) pour un système magnétique comportant deux ions manganèse haut-spin ( $S = 5/2$ ) non couplés. Lorsque la température diminue, le produit  $\chi_M T$  est constant, puis décroît légèrement à basse température indiquant la présence de faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments

magnétiques. D'autre part, la courbe de l'aimantation en fonction du champ enregistrée à 2 K est très légèrement en dessous de la loi de Brillouin correspondante et atteint une valeur de  $9.75 N\beta$  à 50 kOe.

La distance spatiale la plus courte entre deux ions manganèse dans la structure étant supérieure à 9 Å, les faibles couplages antiferromagnétiques entre les spins se propagent certainement au travers du pont diamagnétique NC-Mo(IV)-CN.

### 3.1.3. Etude des composés tridimensionnels



Les structures avec le molybdène ou le tungstène ayant été résolues, les propriétés magnétiques des deux composés ont été étudiées. Les résultats obtenus pour les deux systèmes sont similaires et nous donnons ici uniquement les courbes  $\chi_M T = f(T)$  sur la figure 64.

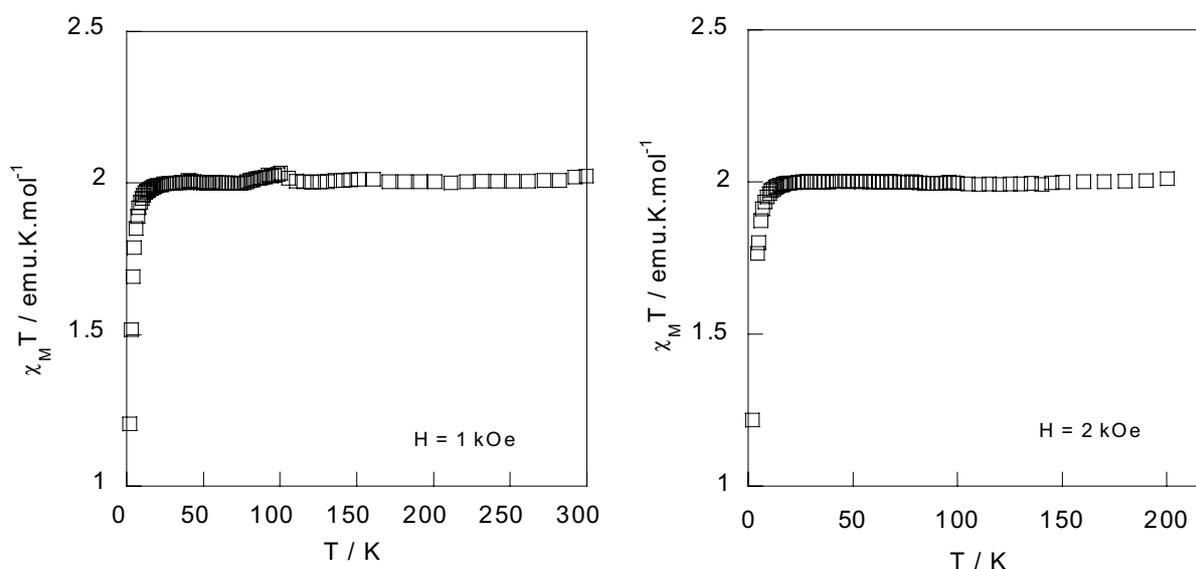


Figure 64 : courbes  $\chi_M T = f(T)$  sous un champ statique de 1 kOe pour le composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (à gauche) et de 2 kOe pour le composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (à droite).

La valeur du produit  $\chi_M T$  à haute température est d'environ  $2 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , ce qui est en accord avec la valeur attendue pour deux spins  $S = 1$  non couplés ( $(\chi_M T)_{\text{th.}} = 2 \text{ emu.K.}$

$\text{mol}^{-1}$  avec  $g = 2$ ). Lorsque la température diminue, comme pour les systèmes étudiés auparavant, nous observons une décroissance de la valeur du produit  $\chi_{\text{M}}T$ .

Pour ces systèmes contenant des ions nickel, ce comportement peut être attribué à deux phénomènes. Il est d'une part lié à la présence d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les moments magnétiques au travers du pont diamagnétique NC-M(IV)-CN, et d'autre part à l'éclatement en champ nul de l'état fondamental  $^3A_2$  en symétrie octaédrique pour chaque ion nickel. Ce deuxième effet, qui est propre aux spins entiers, est relativement faible (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ). Il est difficile d'estimer la contribution de chacun des deux effets dans la décroissance du produit  $\chi_{\text{M}}T$  à basse température.

### 3.1.4. Etude des composés du système $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$

Contrairement aux composés précédents pour lesquels toutes les mesures des propriétés magnétiques ont été réalisées sur des échantillons monocristallins, ici, les mesures ont été réalisées sur des poudres. Rappelons qu'une caractérisation complète des composés de cette famille par différentes techniques d'analyse structurale nous a permis de confirmer qu'ils possèdent tous des réseaux tridimensionnels similaires.

L'étude des propriétés magnétiques de l'ensemble des matériaux appartenant à cette famille a montré qu'ils possèdent tous un comportement semblable. Nous avons choisi de ne présenter que les résultats obtenus avec les composés au manganèse, qui nous ont servi de composés modèles au cours de ce travail, et au cuivre dont nous étudierons plus particulièrement les propriétés photomagnétiques au cours de ce chapitre. D'autre part, les propriétés magnétiques des phases au Fe, Co et Ni sont plus complexes à analyser car, en plus des interactions magnétiques, s'ajoutent des effets de couplage spin-orbite au premier ou au deuxième ordre dont il est difficile d'estimer les contributions.

La figure 65 montre les courbes  $\chi_{\text{M}}T = f(T)$  pour les composés  $\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , qui sont isostructuraux des composés au fer pour lesquels la structure cristalline a été résolue.

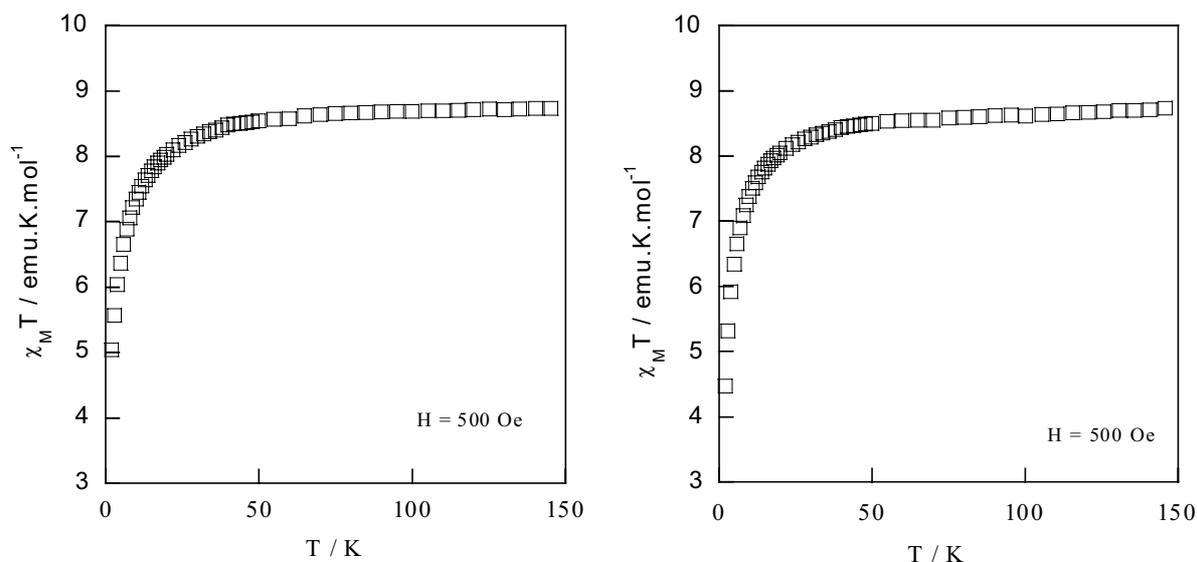


Figure 65 : courbes  $\chi_M T = f(T)$  sous un champ statique de 500 Oe pour les composés  $Mn_2[Mo(CN)_8] \cdot 9.5H_2O$  (à gauche) et  $Mn_2[W(CN)_8] \cdot 10H_2O$  (à droite).

La valeur du produit  $\chi_M T$  à température ambiante est en très bon accord dans les deux cas avec la valeur théorique de  $8.75 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  attendue pour un système de deux spins  $S = 5/2$  sans interaction. Au fur et à mesure que la température diminue, le produit  $\chi_M T$  reste constant puis décroît légèrement à basse température. Ce comportement magnétique, identique pour ces deux composés, mais également pour l'ensemble des composés appartenant à cette famille, est le signe de faibles interactions antiferromagnétiques entre les spins des métaux de transition 3d au travers du pont diamagnétique NC-M(IV)-CN.

La figure 66 montre les courbes d'évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température pour les deux composés  $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$  et  $Cu_2[W(CN)_8] \cdot 5H_2O$  qui sont les seuls à présenter une bande d'intervalence dans leurs spectre optique. Rappelons que le dérivé au Mo présente un diffractogramme très mal résolu alors que pour le dérivé au W, le diffractogramme a pu être indexé dans un système cristallin différent de celui des phases au Fe. Cependant l'étude structurale plus approfondie de ces deux composés a montré qu'ils possèdent des réseaux avec des architectures similaires.

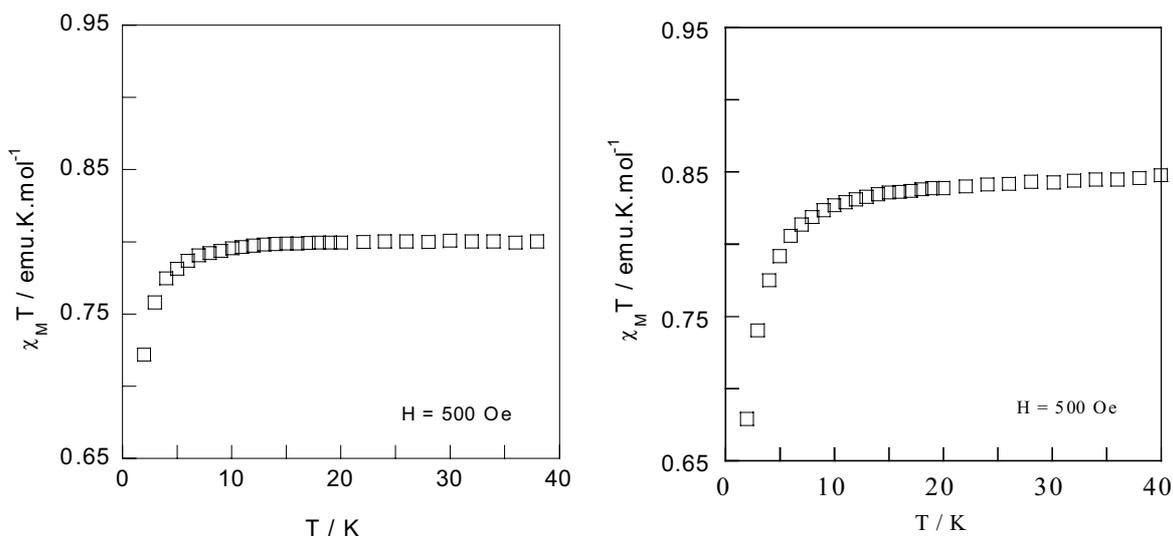


Figure 66 : courbes  $\chi_M T = f(T)$  sous un champ statique de 500 Oe pour les composés  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (à gauche) et  $\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (à droite).

L'analyse des propriétés magnétiques pour ces composés au cuivre montre que les interactions antiferromagnétiques faibles entre les centres métalliques porteurs des spins (ici les ions cuivre) sont légèrement plus fortes dans le composé  $\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  que dans le composé  $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.1.5. Conclusion

Cette étude des propriétés magnétiques de l'ensemble des composés synthétisés et présentés au chapitre précédent nous permet d'obtenir plusieurs informations sur les matériaux dérivés des octacyanométallates(IV) :

- i) L'ensemble des composés étudiés présente un comportement magnétique semblable, et ceci quelles que soient la dimensionnalité et l'architecture du système cristallin.
- ii) Il apparaît à basse température ( $T < 40$  K) des interactions antiferromagnétiques entre les spins portés par les éléments 3d des composés. Ces interactions se propagent au travers des unités diamagnétiques NC-M(IV)-CN ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ). Elles restent toutefois assez faibles ( $\theta_{\text{Curie-Weiss}}$  de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$  quel que soit le composé) car elles ne conduisent pas à l'apparition d'un ordre magnétique dans les matériaux, même pour les composés tridimensionnels.

## 3.2. Propriétés photomagnétiques des systèmes bimétalliques

Avant de présenter les différents résultats de cette étude nous tenons à rappeler que les seules expériences connues dans la littérature sur l'irradiation de systèmes bimétalliques dérivés des octacyanométallates ont été réalisées en solution sur la paire d'ions  $\text{Cu}^{2+}/\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8$  par Hennig & *al.*<sup>1</sup> en 1984.

### 3.2.1. Dispositif expérimental et principe de la mesure

Il s'agit ici d'exposer brièvement le montage expérimental qui a été utilisé pour l'ensemble des mesures réalisées au cours de cette étude ainsi que les limitations techniques liées au dispositif. Nous donnerons également le mode opératoire général de ces expériences.

#### a - Dispositif expérimental

Le principe des mesures expérimentales consiste à enregistrer les modifications éventuelles des propriétés magnétiques des matériaux avant et après une irradiation lumineuse à basse température en phase solide mais également de suivre l'évolution du signal au cours de l'excitation lumineuse.

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (cf. annexe 3) et l'irradiation du composé est réalisée à l'aide d'une source laser (Krypton,  $\text{Kr}^+$ ) qui permet d'accéder à certaines longueurs d'onde allant de 337 nm à 800 nm avec des puissances variables en sortie de source (cf. annexe 3).

La lumière est guidée de la source jusque dans la cavité du SQUID par une fibre optique afin de pouvoir irradier l'échantillon directement au cours des mesures magnétiques et ce quelle que soit la température. Le composé étudié est déposé sur un support échantillon recouvert d'un film adhésif double face, sous la forme d'une couche la plus fine possible pour éviter les effets d'inhomogénéité de surface liée à l'irradiation lumineuse.

La figure 67 montre une photo de ce montage expérimental mis au point récemment au laboratoire.

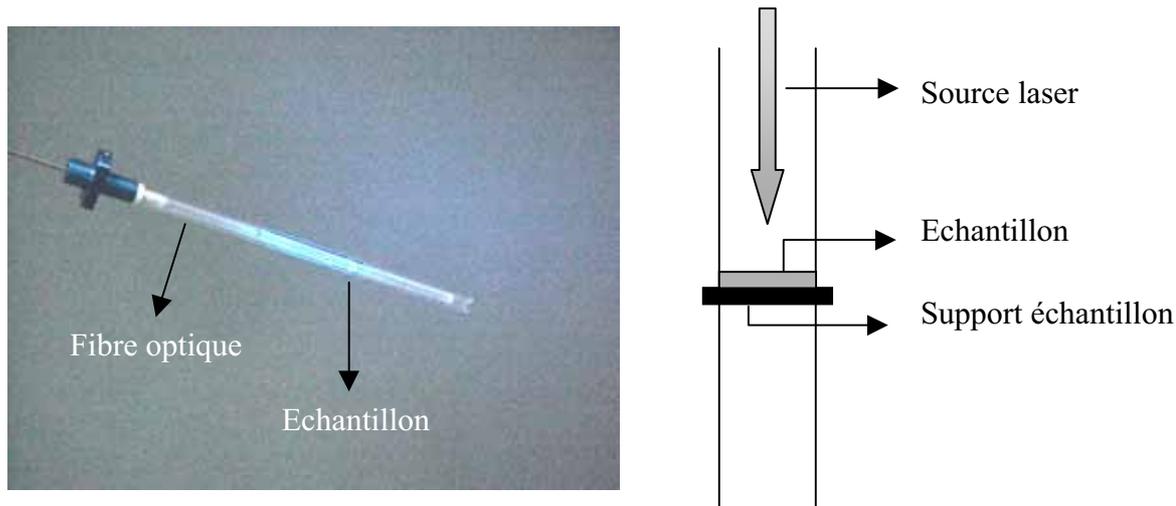


Figure 67 : photo et schéma du montage expérimental utilisé pour les expériences couplant des mesures magnétiques et une irradiation lumineuse.

Ces mesures expérimentales nécessitent une mise au point délicate et longue. Tout d'abord, nous utilisons une quantité très faible de produit (*ca.* 0.3 mg) qui possède donc un signal paramagnétique assez faible. Or, le signal magnétique global est la somme d'une contribution paramagnétique positive provenant de l'échantillon et d'une contribution diamagnétique négative essentiellement liée au dispositif expérimental.

$$\chi_{\text{global}} = \chi_{\text{disp.exp.}} + \chi_{\text{échant.}}$$

$< 0$                        $> 0$

Il faut donc dans un premier temps calibrer le dispositif expérimental à vide afin d'obtenir sa contribution  $\chi_{\text{disp.exp.}}$  sur le signal global mesuré. Ces mesures nous ont montré que ce signal diamagnétique ne dépassait jamais plus de 10% du signal global enregistré à basse température ( $T < 50$  K). Cependant, la dépendance en température de  $\chi_{\text{disp.exp.}}$  n'est pas linéaire et augmente en valeur absolue lorsque la température augmente ce qui va limiter l'exploitation des courbes magnétiques à haute température. La figure 68 montre un exemple de courbes du signal brut provenant du dispositif expérimental, en fonction du champ à 10 K, et en fonction de la température sous un champ de 5kOe.

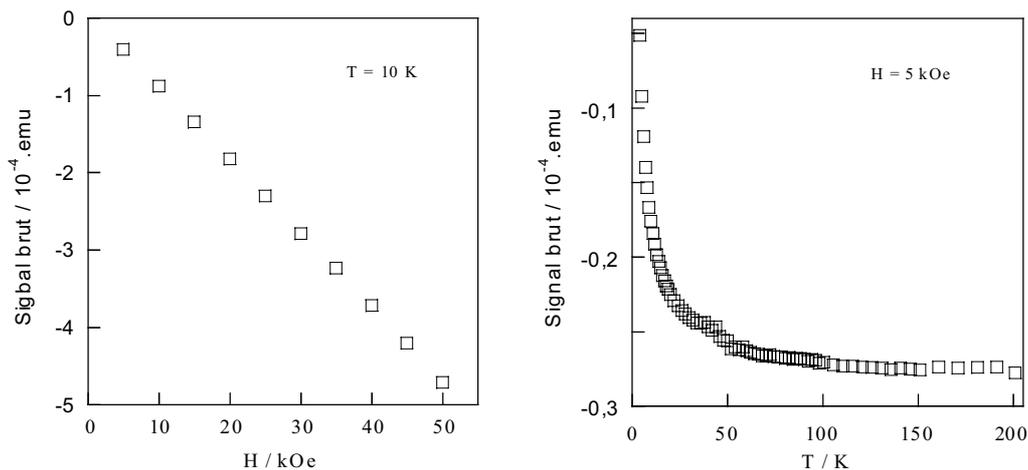


Figure 68 : courbes du signal brut du dispositif expérimental en fonction du champ à 10 K et en fonction de la température sous un champ de 5 kOe.

La soustraction de cette contribution au signal magnétique global entraîne de ce fait une source d'erreur potentielle sur le résultat final.

D'autre part, le fait de travailler sur une quantité très faible d'échantillon déposé sur un support adhésif ne nous permet pas d'utiliser l'échantillon irradié pour réaliser des expériences ultérieures complémentaires des mesures magnétiques.

Enfin, la source laser utilisée ne permet pas d'accéder à toutes les longueurs d'onde du domaine visible et les puissances accessibles pour chacune des longueurs d'onde ne sont pas équivalentes (cf. annexe 3). Ceci va nous limiter dans l'étude de l'analyse des comportements sous irradiation lumineuse selon la puissance et la longueur d'onde d'excitation.

### **b - Mode opératoire**

Après avoir calibré le dispositif expérimental, les mesures photomagnétiques s'effectuent avec le même mode opératoire.

La première étape consiste à mesurer les propriétés magnétiques de l'échantillon déposé sur le dispositif avant toute irradiation lumineuse. Ces mesures vont nous permettre par comparaison avec les mesures effectuées en gélule d'accéder à la masse de produit que nous avons déposé sur le porte-échantillon. Cette étape de l'expérience est également une source d'erreur potentielle sur le résultat final. Ensuite, le composé est irradié à basse température et nous suivons l'évolution du signal magnétique en fonction du temps, la température et le champ magnétique étant fixés au cours de l'expérience. Nous stoppons

l'excitation lumineuse après un temps d'irradiation choisi et nous mesurons les nouvelles propriétés magnétiques du composé irradié. Le composé est ensuite réchauffé jusqu'à température ambiante, puis nous mesurons de nouveau ses propriétés magnétiques à basse température afin d'observer la réversibilité des éventuelles propriétés photomagnétiques.

Cependant, nous n'avons pas pu caractériser de façon précise les différents composés après ce cycle thermique. En effet, les expériences d'irradiation sont assez longues, au minimum 36 heures, et il est souvent techniquement impossible d'effectuer plusieurs irradiation à la suite pour étudier complètement la réversibilité des phénomènes observés sous irradiation pour les différents composés. Nous n'aborderons donc pas cet aspect lors de la présentation des résultats expérimentaux mais uniquement au cours de la discussion générale.

### **3.2.2. Etude des composés bimétalliques à valence localisée**

Le spectre UV-Visible de ces composés est constitué de la somme des bandes d'absorption de chacune des entités en présence. Dans notre étude, ils sont de bons candidats pour l'obtention de nouveaux systèmes photomagnétiques selon la stratégie consistant à utiliser la propriété de photo-oxydation du centre métallique observée en solution pour les octacyanométallates(IV).

Avant d'étudier les matériaux bimétalliques obtenus au cours de ce travail, nous avons vérifié que cette propriété photochimique des précurseurs moléculaires  $M(CN)_8^{4-}$  ( $M = Mo, W$ ) est conservée à l'état solide.

#### **a - Etude des précurseurs $K_4[M^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$ ( $M = Mo, W$ )**

Nous avons vu au chapitre précédent que le comportement de ces précurseurs sous irradiation lumineuse dépendait fortement du domaine de longueur d'onde utilisée. Dans notre cas, la propriété de photo-oxydation du centre métallique  $M(IV)$  diamagnétique en  $M(V)$  paramagnétique possédant un spin  $S = \frac{1}{2}$  est la plus intéressante. Cette propriété s'observe d'après les données de la littérature pour des longueurs d'onde inférieures à 313 nm.

\* Conditions expérimentales

Les expériences d'irradiation des précurseurs à l'état solide ont été réalisées sur des cristaux obtenus par recristallisation en solution aqueuse. L'irradiation a été réalisée à 10 K avec une raie multiple à 337 et 356 nm et une puissance efficace d'environ 1 mW/cm<sup>2</sup>.

Les précurseurs octacyanométallates(IV) étant diamagnétiques, nous avons suivi l'évolution de l'aimantation au cours de l'irradiation à 10 K puis enregistré sa dépendance en fonction du champ après avoir stoppé l'excitation lumineuse et s'être assuré que l'état photo-induit est stable au cours du temps (sur une durée d'une heure).

\* Résultats

Les courbes expérimentales obtenues de l'aimantation en fonction du champ à T = 10 K avant et après irradiation ainsi que de l'évolution du signal en fonction du temps au cours de l'irradiation sont données sur la figure 69 pour le composé Mo(CN)<sub>8</sub><sup>4-</sup>.

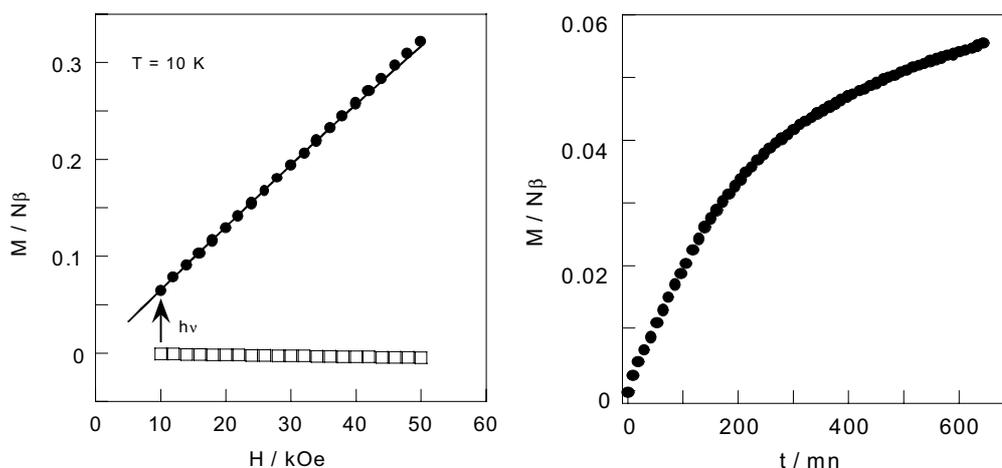


Figure 69 : courbes  $M = f(H)$  à 10 K pour le précurseur  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$  avant (○) et après (●) irradiation (courbe de gauche) avec la loi de Brillouin pour un spin  $S = 1/2$  (---).

Courbe  $M = f(t)$  à 10 K ( $t =$  temps d'irradiation) sous un champ magnétique constant de 10 kOe (courbe de droite).

Les courbes présentées ici pour le précurseur octacyanomolybdate montrent clairement une évolution des propriétés magnétiques du composé sous irradiation lumineuse dans les conditions expérimentales décrites plus haut. En revanche, la même expérience réalisée avec

le précurseur octacyanotungstate ne montre aucun changement du signal magnétique, même après un temps d'irradiation relativement long (environ 5 heures). Le comportement des deux précurseurs moléculaires n'est donc pas identique et seul le composé au molybdène présente un effet photomagnétique que nous allons analyser.

Avant irradiation, la courbe de l'aimantation en fonction du champ est très légèrement négative, ce qui est attendu pour un composé parfaitement diamagnétique. Sous irradiation lumineuse dans le domaine de l'UV, l'aimantation du composé, à 10 K, augmente continûment, devient positive et atteint progressivement une valeur de saturation. Lorsque l'excitation lumineuse est stoppée au bout de 10 heures, l'aimantation reste constante et sa dépendance en fonction du champ à 10 K est en très bon accord avec la loi de Brillouin correspondant à un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Ceci nous permet également d'estimer que le rendement de l'irradiation conduisant à la formation d'un spin  $S = \frac{1}{2}$  est de l'ordre de 98 %.

Après cette expérience d'irradiation, nous avons rapidement récupéré l'échantillon à 300 K, puis, en le conservant à l'abri de la lumière nous avons immédiatement enregistré son signal RPE à 10 K. Le spectre obtenu montre un seul pic quasiment isotrope centré à une valeur de  $g$  proche de 2, qui est donc en accord avec la formation d'un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Nous avons mesuré de nouveau le lendemain le signal RPE du composé irradié après l'avoir conservé à température ambiante et, bien que toujours paramagnétique, l'intensité du signal a fortement diminuée.

#### \* Interprétation

Les deux comportements observés en solution pour le précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$ , sous irradiation lumineuse à deux longueurs d'onde distinctes, sont la photo-oxydation en  $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$  et la photo-aquation qui correspond à un échange de ligand dans la sphère de coordination du métal.

Sous irradiation lumineuse à l'état solide, le passage d'un état diamagnétique à un état paramagnétique pour le composé  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  peut s'expliquer par une photo-oxydation du centre métallique Mo(IV) en Mo(V) portant un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Cette hypothèse s'appuie sur les résultats de la littérature qui reporte un tel comportement pour ce complexe par irradiation dans les bandes de transfert de charge. Cependant, les longueurs d'onde et la température de nos expériences d'irradiation à l'état solide sont différentes de celles mentionnées dans la littérature pour observer ce phénomène. D'autre part, lors des expériences en solution,

l'électron éjecté par le centre métallique est piégé par le solvant ou par une autre molécule présente dans le milieu liquide (par exemple le N<sub>2</sub>O). Or, à l'état solide et à basse température, le système est figé, les molécules de solvant ne peuvent pas se déplacer pour capter l'électron libéré.

Concernant l'utilisation d'une longueur d'onde légèrement différente de celles utilisées dans la littérature pour observer ce phénomène, il faut regarder un peu plus attentivement les résultats publiés. En effet, comme nous l'avons déjà fait remarquer dans le chapitre précédent, les conditions expérimentales sont tout à fait différentes suivant que les auteurs souhaitent observer la photo-oxydation ou la photo-aquation du précurseur octacyanomolybdate. Il semble ainsi peu probable que la limite de 313 nm séparant les deux comportements soit aussi nette. Nous pensons qu'il existe très certainement un domaine de longueur d'onde pour lequel les deux phénomènes sont en compétition. Certains auteurs ont ainsi mesuré dans leurs expériences de photo-oxydation des rendements quantiques de production d'électrons solvatés non nuls pour des longueurs d'onde de 365 nm.<sup>2</sup>

Pour que le mécanisme de photo-aquation ait lieu, il faut qu'une molécule d'eau puisse jouer le rôle de ligand pour remplacer un groupement cyanure dans la sphère de coordination du molybdène. De même, pour le mécanisme de photo-oxydation, il faut une molécule accepteur d'électron proche des ligands cyanure. Ainsi, dans un certain domaine de longueur d'onde (sans doute autour de 313 nm), il doit être possible de favoriser l'un ou l'autre des mécanismes photochimiques au delà des simples considérations de transitions électroniques (bandes de transfert de charge ou de champ de ligand). La figure 70 résume les lignes précédentes.

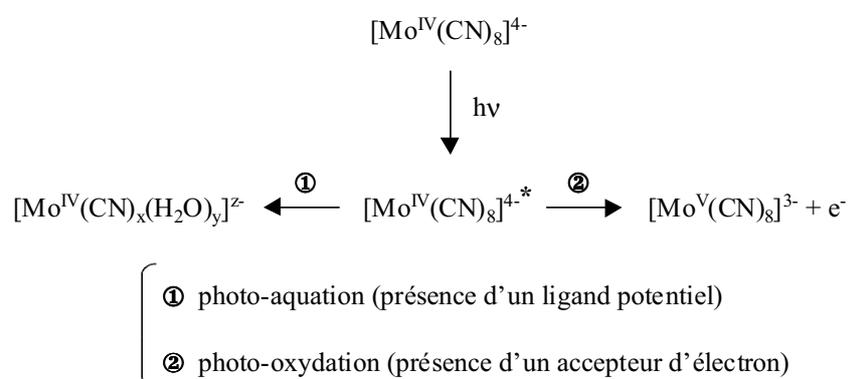


Figure 70 : schéma des comportements possibles sous irradiation lumineuse pour le précurseur octacyanomolybdate(IV).

Ainsi, à l'état solide, par irradiation à 337 et 356 nm à très basse température nous pensons que le mécanisme de photo-oxydation est sans doute favorisé par rapport à un échange de ligand qui nécessiterait un important réarrangement structural.

Plusieurs arguments viennent de plus appuyer, par défaut, cette interprétation d'une photo-oxydation du molybdène. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, lors des phénomènes de photo-aquation, l'échange de ligand dans la sphère de coordination du métal provoque un changement dans la force du champ de ligand et modifie le spectre d'absorption du composé. Les composés intermédiaires et finaux de ce phénomène sont colorés (rouge, bleu ou vert) or lors de nos expériences, lorsque nous récupérons l'échantillon, nous n'avons observé aucune modification notable de la couleur du matériau. Cette remarque tout à fait empirique ne constitue pas une preuve mais cela reste une observation importante qu'il ne faut pas négliger. Enfin, nous avons vu qu'une étude sur le phénomène de photo-aquation dans une solution d'ammoniaque a montré que les composés formés au cours des réactions sont tous diamagnétiques, ce qui n'est pas en accord avec la modification des propriétés magnétiques observée.

Toutes ces observations vont dans le sens d'une photo-oxydation du centre métallique comme mécanisme responsable du passage d'un état diamagnétique à un état paramagnétique ( $S = \frac{1}{2}$ ) par irradiation à l'état solide du précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$ . Il reste cependant une question en suspens : quel est l'accepteur de l'électron éjecté par le centre métallique?

Les seules molécules capables d'accepter un électron sont les molécules d'eau qui sont proches de la sphère de coordination du molybdène puisque celles-ci développent des liaisons hydrogène avec les atomes d'azote des groupements cyanure. Ainsi, lors de la photo-oxydation du centre métallique, l'électron éjecté est sans doute capté par une molécule d'eau qui est alors réduite. La figure 71 résume le mécanisme bilan envisagé lors de l'irradiation du précurseur à l'état solide.

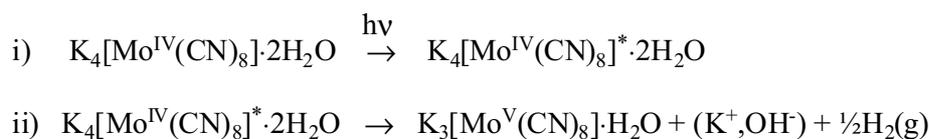


Figure 71 : mécanisme envisagé lors de la photo-oxydation du précurseur octacyanomolybdate par irradiation lumineuse à l'état solide.

A ce jour, nous n'avons pas de preuve expérimentale que ce sont bien les molécules d'eau qui jouent le rôle d'accepteurs d'électrons suivant ce mécanisme.

Pour répondre en partie à cette question, nous avons synthétisé le complexe  $(\text{Ac-pico})_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  (Ac-pico = acide 2-picolinique =  $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ) dont la structure cristalline a été résolue et qui ne contient aucune molécule de solvant. Les cristaux ont été obtenus suivant la méthode décrite dans la littérature<sup>3</sup> et nous avons réalisé une expérience d'irradiation dans les mêmes conditions que celles décrites pour le précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nous n'avons alors observé aucune modification des propriétés magnétiques de ce composé sous excitation lumineuse et les cristaux ne se sont absolument pas dégradés au cours de l'expérience.

Par l'analyse de ce résultat, nous pouvons affirmer que le comportement observé pour le précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  n'est pas uniquement lié au métal. La présence des molécules d'eau en tant que solvant accepteur d'électron est une condition nécessaire à la photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) sous irradiation lumineuse.

Il est difficile d'expliquer la différence de comportement observée entre le précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  et son homologue au tungstène. Il est possible que les niveaux électroniques impliqués dans le processus de photo-oxydation pour le molybdène ne favorisent pas ce mécanisme dans le cas du tungstène mais seule une étude très poussée pourrait nous permettre de comprendre cela.

#### \* Conclusion

Ces premiers résultats nous indiquent que la stratégie consistant à utiliser les précurseurs moléculaires octacyanométallates(IV) pour synthétiser des systèmes bimétalliques dans le but d'observer des effets photomagnétiques est justifiée. Tout au moins, le précurseur octacyanomolybdate semble un bon candidat pour engendrer de telles modifications des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse contrairement à son homologue au tungstène.

Le comportement observé et le mécanisme impliqué ne sont pas encore complètement élucidés bien que le phénomène de photo-oxydation du centre métallique Mo(IV) en Mo(V) impliquant les molécules de solvant (dans notre cas de l'eau) nous semble le plus probable.

**b - Etude du composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$** 

Ce premier composé bimétallique va permettre de tester l'hypothèse selon laquelle la propriété photomagnétique intrinsèque observée pour l'entité  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  est conservée dans un édifice polymétallique.

**\* Conditions expérimentales**

Les expériences de photomagnétisme ont été réalisées sur monocristaux à basse température (10 K) sous un champ magnétique de 10 kOe par irradiation dans le domaine UV ( $\lambda = 337\text{-}356 \text{ nm}$ ,  $P = 1 \text{ mW/cm}^2$ ). Le mode opératoire utilisé est le même que pour les mesures de photomagnétisme décrites précédemment pour les précurseurs octacyanométallates.

**\* Résultats**

Nous avons caractérisé le composé par des mesures d'aimantation en fonction du champ à 10 K avant et après irradiation et par une mesure d'aimantation à 2 K après irradiation qui apporte des renseignements complémentaires. Ces courbes sont données sur la figure 72.

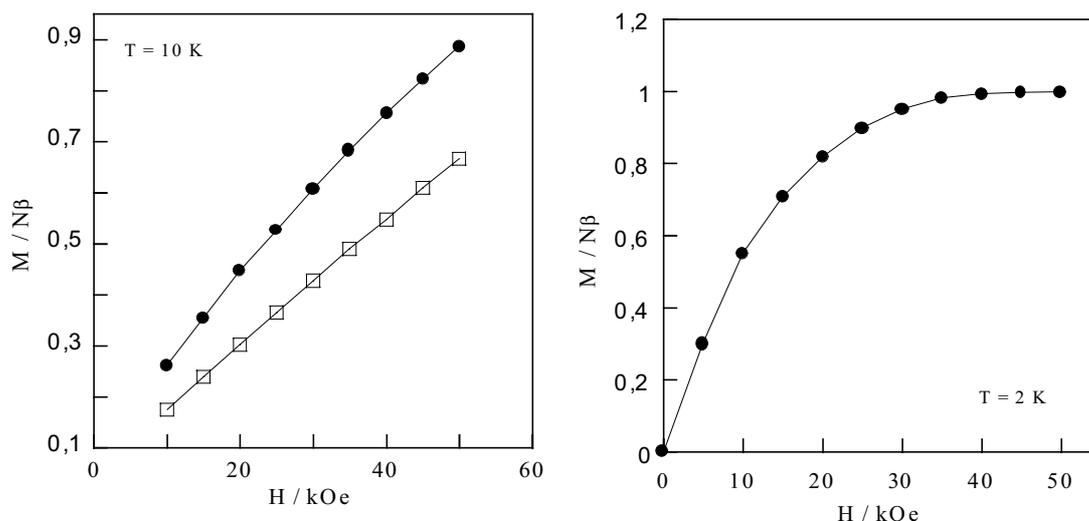


Figure 72 : courbes  $M = f(H)$  à 10 K (à gauche) avant (□) et après (●) irradiation et à 2 K (à droite) après irradiation du composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

Pour obtenir plus d'informations sur le système photo-induit, nous avons aussi enregistré la variation de la susceptibilité molaire en fonction de la température après irradiation. La quantité d'échantillon utilisée pour ces expériences étant très faible, l'incertitude sur les mesures expérimentales s'accroît avec la température. C'est pourquoi nous limitons la courbe de la figure 73 à des températures comprises entre 5 et 200 K.

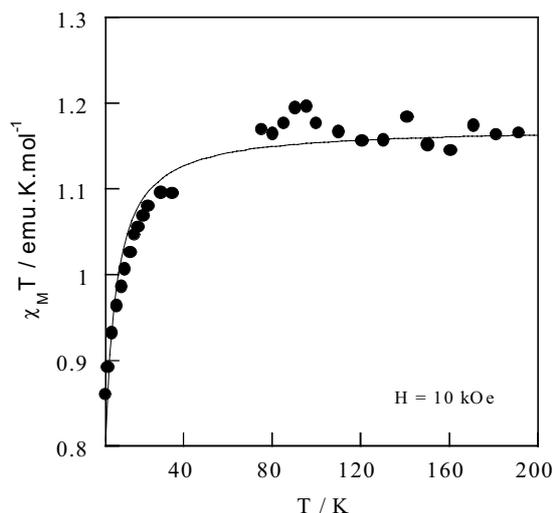


Figure 73 : courbes expérimentale (●) et calculée (—) du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température après irradiation pour le composé  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

\* *Remarque* : les points entre 40 et 75 K sur la courbe de la figure 73 ont volontairement été supprimés car ils sont entachés par la transition para-antiferromagnétique du dioxygène contenu malencontreusement dans la chambre du dispositif expérimental.

Avant irradiation, le composé ne présente aucune interaction entre les ions cuivre au travers de l'entité diamagnétique NC-Mo(IV)-CN. Sous irradiation dans l'UV à une température fixée à 10 K, l'aimantation du composé augmente rapidement puis atteint lentement une valeur de saturation qui reste stable après que l'excitation lumineuse soit stoppée. La courbe de l'aimantation en fonction du champ à 10 K après irradiation est au-dessus de la courbe avant irradiation ce qui nous indique que le système est devenu plus magnétique. De plus, l'aimantation à saturation à 2 K sous un champ de 50 kOe atteint une valeur d'environ  $1 N\beta$  et la courbe du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température augmente lorsque la température augmente pour atteindre une valeur moyenne de  $1.16 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à 70 K et reste constante pour des températures supérieures.

\* Interprétation

La modification du comportement magnétique de ce matériau sous irradiation lumineuse dans l'UV est sans doute liée à la photo-oxydation du centre métallique Mo(IV) diamagnétique en Mo(V) paramagnétique qui porte un spin  $S = \frac{1}{2}$ . Cette interprétation s'appuie sur les résultats obtenus pour le précurseur octacyanomolybdate et nous allons maintenant expliquer pourquoi et comment cela implique une modification des propriétés magnétiques du matériau.

La valeur du produit  $\chi_M T$  à haute température est en très bon accord avec la valeur attendue pour un système constitué de trois spins  $S = \frac{1}{2}$  non couplés ( $(\chi_M T)_{th.} = 1.125$  emu.K.mol<sup>-1</sup> avec  $g = 2$ ). La décroissance de la courbe à basse température est une indication de l'apparition d'interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques. En utilisant un hamiltonien du type  $\hat{H} = -J (\hat{S}_{Cu1} \hat{S}_{Mo} + \hat{S}_{Cu2} \hat{S}_{Mo})$ ,  $S$  étant un opérateur de spin pour chaque ion et  $J$  le paramètre d'interaction entre les spins voisins, l'expression théorique du produit  $\chi_M T$  pour une espèce trinuécléaire linéaire devient :

$$\chi_M T = \frac{N \times \beta^2 \times g^2}{4k} \frac{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 10 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right) + 2 \exp\left(\frac{3J}{2kT}\right)}$$

L'ajustement de la courbe expérimentale avec cette fonction théorique conduit à une valeur de  $J = -3.18$  cm<sup>-1</sup> et de  $g = 2.04$  (cf. figure 73). Le signe et la valeur de  $J$  confirment bien la présence d'interactions antiferromagnétiques faibles dans le matériau après irradiation. D'autre part la valeur à saturation de l'aimantation à 2 K de  $1 N\beta$  après irradiation appuie cette conclusion puisqu'elle correspond à la valeur attendue pour un système de trois spins  $S = \frac{1}{2}$  couplés à basse température conduisant à un état fondamental  $S_T = \frac{1}{2}$ .

De même que pour le précurseur dont nous avons discuté des propriétés magnétiques sous irradiation, la photo-oxydation du molybdène dans ce composé implique la réduction d'une molécule d'eau. Or, comme pour le précurseur, la structure cristalline de ce composé a mis en évidence la présence de contacts courts (inférieurs à 3 Å) entre des atomes d'oxygène des molécules d'eau et certains atomes d'azote de groupements cyanure non pontants. La présence de ces contacts, attribuables à la formation de liaisons hydrogène dans le matériau,

joue sans doute un rôle important dans le comportement du composé sous irradiation lumineuse qui peut se résumer suivant le schéma de la figure 74.

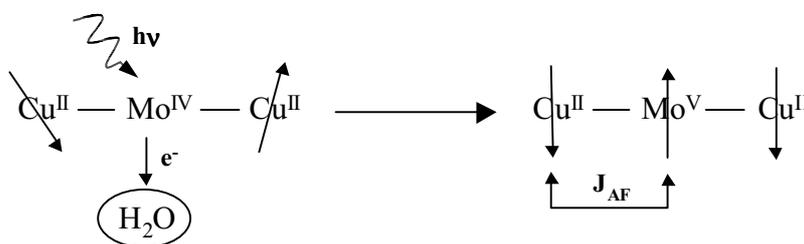


Figure 74 : schéma du comportement du composé  $[Cu(bpy)_2]_2[Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O \cdot CH_3OH$  sous irradiation lumineuse.

#### \* Conclusion

Pour les mêmes raisons que précédemment, essentiellement techniques, nous n'avons pas ici de preuves expérimentales venant confirmer ou infirmer notre interprétation du comportement de ce composé sous irradiation lumineuse. Cependant, l'analyse des propriétés magnétiques du composé irradié est en très bon accord avec l'hypothèse d'une photo-oxydation du molybdène qui s'appuie sur les résultats obtenus pour le précurseur octacyanomolybdate(IV).

La propriété intrinsèque du précurseur  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$  est donc conservée dans un édifice polymétallique et la formation d'un centre magnétique Mo(V) par irradiation permet de générer de nouvelles interactions magnétiques dans le composé.

#### c - Etude du composé $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$

Ce composé unidimensionnel  $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$  possède des caractéristiques cristallographiques proches de celles du composé trinucéaire  $[Cu(bpy)_2]_2[Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O \cdot CH_3OH$  car ils présentent tous deux des groupements cyanure pontants et non pontants, ces derniers développant des contacts courts avec certains atomes d'oxygène des molécules d'eau du réseau.

\* Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées sur des monocristaux, l'excitation lumineuse dans le domaine UV étant effectuée à basse température (10 K) sous un champ magnétique constant de 1000 Oe avec une puissance d'environ 1 mW/cm<sup>2</sup> selon le mode opératoire précédemment décrit.

\* Résultats

Nous avons suivi l'évolution de l'aimantation du composé sous irradiation lumineuse à 10 K et lorsque celle-ci atteint un état quasi photo-stationnaire nous avons coupé l'irradiation. Après s'être assuré que l'aimantation reste stable nous avons mesuré les propriétés magnétiques du composé irradié afin d'obtenir des informations sur les nouvelles interactions photo-générées dans le matériau.

Les résultats obtenus lors de cette étude (courbes  $\chi_M T = f(T)$  et  $M = f(H)$ ) sont données sur la figure 75.

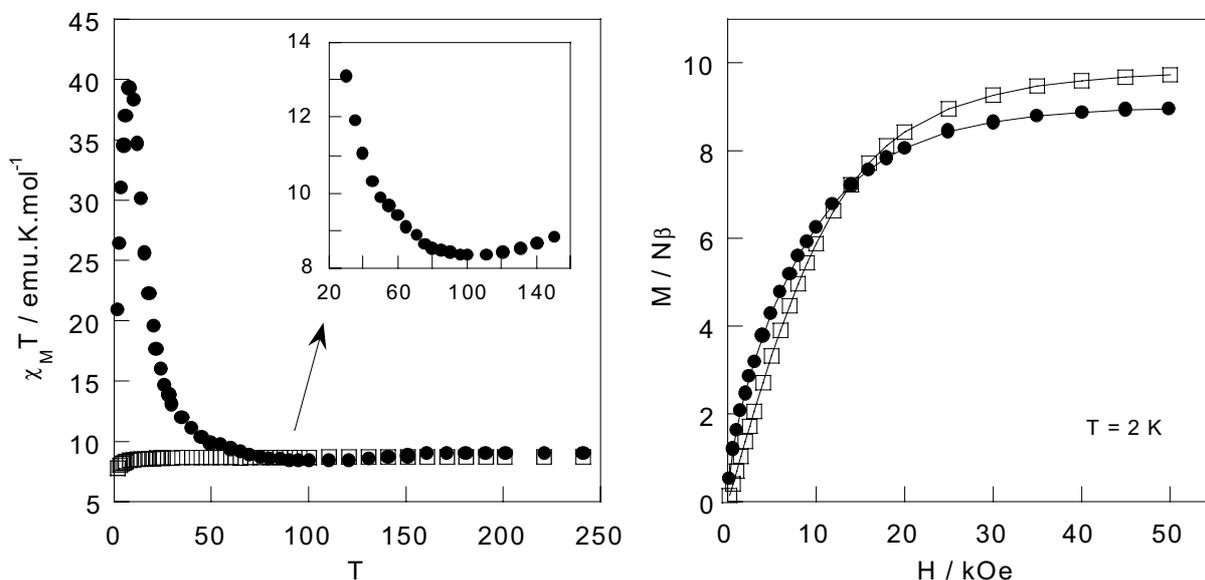


Figure 75 : courbes du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température avant ( ) et après (●) irradiation sous un champ de 1000 Oe (à gauche). Courbes de l'aimantation en fonction du champ à 2 K avant ( ) et après (●) irradiation (à droite).

Les propriétés magnétiques avant irradiation ont déjà été décrites, le composé ne présente que de très faibles interactions antiferromagnétiques entre les ions manganèse haut-spin au travers de l'unité diamagnétique NC-Mo(IV)-CN.

Après irradiation lumineuse, la courbe d'aimantation en fonction du champ à 2 K est au-dessus de la courbe initiale pour les faibles valeurs du champ magnétique puis atteint à saturation une valeur d'environ  $9 N\beta$  à 50 kOe. La courbe  $\chi_M T = f(T)$ , enregistrée en chauffant le matériau, croît rapidement à basse température lorsque la température augmente pour atteindre un maximum à  $T = 8$  K de  $39.3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ . La courbe chute ensuite rapidement lorsque la température croît, passe par un minimum aux alentours de  $T = 95$  K puis remonte lentement au fur et à mesure que la température augmente et se stabilise à une valeur proche de  $9 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  à 300 K.

#### \* Interprétation

L'interprétation de ce comportement sous irradiation lumineuse se comprend très bien si nous considérons à nouveau que l'excitation lumineuse provoque la photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) paramagnétique portant un spin  $S = \frac{1}{2}$ .

En effet, les propriétés magnétiques du composé  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  après irradiation correspondent à celles attendues pour une chaîne avec la présence d'un minimum caractéristique sur la courbe  $\chi_M T = f(T)$ .<sup>4</sup> Sur la courbe  $M = f(H)$  à 2 K, l'augmentation de l'aimantation pour de faibles valeurs du champ magnétique indique une augmentation de la longueur de corrélation entre les spins dans les chaînes.<sup>5</sup> La présence d'interactions antiferromagnétiques entre les ions manganèse haut-spin ( $S = 5/2$ ) et molybdène ( $S = \frac{1}{2}$ ) dans les chaînes est également en accord avec la valeur de l'aimantation à saturation aux alentours de  $9 N\beta$ . Enfin, la décroissance du produit  $\chi_M T$  à très basse température est sans doute liée à des interactions antiferromagnétiques entre les chaînes, la plus courte distance entre deux centres métalliques de deux chaînes distinctes étant de  $7.016 \text{ \AA}$  entre un site Mn2 et un site Mo1 suivant la direction  $c$ .

La modification des propriétés magnétiques de ce composé sous irradiation lumineuse peut se schématiser assez simplement comme le montre la figure 76.

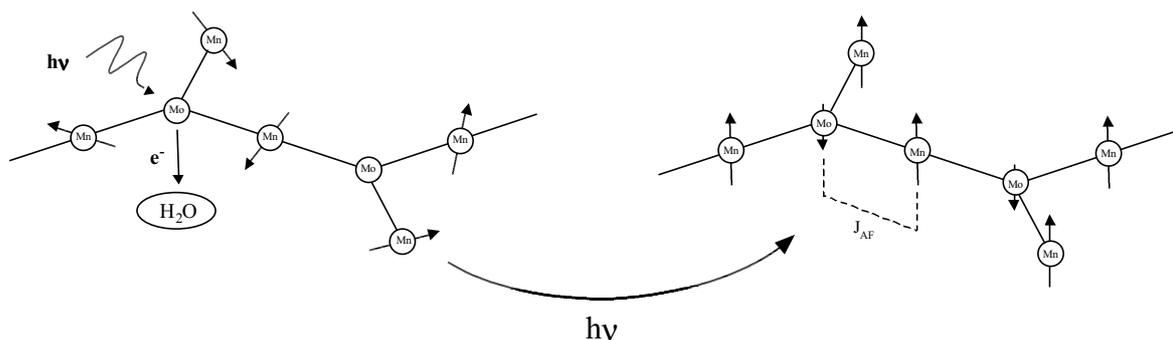


Figure 76 : schéma du comportement du composé  $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$  sous irradiation lumineuse dans l'UV.

La topologie de spin des chaînes photo-générées dans le matériau est assez complexe, elle correspond à une alternance de spins  $S = 5/2$  et  $S = 1/2$  avec sur chaque site du molybdène un "bras" portant un spin  $S = 5/2$ . Il n'existe pas à notre connaissance de modèle théorique pour cette topologie et il est ainsi impossible d'estimer la valeur du paramètre de l'interaction d'échange  $J_{AF}$  entre les moments magnétiques. Cependant, la position du minimum sur la courbe  $\chi_M T = f(T)$  nous laisse penser que ces interactions dans les chaînes sont relativement fortes pour un composé moléculaire ( $J$  de l'ordre d'une dizaine de  $cm^{-1}$ ).<sup>4,5</sup>

Nous mettons une nouvelle fois en avant, par analogie avec les résultats précédents, la photo-oxydation du molybdène, avec passage d'un état diamagnétique à un état paramagnétique, pour expliquer la modification des propriétés du composé. Au-delà de cette simple analogie, nous retrouvons dans la structure cristalline du composé des similitudes avec les composés précédents puisque certains atomes d'oxygènes présentent des contacts courts avec des atomes d'azote de groupements cyanure non pontants.

#### \* Conclusion

L'étude du comportement du composé  $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$  sous irradiation lumineuse dans l'UV a montré le passage d'un système paramagnétique à la formation de chaînes ferrimagnétiques. L'analyse des propriétés magnétiques et leur interprétation est en très bon accord avec l'hypothèse d'une photo-oxydation du molybdène dans le composé générant ainsi un spin  $S = 1/2$  qui interagit avec les ions manganèse.

### e - Etude du composé $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ce composé, d'après les résultats obtenus jusqu'à présent, semble également être un bon candidat pour observer une modification des propriétés magnétiques sous irradiation dans l'UV par photo-oxydation du molybdène. En effet, la structure indique la présence de distances courtes entre des atomes d'oxygène et d'azote de ligands cyanure non liants. D'autre part, l'architecture tridimensionnelle du réseau peut nous laisser penser que la photo-génération de spins dans le matériau pourrait engendrer l'apparition d'un ordre magnétique à basse température.

#### \* Conditions expérimentales

Les mesures expérimentales de photomagnétisme ont été réalisées sur des monocristaux dans des conditions identiques à celles décrites précédemment.

#### \* Résultat

Lorsque nous suivons l'évolution du signal magnétique sous irradiation lumineuse pour ce composé, nous observons une légère augmentation de l'aimantation à 10 K au cours du temps mais celle-ci semble difficilement atteindre une valeur de saturation même après un temps assez long d'irradiation (environ 15 heures). Lorsque l'excitation lumineuse est stoppée, le signal magnétique reste stable et nous mesurons alors les nouvelles propriétés magnétiques pour le composé.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ et d'évolution du produit  $\chi_M T$  en fonction de la température obtenues montre une faible augmentation du magnétisme du matériau mais nous n'observons pas de comportement particulier (présence de nouvelles interactions magnétiques) ni d'apparition d'ordre magnétique à basse température. La figure 77 montre les courbes  $\chi_M T = f(T)$  obtenues.

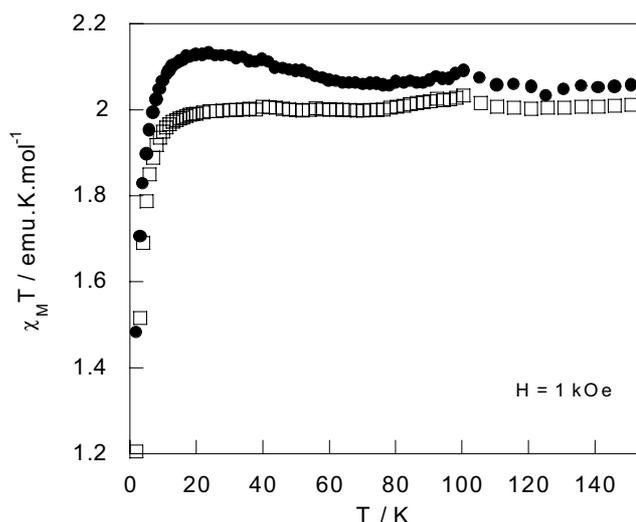


Figure 77 : courbes  $\chi_M T = f(T)$  avant (□) et après (●) irradiation dans l'UV du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

#### \* Interprétation

Il est assez difficile de tirer des conclusions sur le comportement magnétique du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  après irradiation lumineuse. En effet, la mesure des propriétés magnétiques indique une faible augmentation du signal magnétique mais il ne se dégage pas de comportement clair lorsque nous en mesurons les caractéristiques.

Nous pouvons cependant avancer le fait que cette modification de l'aimantation à basse température sous irradiation dans l'UV est sans doute liée à une photo-oxydation du Mo(IV) diamagnétique en Mo(V) paramagnétique qui génère une augmentation du magnétisme global du matériau. Contrairement aux cas précédents, l'apparition d'un spin sur le site du molybdène ne semble pas générer de nouvelles interactions magnétiques entre les centres métalliques.

Nous pouvons avancer une explication à cette observation. En effet, la structure cristalline du composé est ici tridimensionnelle avec un réseau certainement beaucoup plus rigide que pour les systèmes précédents. D'autre part, le nombre de contacts courts entre des atomes d'oxygène des molécules d'eau et d'atomes d'azote de groupements cyanure non pontants est assez faible. Ainsi, ces deux effets combinés peuvent limiter le rendement de la photo-oxydation du molybdène, mécanisme qui intrinsèquement entraîne la réduction d'une molécule d'eau et sans doute une distorsion géométrique autour des centres métalliques. Or dans les cas précédents, l'architecture des réseaux peut accepter de telles déformations qui

pour le composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  s'oppose à la rigidité structurale liée au caractère tridimensionnel du composé.

Ainsi, à la surface des cristaux, la photo-oxydation peut s'opérer car les contraintes du réseau se font moins sentir, ce qui engendre une légère augmentation du signal magnétique. En revanche, tous les centres métalliques molybdène dans le volume du matériau ne peuvent présenter un tel comportement photochimique.

#### \* Conclusion

L'étude du comportement magnétique du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2\text{H}_2\text{O}][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sous irradiation lumineuse montre une faible modification de ses propriétés. Il semble que le phénomène observé soit lié à une photo-oxydation des sites métalliques du molybdène à la surface du matériau.

Ce résultat décevant nous indique que l'utilisation du précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  pour obtenir des systèmes photomagnétiques et la présence de molécules d'eau développant des liaisons hydrogène avec certains groupements cyanure ne soient pas des conditions suffisantes pour observer un effet photomagnétique.

Nous reviendrons sur ces points un peu plus loin lorsque nous discuterons de façon plus générale des comportements observés dans ces matériaux ne présentant pas de bande d'intervallence dans leurs spectres optiques.

### **3.2.3. Etude des composés bimétalliques à valence délocalisée**

Contrairement aux composés étudiés jusqu'à présent, les matériaux décrits dans cette partie présentent dans leur spectre optique une bande d'absorption supplémentaire très intense qui caractérise une délocalisation électronique entre les centres métalliques. Nous avons vu au chapitre précédent que les seuls composés de notre travail qui possèdent une telle caractéristique sont les composés  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Selon la classification de Robin et Day, ils appartiennent à la classe II des composés à valence mixte pour lesquels la délocalisation électronique nécessite une certaine énergie qui peut être apportée soit thermiquement soit optiquement. L'énergie optique correspond à la position de la bande d'intervallence dans le spectre d'absorption et se situe à environ 520 nm

(soit  $19250 \text{ cm}^{-1}$ ) pour le composé au molybdène et à  $560 \text{ nm}$  (soit  $17850 \text{ cm}^{-1}$ ) pour le composé au tungstène.

L'étude photomagnétique de ces systèmes consiste donc à irradier à basse température les composés à une énergie correspondant à celle nécessaire au transfert d'électron d'un site métallique vers un autre puis à mesurer ensuite les propriétés magnétiques. Il est évident que l'énergie correspondant à la bande d'intervalle du spectre optique est l'énergie minimale requise et qu'une irradiation avec des longueurs d'onde plus énergétiques conduira au même processus.

### **a - Etude du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$**

Nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir de monocristaux pour ce composé, ce qui nous a obligé à mener nos expériences sur poudre contrairement aux exemples précédents.

#### **\* Conditions expérimentales**

Nous avons mené ici plusieurs types d'expérience d'irradiation avec différentes longueurs d'onde nous permettant de modifier la puissance du faisceau incident (cf. annexe 3). Nous avons ainsi irradié ce composé à  $530 \text{ nm}$  ( $P \approx 9 \text{ mW/cm}^2$ ) et  $413 \text{ nm}$  ( $P \approx 7 \text{ mW/cm}^2$ ) à basse température ( $T = 20 \text{ K}$ ), la bande d'intervalle se situant aux alentours de  $520 \text{ nm}$  dans la partie visible du spectre optique.

D'autre part, l'échantillon sous forme de poudre est broyé afin d'obtenir des grains de faible taille et relativement homogènes pour augmenter la surface de l'échantillon exposée au faisceau lumineux.

#### **\* Résultats**

Les résultats observés sont identiques dans tous les cas, et ceci quel que soit la longueur d'onde utilisée ( $413$  ou  $530 \text{ nm}$ ). Seul le temps d'irradiation est modifié car les puissances accessibles pour chacune des longueurs d'onde ne sont pas équivalentes (cf. annexe 3). Les courbes expérimentales que nous allons présenter ici ont été obtenues par irradiation à  $413 \text{ nm}$ . La figure 78 montre l'évolution du signal magnétique en fonction du

temps d'irradiation au cours d'une expérience de photomagnétisme pour le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

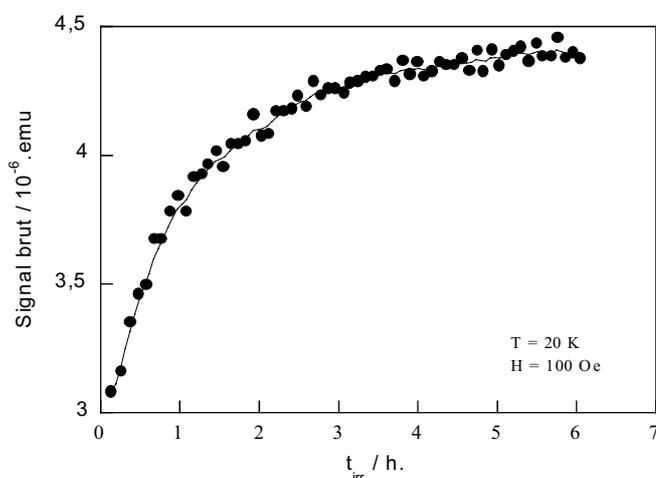


Figure 78 : courbe d'évolution du signal magnétique en fonction du temps d'irradiation ( $\lambda = 413 \text{ nm}$ ,  $P \approx 7 \text{ mW/cm}^2$ ,  $T = 20 \text{ K}$  et  $H = 100 \text{ Oe}$ ) du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Après avoir stoppé l'irradiation lumineuse et s'être assuré que le signal était stable dans le temps (sur une période d'environ une heure), nous avons mesuré les nouvelles propriétés magnétiques du composé. La figure 79 représente la FCM (Field Cooled Magnetisation) en fonction de la température avant et après irradiation à 413 nm.

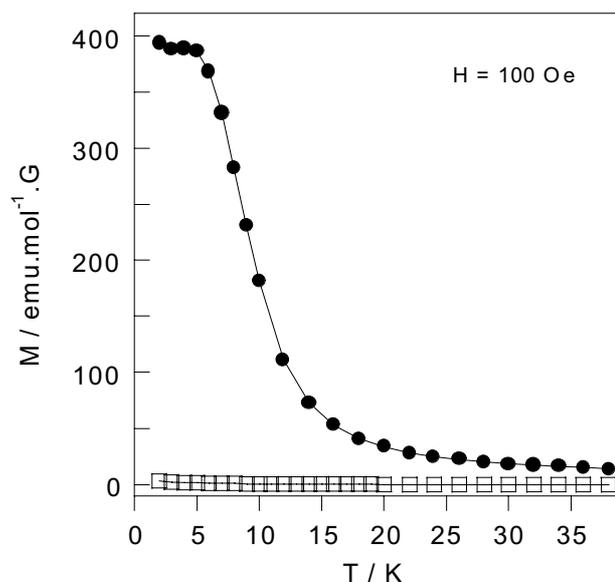


Figure 79 : courbes  $M = f(T)$  à  $H = 100 \text{ Oe}$  avant ( ) et après (● : FCM) irradiation à 413 nm ( $P \approx 7 \text{ mW/cm}^2$ ) pour le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Cette courbe d'aimantation en fonction de la température montre le passage d'un état paramagnétique à un état ordonné magnétiquement pour ce composé.

Un comportement similaire est obtenu par irradiation à 530 nm, les courbes de FCM, ZFCM (Zero-Field Cooled Magnetisation) et REM (REmanent Magnetisation) indiquant également l'apparition d'un ordre magnétique après irradiation.

En plus de ces mesures, nous avons enregistré une courbe  $M = f(H)$  à 10 K et une courbe d'hystérésis à 5 K après irradiation à 413 nm qui sont données sur la figure 80.

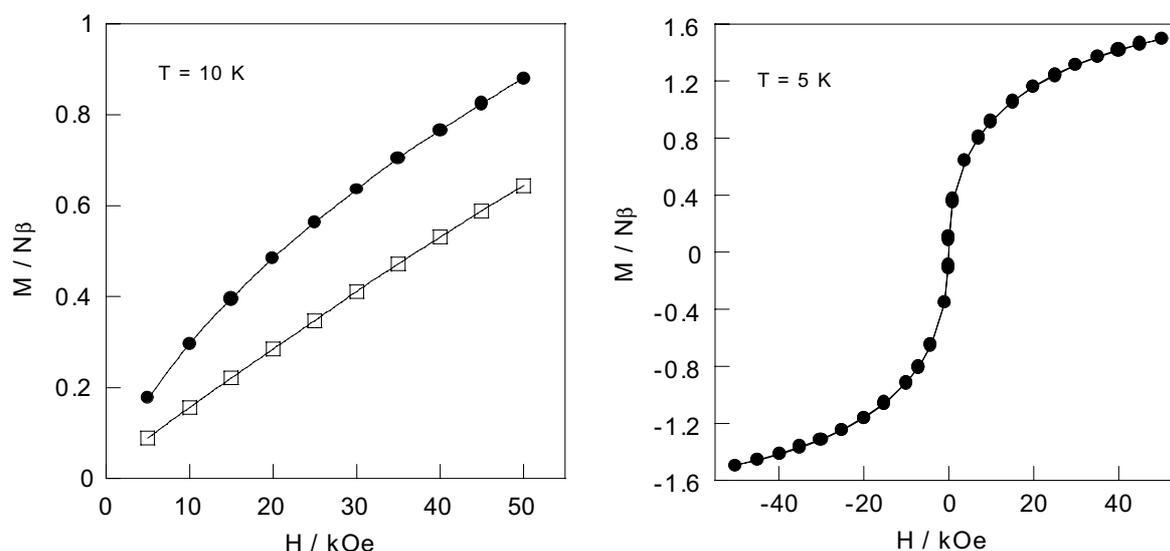


Figure 80 : courbes  $M = f(H)$  à 10 K avant (□) et après (●) irradiation à 413 nm ( $P \approx 7 \text{ mW/cm}^2$ ) et d'hystérésis à  $T = 5 \text{ K}$  après irradiation (●) pour le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

La courbe  $M = f(H)$  à 10 K indique que le composé après irradiation est devenu plus magnétique et la courbe d'hystérésis montre que le composé ne présente pas de champ coercitif dans sa phase ordonnée, il s'agit donc d'un aimant doux.

Nous avons également réalisé des mesures de susceptibilité alternative qui permettent d'obtenir de façon plus précise une estimation de la température de Curie du composé. La figure 81 montre les résultats obtenus.

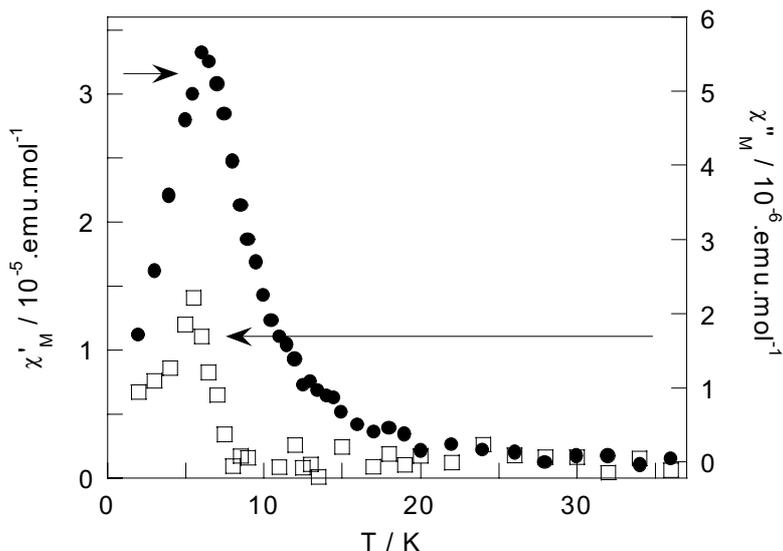


Figure 81 : courbes de susceptibilité alternative  $\chi' = f(T)$  (partie réelle) et  $\chi'' = f(T)$  (partie imaginaire) à une fréquence  $f = 100$  Hz sous un champ statique  $H = 100$  Oe pour le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  après irradiation à 413 nm ( $P \approx 7$  mW/cm<sup>2</sup>).

La partie réelle  $\chi'$  et la partie imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité alternative présentent deux maximums à 6 K et 5.5 K respectivement qui sont indépendants de la fréquence pour des valeurs comprises entre 10 et 1000 Hz. La valeur non nulle de  $\chi''$  confirme également des phénomènes de relaxation dans le composé après irradiation.

Enfin, après avoir réchauffé le composé jusqu'à température ambiante, nous avons mesuré de nouveau ses propriétés magnétiques à basse température. Il est apparu que le composé ne présente plus d'ordre magnétique et qu'il présente de nouveau un comportement de type paramagnétique. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion des propriétés photomagnétiques du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

#### \* Interprétation

L'interprétation de la modification importante des propriétés magnétiques de ce composé par irradiation lumineuse dans la bande d'intervallence située dans le domaine du visible fait appel à un transfert d'électron entre les centres métalliques. Un électron est ainsi transféré d'un site du molybdène sur un site du cuivre suivant le schéma donné sur la figure 82.

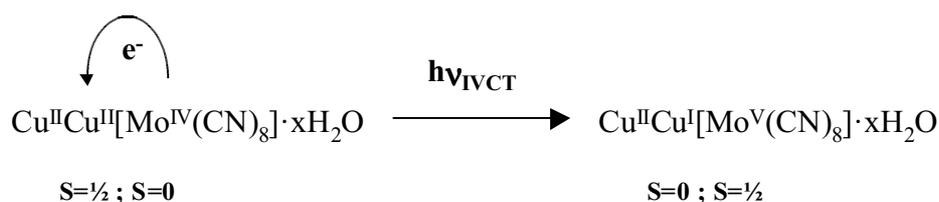


Figure 82 : transfert d'électron photo-induit par irradiation dans la bande d'intervallence du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

Dans son état initial, les propriétés magnétiques du composé proviennent des ions cuivre qui portent chacun un spin  $S = \frac{1}{2}$  qui n'interagissent quasiment pas au travers de l'unité diamagnétique NC-Mo(IV)-CN (cf. figure 66). Sous irradiation lumineuse un électron est transféré du molybdène vers un ion cuivre. Ceci amène la formation d'un Cu(I) de configuration électronique  $3d^{10}$  diamagnétique et d'un Mo(V) paramagnétique portant un spin  $S = \frac{1}{2}$  de configuration électronique  $4d^1$ . Ainsi, le transfert d'électron photo-induit ne génère pas de nouveaux centres magnétiques dans le matériau mais modifie la répartition des porteurs de spins dans le réseau. Pourquoi et comment cette nouvelle répartition des spins amène-t-elle l'apparition d'un ordre magnétique à basse température ?

Le transfert d'électron du molybdène vers un site du cuivre modifie les interactions magnétiques dans le matériau par l'apparition d'un spin  $S = \frac{1}{2}$  sur le molybdène. Ainsi, l'autre spin  $S = \frac{1}{2}$  porté par le deuxième site du cuivre va directement interagir au travers du pont cyanure avec ce spin photo-généré. La figure 83 représente ce mécanisme et la réorganisation des moments magnétiques que cela implique.

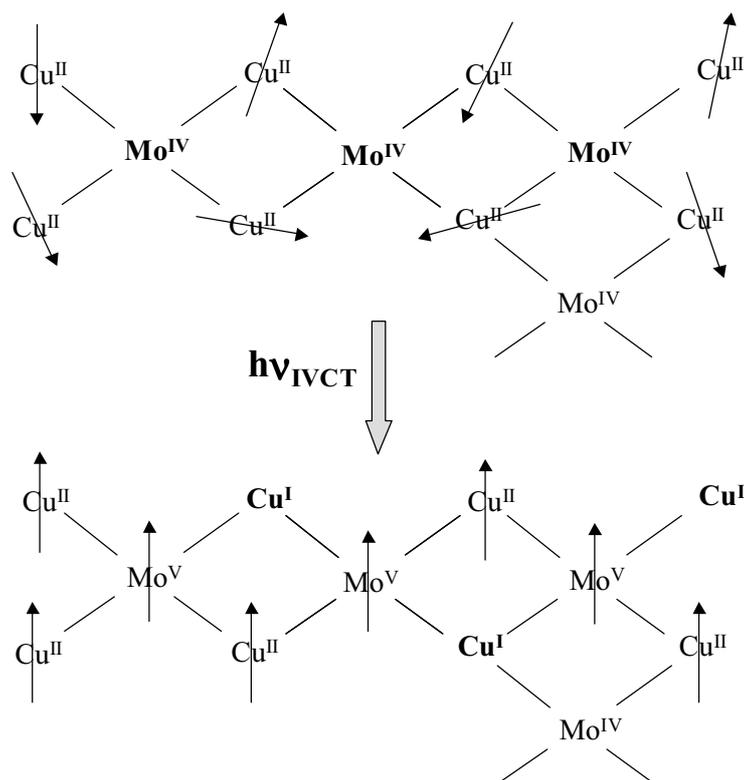


Figure 83 : schéma de la réorganisation des porteurs de spin dans le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  par irradiation dans la bande d'intervallence.

Le système après irradiation est donc constitué de deux spins  $S = \frac{1}{2}$  qui interagissent au travers du pont CN. Or, l'analyse des propriétés magnétiques montre l'apparition d'un ordre dans le matériau et une augmentation de l'aimantation à basse température. Cette augmentation du magnétisme est une indication claire de la nature ferromagnétique des interactions entre les spins portés par un ion  $\text{Cu}(\text{II})$  et par le  $\text{Mo}(\text{V})$ . Cependant, la présence de centres diamagnétiques ( $\text{Cu}(\text{I})$ ) dans la structure qui coupent la propagation des interactions magnétiques peut expliquer la température de Curie assez basse ( $T_c = 6 \text{ K}$ ) pour un ferroaimant.

D'autre part, l'indépendance en fonction de la fréquence des maximums des parties réelles et imaginaires de la susceptibilité alternative nous indique que les phénomènes de relaxation liés à l'apparition d'un ordre magnétique ne correspondent pas à des comportements de type frustration de spins ou verre de spins.

Le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  fait partie de la catégorie des composés à valence mixte de classe II d'après la classification de Robin et Day. Ceci implique que le

retour de l'électron du Cu(I) vers le Mo(V) ramenant le système dans son état initial peut être réalisé par le franchissement d'une barrière énergétique correspondant à une énergie d'activation  $E_A$  ou par une seconde transition optique. Le schéma général caractérisant ce type de comportement dans les composés de classe II est représenté sur la figure 84.

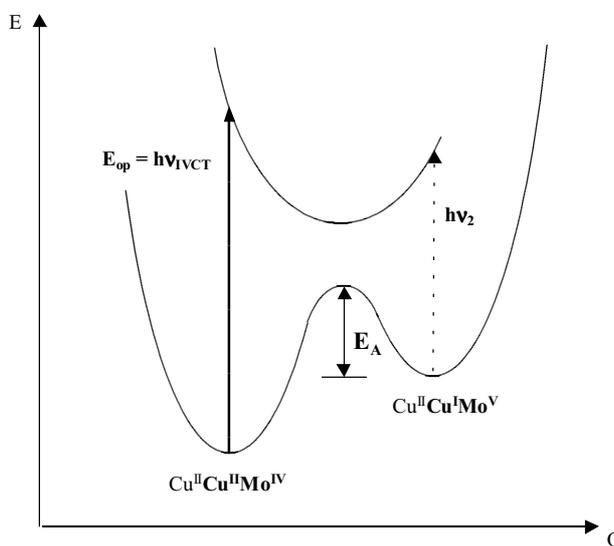


Figure 84 : schéma général des courbes d'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée de vibration interne correspondant au transfert d'électron dans le composé  $Cu^{II}_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$ .

L'étude de la relaxation thermique du transfert d'électron photo-induit constitue une étape nécessaire dans la caractérisation du système et des propriétés physiques du matériau. Or, comme nous l'avons déjà dit, l'irradiation lumineuse ne génère pas de moments magnétiques mais simplement un réarrangement des spins. Il est donc techniquement difficile d'étudier cette relaxation thermique par des mesures magnétiques, ce point sera discuté un peu plus loin.

#### \* Conclusion

L'irradiation du composé  $Cu^{II}_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$  dans la bande d'intervalle à basse température provoque un transfert d'électron du molybdène vers un ion cuivre. Ce transfert d'électron photo-induit modifie les propriétés magnétiques du matériau qui passe d'un état paramagnétique à un état ordonné avec une température de Curie estimée à  $T_c = 6$  K. Ces nouvelles interactions entre le Mo(V) et le Cu(II) qui portent tous deux un spin  $S = \frac{1}{2}$  sont ferromagnétiques et se propagent au travers des ponts cyanure.

### **b - Etude du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

L'étude des propriétés photomagnétiques pour ce composé a été réalisée sur poudre comme précédemment.

#### **\* Conditions expérimentales**

Les conditions générales sont les mêmes qu'auparavant puisque nous irradiions le composé dans la cavité du SQUID à basse température ( $T = 20 \text{ K}$ ) sous un champ magnétique constant avec différentes longueurs d'onde (530 et 413 nm) et nous suivons l'évolution du signal magnétique. D'autre part, l'échantillon sous forme de poudre est broyé comme pour le composé au molybdène.

#### **\* Résultats**

Dans toutes les expériences d'irradiation que nous avons menées sur ce composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , nous n'avons jamais observé de modification des propriétés magnétiques. L'aimantation reste constante même après un temps d'irradiation assez long (une dizaine d'heures) et les propriétés magnétiques sont inchangées sans aucune dégradation observable du composé.

#### **\* Interprétation**

L'interprétation de cette insensibilité du composé sous irradiation est délicate. En effet, l'excitation lumineuse apporte en théorie suffisamment d'énergie au système pour qu'un électron soit transféré du tungstène vers un ion cuivre. Il est donc probable que l'état photo-induit obtenu par irradiation lumineuse possède un temps de vie très court non détecté par des mesures magnétiques. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion générale sur les composés à bande d'intervalence.

### \* Conclusion

L'étude de ce composé présentant une bande d'intervallence n'a pas donné de résultat satisfaisant et il est difficile d'interpréter ces résultats. Toutefois, nous allons voir qu'une comparaison des comportements observés sous irradiation pour les composés  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  va nous permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

## 3.3. Discussion générale

Nous avons vu au cours de cette étude des propriétés photomagnétiques des composés dérivés des octacyanométallates que deux comportements distincts apparaissaient. La modification des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse dépend de la structure électronique des composés qui nécessite des longueurs d'onde différentes pour induire un changement des propriétés magnétiques.

Nous allons maintenant essayer de comprendre les raisons pour lesquelles nous observons ces différents comportements sous irradiation en essayant de les corrélérer aux structures cristallines des composés.

### 3.3.1. Discussion sur les composés bimétalliques à valence localisée

Dans un premier temps, nous allons discuter du comportement de l'ensemble de ces composés et des conclusions que nous pouvons tirer de ces expériences. Enfin nous envisagerons quelques perspectives pour développer ce travail et essayer de répondre aux questions encore existantes.

#### a - Discussion

Pour l'ensemble de ces composés, le comportement photomagnétique observé a été obtenu par irradiation dans le domaine UV ( $\lambda = 337\text{-}356\text{ nm}$ ) à très basse température ( $T = 10\text{ K}$ ) et à l'état solide. Nous avons dans un premier temps étudié les précurseurs  $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$  ( $\text{M} =$

Mo, W) et nous avons remarqué que seul le composé au molybdène présente une modification de ses propriétés magnétiques sous irradiation. Nous nous sommes donc orientés pour la suite sur l'étude des propriétés des composés dérivés du molybdène.

Ce comportement a été attribué à un mécanisme de photo-oxydation du centre métallique Mo(IV) en Mo(V) paramagnétique par analogie avec le comportement reporté en solution dans la littérature. Nous avons déjà discuté des arguments qui nous ont permis d'arriver à cette conclusion et nous avons ainsi proposé un mécanisme impliquant la réduction d'une molécule d'eau.

L'étude des systèmes bimétalliques synthétisés au cours de ce travail a montré que les composés  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  et  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  présentent un effet photomagnétique conduisant à l'apparition de nouvelles interactions magnétiques dans les matériaux contrairement au composé tridimensionnel  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

L'analyse des structures cristallines de ces trois composés montre une très forte similitude dans la construction des réseaux. En effet, bien qu'ils soient de dimensionnalités différentes, il apparaît dans les trois structures des groupements cyanure pontants qui lient les centres métalliques et d'autres non pontants qui développent pour certains des contacts courts avec des atomes d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation. Nous avons vu par l'étude du comportement du précurseur  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  que la présence de molécules d'eau accepteurs d'électron lors de l'irradiation est une condition nécessaire à l'observation d'un effet photomagnétique.

Cependant, l'étude de ces trois composés bimétalliques a montré que cette condition nécessaire de la proximité d'une molécule accepteur d'électron par rapport au centre métallique n'est pas suffisante. Ainsi, le composé tridimensionnel ne présente que de faibles modifications de ses propriétés magnétiques par irradiation lumineuse. Le faible effet observé étant lié sans doute à un effet de surface, il apparaît que l'architecture du réseau possède une influence sur le comportement du système sous irradiation. La photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) s'accompagnant de la réduction d'une molécule d'eau (accepteur d'électron) implique vraisemblablement une réorganisation structurale (angles et longueurs de liaisons) qui va s'opposer à la rigidité du réseau. Or, le caractère tridimensionnel du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ne permet sans doute pas ce réarrangement de la sphère de coordination du molybdène possible dans le cas des composés finis et unidimensionnels. La flexibilité de la structure pourrait donc jouer un rôle important dans l'observation d'un effet

photomagnétique pour les composés bimétalliques dérivés du précurseur octacyanomolybdate(IV).

L'ensemble des composés de notre travail contiennent des molécules d'eau comme solvant de cristallisation qui développent dans chacun des cas des liaisons hydrogène avec les groupements cyanure non pontants et servent d'accepteurs d'électron. Or, si la condition nécessaire à l'observation de la photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) est la présence de molécules capables d'accepter l'électron éjecté, la nature du solvant ne doit pas être primordiale. Par contre, sa capacité à accepter l'électron sera prédominante. Pour vérifier cela, nous avons étudié le comportement photomagnétique d'un composé de formule  $[Mn(bpy)(DMF)_2]_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2CH_3OH$  obtenu dans l'équipe du professeur Decurtins. La structure cristalline de ce composé a été résolue. Elle est constituée de chaînes se développant suivant une direction privilégiée. La sphère de coordination du molybdène se compose de quatre ligands cyanure pontant des ions manganèse et de quatre autres groupements non pontants. Deux d'entre eux développent d'ailleurs des contacts courts (inférieurs à 3 Å) avec des molécules de méthanol. La figure 85 donne une représentation schématique de l'enchaînement des centres métalliques au sein d'une chaîne.

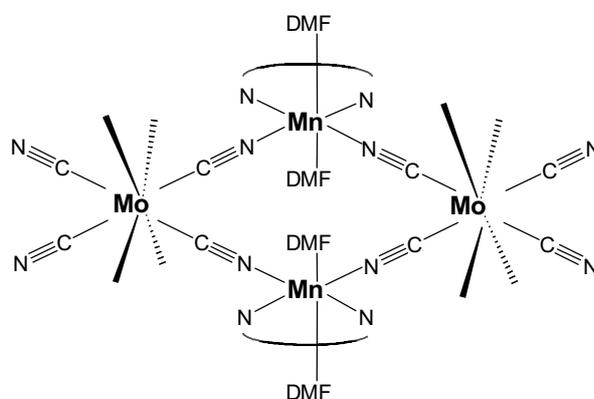


Figure 85 : schéma de l'enchaînement des centres métalliques au sein d'une chaîne dans le composé  $[Mn(bpy)(DMF)_2]_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2CH_3OH$ .

L'étude de ce composé sous irradiation lumineuse dans l'UV a montré le passage d'un état paramagnétique à la formation de chaînes ferrimagnétiques (minimum sur la courbe  $\chi_{MT} = f(T)$  comme pour le composé  $[Mn_2(L_1)_2(H_2O)][Mo(CN)_8] \cdot 5H_2O$ . Ce résultat préliminaire indique ainsi que d'autres molécules de solvant peuvent jouer le rôle d'accepteur d'électron lors de la photo-oxydation du molybdène. Toutefois, la présence de liaisons hydrogène qui

permettent un contact court entre le donneur et l'accepteur d'électron doit sans doute favoriser le mécanisme de photo-oxydation et le transfert d'électron.<sup>6</sup>

Nous n'avons pas au cours de ce travail étudié la réversibilité ou la fatigabilité de nos matériaux après un cycle thermique. En effet, les quelques expériences que nous avons menées ont montré que le réchauffement des composés jusqu'à température ambiante après irradiation lumineuse permet d'effacer la modification des propriétés magnétiques engendrée. Toutefois, ceci semble dépendre de la durée du cycle thermique ce qui rend difficile une conclusion sur la réversibilité réelle du mécanisme. Il se peut que des réactions secondaires thermiquement activées se produisent au cours du cycle thermique, le complexe  $\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8^{3-}$  étant beaucoup moins stable que le  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  et le  $\text{Mo}(\text{V})$  facilement réductible en  $\text{Mo}(\text{IV})$ .<sup>7</sup> Ainsi, le fait de mesurer par la suite un comportement magnétique macroscopique similaire à celui observé avant irradiation ne suffit pas pour conclure à un retour du système dans son état initial correspondant au  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$ .

Il est donc préférable de se focaliser dans un premier temps sur la compréhension du mécanisme intervenant lors de l'excitation lumineuse et d'étudier par la suite sa réversibilité potentielle.

Cette étude nous a également permis de mettre en évidence de nouvelles interactions magnétiques dans l'état photo-généré entre les moments magnétiques des centres métalliques. L'étude des propriétés magnétiques après irradiation a ainsi montré que les interactions entre le  $\text{Mo}(\text{V})$  et le  $\text{Mn}(\text{II})$  ou le  $\text{Cu}(\text{II})$  au travers un pont cyanure sont de nature antiferromagnétique.

### **b - Perspectives**

Le mécanisme de photo-oxydation du molybdène, déduit simplement par analogie avec les comportements observés en solution, semble le plus probable pour expliquer l'évolution des propriétés magnétiques des composés sous irradiation lumineuse dans l'UV à l'état solide. Cependant aucune preuve expérimentale directe ne vient confirmer cette conclusion. En effet, les mesures magnétiques reflètent le comportement macroscopique du matériau mais ne nous permettent pas d'accéder au mécanisme responsable de cet effet.

L'étude plus approfondie de ces comportements nécessite des techniques expérimentales qui permettent de sonder le matériau à l'échelle moléculaire ou/et d'analyser les produits liés à la réduction des molécules accepteurs d'électrons.

Dans notre cas, la réduction d'une molécule d'eau conduit à la formation d'anions OH<sup>-</sup> dans la structure. Cette espèce est facilement détectable par des mesures de pH-métrie suffisamment sensibles. Le problème provient essentiellement du fait que nous effectuons nos expériences d'irradiation à basse température pour nous affranchir entre autres de tout processus photochimique qui pourrait être thermiquement activé. Or, la dissolution du composé irradié à température ambiante pourrait conduire à des réactions secondaires non souhaitables. Il semble donc délicat de mettre en œuvre de telles expériences pour appuyer nos conclusions.

En revanche, nous avons observé que la nature des molécules de solvant ne semble pas jouer de rôle important, mais le caractère accepteur d'électron est primordial. Ainsi, l'utilisation de solvant organique comme le dichlorométhane lors de nos synthèses permettrait de suivre plus facilement les produits liés à la réduction. En effet, lorsqu'une molécule de dichlorométhane est réduite, elle forme un radical stable qui peut s'associer avec un autre radical pour former une molécule qui est facilement observable par des techniques spectroscopiques classiques (spectroscopie de masse par exemple). Ces perspectives nécessitent toutefois une mise au point de la chimie de ces espèces dans des solvants organiques et l'obtention de monocristaux pour obtenir des informations structurales indispensables à la compréhension des phénomènes observés.

Il ressort de cette étude qu'une meilleure compréhension du comportement photomagnétique de ces composés et du mécanisme impliqué lors du processus d'irradiation nécessite la mise au point de techniques expérimentales complémentaires couplées à une source lumineuse et la synthèse de nouveaux composés pour augmenter le nombre d'informations et de résultats exploitables.

### 3.3.2. Discussion sur les composés bimétalliques à valence délocalisée

De la même façon que pour les composés précédents, nous allons discuter ici des résultats obtenus de l'étude des propriétés photomagnétiques des composés  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (que nous noterons  $\text{Cu-W}(\text{CN})_8$  par la suite) et  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (noté  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$ ). Nous aborderons les différences de comportement observées sous irradiation lumineuse et les raisons envisageables pour expliquer ces phénomènes. Il sera également discuté de la nature des interactions magnétiques dans le composé  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$  après irradiation et enfin des perspectives de ce travail.

#### a - Discussion sur le transfert d'électron photo-induit

Au cours du chapitre 2, nous avons vu que l'étude structurale des composés  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$  et  $\text{Cu-W}(\text{CN})_8$  par des techniques d'analyse sondant les matériaux à différentes échelles a permis de conclure que leurs réseaux cristallins sont tout à fait similaires et proches de celui des composés  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) pour lesquels la structure cristalline a été résolue. La seule différence notable qui existe entre le composé  $\text{Cu-W}(\text{CN})_8$  et  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$  concerne la cristallinité des échantillons. En effet, les résultats des études par diffraction des rayons X sur poudre et par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) ont montré que le composé  $\text{Cu-W}(\text{CN})_8$  est très bien cristallisé avec une répétition du motif élémentaire sur une grande distance tandis que son homologue  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$  ne présente qu'un ordre à courte distance avec un réseau contenant un certain nombre de défauts. D'autre part, l'analyse de la sphère de coordination du cuivre dans les deux composés par absorption des rayons X (XANES et EXAFS) a montré que les sites des ions cuivre possèdent une géométrie octaédrique formée par quatre atomes d'azote des ponts cyanure dans le plan équatorial et par deux molécules d'eau assez désordonnées en position axiale.

Lors de l'irradiation à basse température et à l'état solide des composés  $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$  avec  $x = 7.5$ ,  $\text{W}$  avec  $x = 5$ ) dans leur bande d'intervallence, il se produit un transfert d'électron du métal  $\text{M}^{\text{IV}}$  vers un ion cuivre. Ceci conduit à un état métastable photo-induit de formule  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pour lequel un ion cuivre est diamagnétique ( $\text{Cu}(\text{I})$ ) tandis que le métal  $\text{M}^{\text{V}}$  est paramagnétique ( $S = 1/2$ ). Lors de l'étude de l'évolution des propriétés magnétiques de ces matériaux sous irradiation lumineuse, nous

avons observé que le composé  $\text{Cu-W}(\text{CN})_8$  ne présente pas d'effet photomagnétique alors que le composé  $\text{Cu-Mo}(\text{CN})_8$  montre le passage d'un état paramagnétique à un état ordonné avec une température de Curie de l'ordre de 6 K. Il y a donc une importante différence de comportement entre ces deux composés dans des conditions expérimentales d'excitation lumineuse identiques et nous allons essayer d'en comprendre l'origine.

Lors du transfert d'électron photo-induit par irradiation dans la bande d'intervalle, il y a formation d'ions  $\text{Cu(I)}$  dans la structure qui a priori ne peuvent pas s'accommoder d'une géométrie octaédrique (géométrie initiale pour les ions  $\text{Cu(II)}$ ). En effet, les complexes de  $\text{Cu(I)}$  décrits dans la littérature présentent des géométries tétraédrique, triangulaire plane, en forme de T ou encore linéaire mais jamais octaédrique.<sup>8</sup> Cette incompatibilité structurale entre les deux degrés d'oxydation du cuivre ( $\text{Cu(II)}$  et  $\text{Cu(I)}$ ) conduit sans doute à une réorganisation structurale importante de la sphère de coordination du métal  $3d^9$  mais également autour du molybdène ou du tungstène (distorsion angulaire) comme schématisé sur la figure 86.

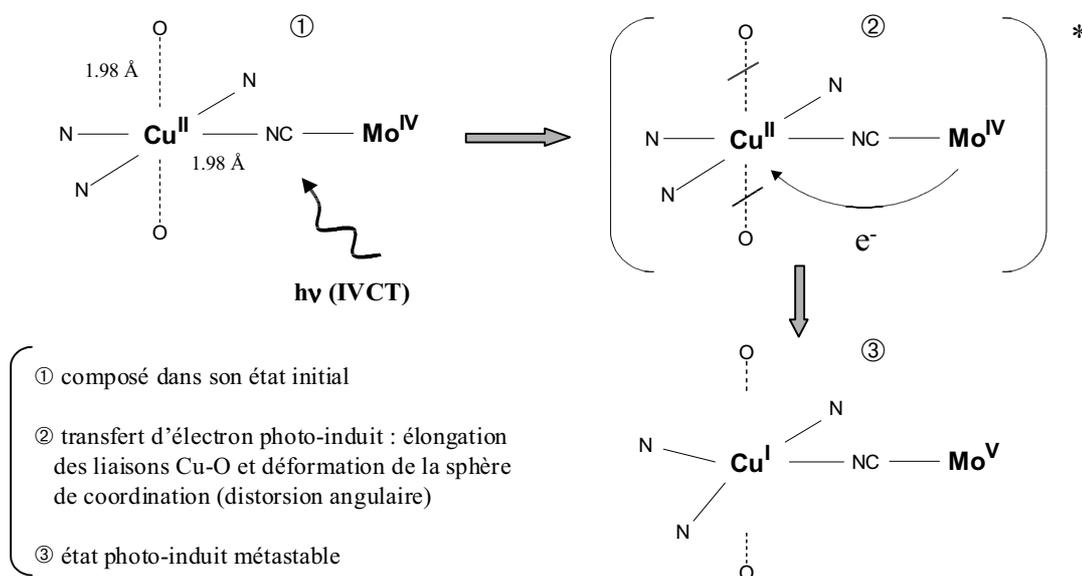


Figure 86 : schéma de la réorganisation structurale possible autour des centres métalliques lors du transfert d'électron photo-induit. Exemple avec  $M^V = \text{Mo}^{IV}$ .

Ainsi, seul un réseau suffisamment flexible pour accepter ces déformations permettrait d'observer une modification des propriétés magnétiques à basse température liées au transfert d'électron photo-induit entre les centres métalliques.

Or, la différence principale entre les deux composés  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , en dehors de la nature du métal (4d ou 5d), concerne la cristallinité des réseaux. Comme nous l'avons vu un peu plus haut, les études structurales ont montré que l'architecture tridimensionnelle du réseau du composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> contient des défauts (dont la nature reste à préciser) alors que le composé Cu-W(CN)<sub>8</sub> est très bien cristallisé. Ces composés étant tridimensionnels avec tous les ligands cyanure pontants, la rigidité de l'architecture 3D va cependant s'opposer à cette réorganisation structurale. Mais, dans le cas du composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub>, ces défauts confèrent très certainement une souplesse au réseau qui doit être à l'origine de la différence de comportement observé sous irradiation lumineuse conduisant à l'apparition d'un ordre magnétique.

Toutefois, cette flexibilité du réseau nécessaire pour accepter la déformation structurale engendré par le transfert d'électron est une condition d'observation d'un effet photomagnétique imposée par notre technique. En effet, la fenêtre temporelle des mesures magnétiques impose à l'état photo-généré de posséder une longue durée de vie qui est directement reliée à la réorganisation des sphères de coordination des centres métalliques.

\* *Remarque* : suivant la définition du photomagnétisme donnée au chapitre 1, nous ne pouvons pas ici affirmer que le composé Cu-W(CN)<sub>8</sub> ne rentre pas dans cette catégorie de matériaux du fait de la technique utilisée.

Nous pouvons ici faire une comparaison entre le comportement observé dans nos composés et celui connu pour les matériaux du système Co/Fe(CN)<sub>6</sub> présentés au chapitre 1. En effet, l'étude de ces composés a montré que la présence de défauts (lacunes) dans le réseau cristallin est une condition nécessaire pour observer un effet photomagnétique. Ces défauts donnent à la structure une flexibilité qui peut alors accepter une forte augmentation du volume de la sphère de coordination autour de l'ion cobalt lors du transfert d'électron. En effet, les expériences d'absorption des rayons X sous irradiation ont mis en évidence une variation des longueurs de liaisons Co-L (L = N ou O) de l'ordre de 0.18 Å. Ainsi, lorsque le matériau n'est composé que des paires Co<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup> photo-excitable dans un réseau parfaitement cristallisé, les auteurs n'ont pas obtenu de modification des propriétés magnétiques par irradiation lumineuse.

Nous proposons par analogie qu'une réorganisation structurale liée à la formation de Cu(I), impliquant des distorsions angulaires des sphères de coordination des centres

métalliques et un allongement des longueurs de liaisons Cu-O (qui ne participent cependant pas à l'architecture tridimensionnelle), impose au réseau cristallin de posséder une flexibilité nécessaire à l'observation d'un effet photomagnétique.

### **b - Réversibilité, relaxation et fatigabilité**

Le composé  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$  faisant partie des matériaux à valence mixte de classe II, le retour de l'électron d'un site du cuivre sur le site du molybdène, ramenant ainsi le composé dans son état initial, peut être obtenu i) soit par une seconde irradiation lumineuse à basse température avec une longueur d'onde différente de celle utilisée dans un premier temps, ii) soit par un cycle thermique permettant de franchir la barrière d'énergie potentielle existante (voir figure 84 page 143).

Nous avons ainsi mené quelques expériences sur la réversibilité de l'état photo-induit par chauffage du composé irradié jusqu'à température ambiante puis retour à basse température suivi d'une série de mesures magnétiques. Les résultats préliminaires ont montré que l'effet photomagnétique observé est bien réversible avec le retour à un état paramagnétique pour le composé  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$ . En revanche, il est apparu une certaine fatigabilité du matériau se traduisant après ce retour à un état paramagnétique par une légère décroissance du signal magnétique global. Il est encore difficile de dire si cette fatigabilité est intrinsèque au mécanisme du transfert d'électron, de par une réorganisation structurale importante autour des centres métalliques ou alors liée aux conditions d'irradiation de l'échantillon.

D'autre part, pour accéder aux paramètres thermodynamiques ( $E_A$ ,  $\beta$ ) liés au transfert d'électron dans le composé  $\text{Cu-Mo(CN)}_8$ , il est nécessaire de réaliser des études de relaxation de l'état photo-généré à différentes températures. Nous avons vu lors de l'analyse des propriétés photomagnétiques que le système est toujours constitué de deux spins  $S = \frac{1}{2}$  avant et après irradiation, seule la répartition des porteurs de spins est modifiée.

Des mesures préliminaires de relaxation thermique à 80 K après irradiation n'ont pas montré d'évolution au cours du temps des propriétés magnétiques photo-induites. Il semble donc que l'énergie thermique nécessaire au retour de l'électron du Cu(I) vers le Mo(V) soit supérieure à celle apportée à  $T = 80 \text{ K}$  ( $kT \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ ). Malheureusement, pour des températures supérieures, il devient délicat de différencier le système avant et après irradiation car les moments magnétiques dans la phase irradiée n'interagissent quasiment plus et d'autre part la sensibilité des mesures diminuent du fait de la faible quantité de composé

utilisé lors des expériences de photomagnétisme. Il est donc techniquement très difficile d'étudier par des mesures magnétiques classiques une évolution du signal qui serait le signe d'une relaxation du système irradié. Nous aborderons ce point dans les perspectives sur l'étude de ce composé.

### c - Nature de l'interaction magnétique dans l'état photo-généré

Nous avons vu par l'analyse des propriétés magnétiques du composé Cu-Mo(CN)<sub>8</sub> après irradiation que les interactions entre les moments magnétiques portés par les ions Cu(II) et les ions Mo(V) sont de nature ferromagnétique.

Il est peu fréquent en sciences moléculaires d'obtenir des systèmes bimétalliques qui présentent un ordre magnétique induit par des interactions ferromagnétiques entre les spins.<sup>10</sup> En effet, le ferromagnétisme résulte le plus souvent de l'orthogonalité des orbitales magnétiques naturelles de chacun des porteurs de spin ou d'autres mécanismes comme la polarisation de spin (ce mécanisme implique des orbitales doublement dégénérées). Dans notre cas, nous pouvons envisager deux hypothèses de travail pour comprendre l'origine de la nature des interactions magnétiques entre les ions Cu(II) et les ions Mo(V) :

- i) une orthogonalité ou un très faible recouvrement des orbitales magnétiques portées par ces deux centres métalliques.
- ii) un mécanisme plus complexe faisant intervenir des états d'énergie excités (états de transfert de charge par exemple) qui favoriserait l'alignement parallèle des spins dans la phase photo-induite.

Récemment dans la littérature, des résultats intéressants ont été obtenus sur des composés synthétisés à partir des précurseurs paramagnétiques  $[M^V(CN)_8]^{3-}$  (M = Mo, W) ou  $[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$ .<sup>11</sup> Certains d'entre eux présentent des interactions ferromagnétiques entre les spins des centres métalliques mais l'analyse des propriétés magnétiques de ces matériaux est encore mal comprise. Nous pouvons tout de même remarquer qu'un composé de formulation  $[Mn^{II}(H_2O)_2]_2[Nb^{IV}(CN)_8] \cdot 4H_2O$ , isostructural des phases tridimensionnelles au fer présentées au cours de ce manuscrit, présente des interactions ferromagnétiques entre les centres métalliques.<sup>12</sup> Or, le Nb(IV) possède une configuration électronique 4d<sup>1</sup> identique au Mo(V) et il n'y a pas de délocalisation électronique entre les ions manganèse et niobium. Ainsi,

l'origine du mécanisme de l'interaction d'échange entre les spins dans ce matériau nous permettrait de mieux comprendre les propriétés magnétiques photo-induites pour notre composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .

#### **d - Perspectives**

Au cours de cette étude, nous avons observé une importante modification des propriétés magnétiques du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , par irradiation dans sa bande d'intervallence, que nous avons attribué à un transfert d'électron photo-induit. Ceci conduit à la formation d'ions Cu(I) et Mo(V) dans le matériau entraînant l'apparition d'un ordre magnétique à basse température dans le matériau.

Cependant, la seule mesure des propriétés magnétiques après irradiation ne constitue pas une preuve expérimentale du transfert d'électron ni de la formation de Cu(I) et de Mo(V) dans la structure. Pour obtenir ces informations, nous envisageons d'étudier le transfert d'électron entre les centres métalliques par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) sous irradiation à basse température. Ainsi, en étudiant les seuils K du cuivre et du molybdène nous pourrions directement visualiser le changement de degré d'oxydation des métaux et les réarrangements structuraux des sphères de coordination. Cette technique a par ailleurs été utilisée avec succès sur la famille des composés du système  $\text{Co/Fe}(\text{CN})_6$  très récemment mais la mise au point et la réalisation de ces mesures expérimentales est longue et dépasse le cadre de cette thèse.

D'autre part, l'étude plus approfondie du mécanisme du transfert d'électron lié à l'irradiation lumineuse nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation complémentaires des mesures magnétiques utilisées jusqu'ici. Or, pour que l'excitation lumineuse reste efficace et que la surface d'échantillon irradiée soit maximale, nous devons utiliser une faible quantité de composé lors des expériences. Les techniques d'analyse spectroscopiques (Infra-Rouge, UV-Visible, RPE...) sont ainsi tout à fait appropriées mais se pose alors la question de la mise en forme du matériau. Pour essayer de résoudre ce problème technique, nous avons débuté une collaboration afin d'incorporer nos composés dans des films de Langmuir-Blodgett (cf. chapitre 4).

### 3.4. Conclusion du chapitre 3

L'ensemble de ce chapitre, consacré à l'étude des propriétés magnétiques et photomagnétiques des nouveaux composés dérivés des octacyanométallates obtenus, constitue la partie essentielle de cette thèse.

Le début de ce chapitre a concerné l'étude des propriétés magnétiques avant irradiation. Elle a permis de mettre en évidence un comportement magnétique identique pour l'ensemble des composés synthétisés au cours de ce travail. En effet, quelque soit la dimensionnalité du système, la nature des éléments 3d porteurs des moments magnétiques et du précurseur de départ (Mo ou W), les composés présentent de faibles interactions antiferromagnétiques entre les spins à basse température qui se propagent à travers les unités diamagnétiques NC-M(IV)-CN.

Ensuite, nous avons présenté l'évolution des propriétés magnétiques sous irradiation lumineuse des différents composés. Nous avons ainsi mis en évidence deux comportements distincts correspondants à deux stratégies différentes évoquées au cours du chapitre 2 (cf. page 65).

L'étude des composés ne présentant pas de bande d'intervalle a montré une modification de leurs propriétés magnétiques par excitation lumineuse dans l'UV. Par analogie avec le comportement du précurseur octacyanomolybdate, nous avons proposé un mécanisme de photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) au cours de l'irradiation. Plusieurs facteurs semblent jouer un rôle important dans l'existence de ce comportement : la présence de groupements cyanure non pontants, de molécules accepteurs d'électrons ou encore de liaisons hydrogène dans la structure. La flexibilité du réseau cristallin pourrait également être un facteur à prendre en compte dans l'observation d'un effet photomagnétique pour ces matériaux.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence d'une irradiation lumineuse dans la bande d'intervalle des composés  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Nos résultats ont montré l'absence de modifications des propriétés magnétiques sous irradiation pour le composé au tungstène. En revanche, le composé au molybdène présente le passage d'un état paramagnétique à un état ordonné avec une température de Curie d'environ

6 K par irradiation à 413 nm. Le transfert d'électron photo-induit entre les centres métalliques conduit à la formation de Mo(V) et de Cu(I) dans la structure. L'analyse du comportement magnétique après irradiation a mis en évidence la nature ferromagnétique des interactions entre le Cu(II) et le Mo(V) dont nous ne pouvons pas encore expliquer l'origine. La différence de comportements entre les deux composés est vraisemblablement liée à la flexibilité des réseaux cristallins qui dans le cas du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  possède des défauts, pouvant ainsi accepter les déformations des sphères de coordination autour des centres métalliques.

Finalement, nous avons pu valider au cours de ce chapitre les deux stratégies énoncées précédemment afin d'obtenir de nouveaux systèmes photomagnétiques, les deux comportements observés s'appuyant sur des mécanismes tout à fait différents.

Il reste cependant un certain nombre d'interrogations auxquelles nous devons répondre dans le futur pour compléter ce travail. Ainsi, le développement de techniques expérimentales, complémentaires des mesures magnétiques, couplées à une irradiation lumineuse apparaît essentiel. Il s'agit notamment de mettre en évidence les hypothèses évoquées lors des discussions sur les mécanismes impliqués lors de l'irradiation lumineuse et nous avons pour cela démarré plusieurs collaborations au cours de cette thèse.

- <sup>1</sup> H. Hennig, A ; Rehorek, D. Rehorek and Ph. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 86, 41
- <sup>2</sup> (a) M. Shirom and Y. Siderer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 57, 1013 ; (b) M. Shirom and Y. Siderer, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 58, 1250
- <sup>3</sup> S.S. Basson, J.G. Leipoldt and A.J. Van Wyk, *Acta. Cryst.*, **1980**, B36, 2025
- <sup>4</sup> O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.-P. Renard and J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 782
- <sup>5</sup> (a) H. Iwamura and N. Koga, *Pure & Appl. Chem.*, **1999**, 71, 231; (b) S. Karasawa, Y. Sano, T. Akita, N. Koga, T. Itoh, H. Iwamura, P. Rabu and M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10080; (c) Y. Sano, M. Tanaka, N. Koga, K. matsuda, H. Iwamura, P. Rabu and M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 8246; (d) N. Koga, Y. Ishimaru and H. Iwamura, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 755
- <sup>6</sup> (a) E. Prasad and K.R. Gopidas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3191 ; (b) A.J.M. Myles and N.R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 113, 177
- <sup>7</sup> (a) B. Sieklucka, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 186, 179 ; (b) B. Sieklucka, R. Dziembaj and S ; Witkowski, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 187, 5 ; (c) A. Samotus and J. Szklarzewicz, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 125, 63 ; (d) G.W. Gray and J.T. Spence, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2751
- <sup>8</sup> (a) G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, 5, 533, Pergamon Press ; (b) L.S. Kau, D.J. Spira-Solomon, J.E. Penner-Hahn, K.Q. Hodgson and E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6433
- <sup>9</sup> (a) K. Krylova, C.P. Kulatilleke, M.J. Heeg, C.A. Salhi, L.A. Ochrymowycz and D.B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4322 ; (b) B.C. Dunn, L.A. Ochrymowycz and D.B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3253 ; (c) B. Xie, T. Elder, L.J. Wilson and D.M. Stanbury, *Inorg. Chem*, **1999**, 38, 12 ; (d) M. ALbrecht, K. Hübler, S. Zalis and W. Kaim, *Inorg. Chem*, **2000**, 39, 4731 ; (e) C. He and S.J. Lippard, *Inorg. Chem*, **2000**, 39, 5225 ; (f) G. Kickelbick, U. Reinöhl, T.E. Ertel, A. Weber, H. Bertagnolli and K. Matyjaszewski, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6
- <sup>10</sup> (a) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 9213 ; (b) J.S. Miller, A.J. Epstein and W.M. Reiff, *Science*, **1988**, 240, 40 ; (c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, Wiley-VCH
- <sup>11</sup> (a) Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, A. Fujishima, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2952 ; (b) J. Larionova, M. Gross, M. Pilkington, H. Andres, H. Stoeckli-Evans, H.U. Güdel and S. Decurtins, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1605 ; (c) Z.J. Zhong, H. Seino, Y. Mizobe, M. Hidai, M. Verdaguer, S. Ohkoshi and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5095
- <sup>12</sup> M. Pilkington and S. Decurtins, *Chimia*, **2000**, 54, 593

# Chapitre 4

## Systèmes hybrides organique-inorganique

<b>4.1. Films de Langmuir-Blodgett et octacyanométallates</b>	162
4.1.1. Principe et préparation des films LB	162
4.1.2. Etude photomagnétique du composé $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	165
a - Conditions expérimentales	166
b - Résultats préliminaires	166
c - Interprétation et perspectives	167
4.1.3. Conclusion	168
<b>4.2. Conducteurs moléculaires et octacyanométallates</b>	169
4.2.1. Synthèse et caractérisation du composé $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	169
a - Synthèse	169
b - Caractérisations	170
4.2.2. Etude cristallographique	170
a - Description générale des structures cristallines	171
b - Analyse des motifs anioniques et cationiques	173
c - Analyse des interactions intrafeuillet	175
4.2.3. Propriétés physiques	177
a - Conductivité électrique	177
b - Propriétés magnétiques et RPE	178
4.2.4. Conclusion et perspectives	180
<b>4.3. Conclusion du chapitre 4</b>	181
Références bibliographiques	182



## **Chapitre 4**

### **Systèmes hybrides organique-inorganique**

Nous allons présenter au cours de ce chapitre les résultats préliminaires obtenus sur des systèmes hybrides organique-inorganique synthétisés grâce à des collaborations développées au cours de cette thèse.

La première partie est consacrée à l'étude de films de Langmuir-Blodgett au sein desquels nous avons souhaité incorporer le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dont les propriétés photomagnétiques ont été discutées au chapitre précédent. Il s'agit ici d'intercaler ce composé inorganique dans une matrice organique afin d'en étudier le comportement sous irradiation lumineuse par de nouvelles techniques de caractérisation, notamment spectroscopiques. Nous présenterons le principe général de la préparation de ces matériaux ainsi que les premiers résultats obtenus lors d'expériences de photomagnétisme.

La deuxième partie du chapitre concerne la synthèse de nouveaux composés du type sel-double à transfert de charge utilisant les octacyanométallates dans le but d'obtenir des matériaux polyfonctionnels. Nous avons ainsi synthétisé par électrocristallisation des composés dont le réseau cationique organique est constitué d'un conducteur électronique moléculaire (ici le tétrathiafulvalène = noté TTF) et le réseau anionique inorganique par le précurseur  $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8^{4-}$  possédant des propriétés photomagnétiques. La structure cristalline d'un complexe sera présentée ainsi que les premiers résultats des études des propriétés physiques de ce matériau.

## 4.1. Films de Langmuir-Blodgett et octacyanométallates

L'objectif de cette étude est la mise en forme de nos matériaux afin d'étudier les propriétés photomagnétiques présentées au chapitre 3 par d'autres techniques physiques et ainsi de mieux comprendre les phénomènes et les mécanismes mis en jeu. Les films de Langmuir-Blodgett (notés LB par la suite) répondent très bien à cette attente car nous pouvons choisir la nature chimique de la matrice organique et le support du film peut être adapté à la technique de caractérisation utilisée. D'autre part, ces films LB sont homogènes et de faible épaisseur ce qui est un avantage pour des études sous irradiation lumineuse par rapport aux poudres.

### 4.1.1. Principe et préparation des films LB

Un film de Langmuir-Blodgett est un système ayant un fort caractère bidimensionnel constitué d'un empilement de monocouches dont l'épaisseur est contrôlée et dont l'organisation au sein des couches peut être en partie maîtrisée.<sup>1</sup>

La première étape nécessaire à la réalisation d'un film LB est donc l'obtention d'un film monomoléculaire de Langmuir stable à une interface air-eau dans notre cas. Ce film de Langmuir est constitué de molécules amphiphiles qui s'orientent préférentiellement ; leur tête hydrophile étant dirigée vers la sous-phase aqueuse et leur groupe hydrophobe pointant vers la phase gazeuse. L'épandage de ces molécules dissoutes dans un solvant organique volatil (ici le chloroforme) sur la sous-phase aqueuse contenue dans une cuve en Téflon, permet d'obtenir après évaporation du solvant et compression des molécules amphiphiles, un film de Langmuir.

Pour incorporer le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans cette matrice organique, il faut en réaliser la synthèse dans des conditions très diluées afin de le maintenir en suspension dans la sous-phase aqueuse et éviter ainsi toute précipitation avant la formation du film LB. Pour cela, nous utilisons la même méthode de préparation que celle décrite pour les composés de la famille  $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}(\text{CN})_8$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) au chapitre 2 mais avec des concentrations de  $2 \cdot 10^{-4}$  M pour le sel cuivre  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  et de  $1 \cdot 10^{-4}$  M pour le précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . D'autre part, nous avons choisi des molécules organiques amphiphiles possédant une tête hydrophile

chargée positivement qui permettent par des interactions électrostatiques d'adsorber les molécules anioniques du précurseur  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  au film de Langmuir.

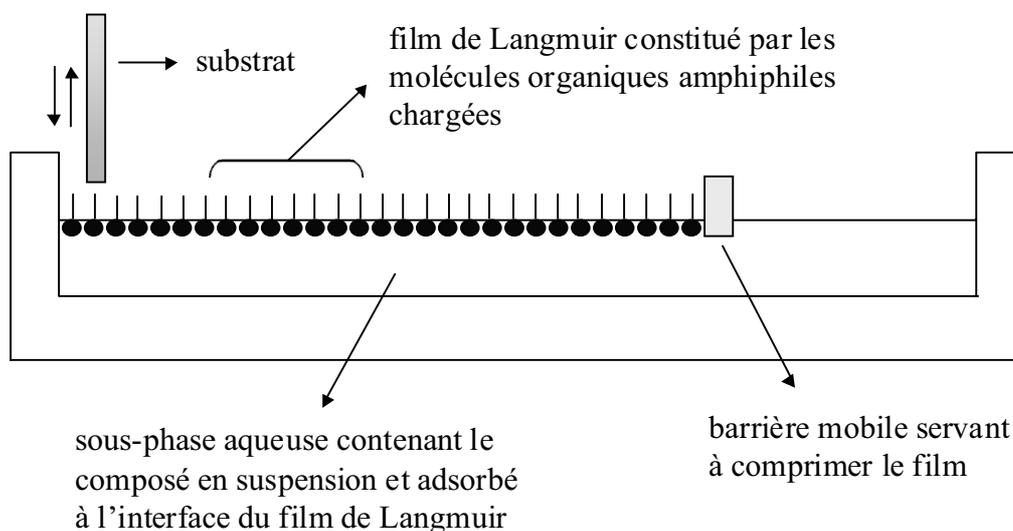


Figure 87 : schéma du montage utilisé pour incorporer le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans un film de Langmuir-Blodgett.

A ce stade, nous ne contrôlons pas la structure du composé inorganique qui se forme à l'interface du film de Langmuir et dans la sous-phase aqueuse ni sa composition chimique exacte. Cependant, pour simplifier, nous noterons  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  le composé intercalé bien que nous n'ayons pas accès à sa formulation précise, notamment au niveau des molécules d'eau. Dans le même temps, les molécules amphiphiles sont comprimées par la barrière mobile pour obtenir un film dense et stable.

L'étape suivante consiste à transférer le film de Langmuir sur un substrat solide, qui peut être de différente nature, en suivant la méthode développée par I. Langmuir et K.A. Blodgett. Elle consiste à faire monter et descendre le substrat solide dans un plan perpendiculaire à l'interface air-eau, tout en maintenant constante la pression sur le film par avancée de la barrière mobile. Chaque passage du substrat à travers le film de Langmuir permet de déposer une couche qui contient le composé inorganique ainsi intercalé dans la matrice organique.

Il existe plusieurs types de dépôt possible et nous avons opté pour un dépôt de type Y sur les deux faces du substrat. Le principe de la formation du film LB et de l'intercalation du composé inorganique dans la matrice organique sont données sur la figure 88.

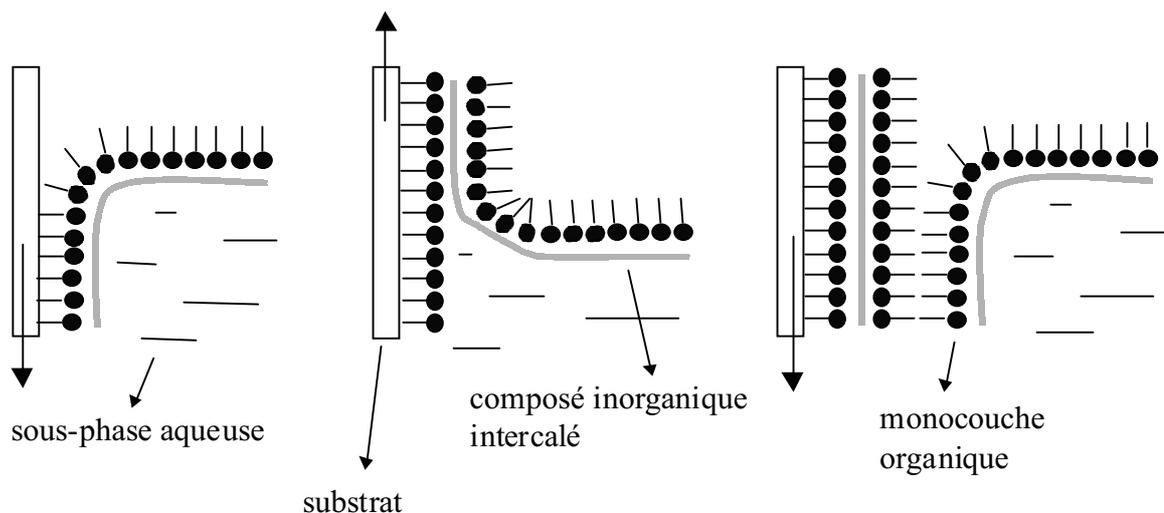


Figure 88 : principe de formation d'un film LB incorporant un composé inorganique.

Lors de la préparation du film de Langmuir-Blodgett, il y a un tout un ensemble de paramètres expérimentaux qu'il faut contrôler et ajuster pour optimiser le transfert du film monomoléculaire sur le substrat solide. Nous ne rentrerons pas dans ces détails techniques complexes qui nécessitent du savoir-faire et de l'expérience, tous les phénomènes mis en jeu n'étant pas encore élucidés.

En revanche, nous allons nous intéresser à la nature du substrat sur lequel nous déposons les monocouches incorporant le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ . En effet, le choix du matériau utilisé dépend essentiellement des techniques que nous souhaitons utiliser par la suite pour étudier le matériau intercalé dans le film LB. Le tableau 14 récapitule les différents types de substrats utilisables et les techniques associées.

Tableau 14 : nature du substrat solide à choisir en fonction de la technique d'analyse utilisée.

Nature du substrat	hydrophile (hl) hydrophobe (hb)	Techniques d'analyse
$\text{CaF}_2$	hl	Infra-Rouge (4000 - 900 $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CaF}_2$ / Acide Béhénique	hb	UV-Visible
$\text{ZnSe}$	hb	Infra-Rouge (4000 - 400 $\text{cm}^{-1}$ )

verre	hl	Rayons X
mylar	hl	Mesures magnétiques (SQUID)
quartz	hl	RPE., Optique Non Linéaire
ITO	hl	Mesures électrochimiques et spectroscopiques

Nous avons réalisé au cours de ce travail plusieurs films LB en utilisant différents substrats dans le but de caractériser le composé intercalé et pour effectuer des mesures préalables de photomagnétisme.

Les résultats obtenus montrent que le composé que nous avons intercalé possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que le composé synthétisé sous forme de poudre par une voie de synthèse classique. Le spectre UV-Visible montre la présence d'une bande d'intervalence dans le visible ( $\lambda \approx 520$  nm) et le spectre Infra-Rouge présente un pic de vibration  $\nu(\text{CN})$  à  $2165 \text{ cm}^{-1}$  comme attendu pour ce composé. La première étape de ce travail est donc satisfaisante puisqu'elle montre qu'il est possible d'incorporer nos matériaux dans ces matrices organiques sans modifier la chimie de ces espèces (formation des liaisons covalentes, apparition de la bande d'intervalence).

\* *Remarque* : le spectre Infra-Rouge ne présente pas de pic (ou très faiblement intense) aux fréquences de vibration attendues pour des molécules d'eau, indiquant une très faible quantité d' $\text{H}_2\text{O}$  dans le composé intercalé.

#### 4.1.2. Etude photomagnétique du composé



Nous avons, dans un premier temps, réalisé une étude des propriétés photomagnétiques du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  intercalé entre les couches organiques du film de Langmuir-Blodgett déposé sur un support en mylar. En effet, avant d'entreprendre des études spectroscopiques complémentaires des mesures magnétiques, nous devons vérifier que le composé présente le même comportement sous irradiation lumineuse que celui observé par des études sur poudre.

### **a - Conditions expérimentales**

Contrairement aux expériences présentées dans le chapitre précédent, nous n'avons pas utilisé de support échantillon pour déposer le film car celui-ci possède une rigidité suffisante pour être utilisé directement. A ceci près, le montage expérimental reste identique à la description faite au chapitre 3.

De la même façon que pour les expériences précédentes, le signal magnétique que nous mesurons avec le magnétomètre à SQUID correspond à un signal global provenant à la fois de l'échantillon et du film LB diamagnétique. Malheureusement, la quantité très faible de matière utilisée ne permet pas de mesurer les propriétés magnétiques du film LB seul afin de retrancher cette contribution au signal global pour remonter à la masse de composé intercalé dans le film. Ainsi, contrairement aux mesures présentées au chapitre 2, nous ne pourrions pas ici séparer les différentes contributions magnétiques et les résultats que nous allons présenter seront donc qualitatifs. Cependant, le film LB étant parfaitement diamagnétique, son signal est directement proportionnel au champ magnétique et constant en fonction de la température.

Nous avons irradié un film LB, constitué de 158 couches monomoléculaires, à 413 nm ( $P \approx 6 \text{ mW/cm}^2$ ) à une température fixe ( $T = 20 \text{ K}$ ) sous un champ magnétique constant de 10 kOe dans des conditions identiques aux expériences menées sur poudre.

### **b - Résultats préliminaires**

Avant irradiation, le composé intercalé dans le film LB présente un comportement paramagnétique, comme attendu. Sous irradiation lumineuse, nous observons une rapide augmentation de la valeur de l'aimantation qui tend ensuite lentement vers une valeur qui reste stable lorsque nous stoppons le faisceau lumineux. Nous avons ensuite enregistré la dépendance de l'aimantation en fonction de la température pour mesurer les nouvelles propriétés magnétiques du composé intercalé.

Les courbes de l'évolution de l'aimantation en fonction du temps d'irradiation et de l'aimantation en fonction de la température après irradiation sont données sur la figure 89.

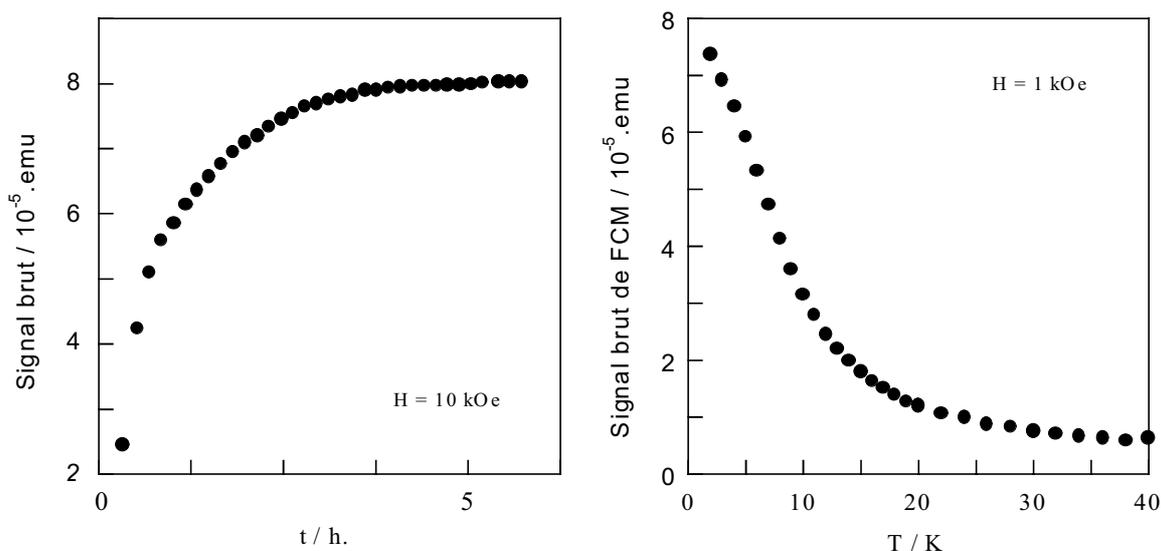


Figure 89 : courbes  $M = f(t_{irr})$  au cours de l'irradiation et  $M = f(T)$  après irradiation pour le composé  $Cu^{II}_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$  intercalé dans un film LB.

Nous chauffons ensuite le film LB jusqu'à température ambiante puis nous mesurons de nouveau ses propriétés magnétiques à basse température. Il apparaît que le composé présente un signal très faible, inférieur à celui mesuré avant toute irradiation.

### c - Interprétation et perspectives

Nous observons une importante modification des propriétés magnétiques du composé  $Cu^{II}_2[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 7.5H_2O$  intercalé dans le film LB avec notamment une augmentation de la valeur de l'aimantation à basse température sous irradiation.

La courbe brute de Field Cooled Magnetisation (FCM) en fonction de la température enregistrée après irradiation (mesurée avec un champ de 1 kOe pour obtenir un signal suffisamment intense), semble indiquer l'apparition d'un ordre magnétique dans le matériau. En effet, même si nous n'observons pas de saturation du signal comme pour les expériences sur poudre, la dérivée du signal ( $d(\text{emu}_{fcm})/dT$ ) en fonction de la température montre une rupture de pente aux alentours de 6 K. Cependant, par comparaison avec les résultats de l'étude photomagnétique sur poudre, la courbe obtenue avec le film LB présente une allure légèrement différente que celle obtenue précédemment avec notamment une augmentation moins abrupte du signal magnétique à basse température.

Ainsi, nous observons bien un effet photomagnétique pour le composé intercalé

similaire à celui déjà mesuré auparavant. Toutefois, la remarque précédente soulève la question suivante : cette légère différence de propriétés magnétiques après irradiation est-elle liée à morphologie du composé intercalé dans le film LB ?

En effet, lors de la formation du film de Langmuir-Blodgett, la taille des cristallites qui sont intercalées dans les couches est inférieure à celle des grains obtenus par précipitation en phase aqueuse du fait de la dilution des espèces dans la sous-phase aqueuse. Or, nous avons vu au chapitre précédent qu'une condition nécessaire à l'observation d'un effet photomagnétique pour ce composé est la flexibilité du réseau cristallin qui provient des défauts de structure. Il est évident que plus la taille des cristallites est grande plus le nombre de défauts va augmenter ce qui s'observe directement sur un diffractogramme des rayons X.

De ce fait, il est possible que l'intercalation du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans le film permette d'obtenir un matériau mieux ordonné et donc moins flexible ce qui a pour conséquence de limiter l'importance de l'effet d'une irradiation sur les propriétés magnétiques. Tout cela est en accord avec les observations sur le comportement photomagnétique du composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  très bien cristallisé.

Pour essayer de répondre à cette hypothèse de travail, nous envisageons de synthétiser un certain nombre de films LB avec ce composé et d'étudier les relations éventuelles entre la taille des cristallites formées et les propriétés photomagnétiques.

D'autre part, nous avons débuté une collaboration avec P. Poulin du CRPP pour synthétiser le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans une microémulsion obtenue à l'aide d'un mélange eau/tensioactif afin de contrôler la taille des cristallites. Les premiers résultats de ce travail sont déjà très encourageants car nous avons obtenu dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{heptane}$ , l'AOT étant le surfactant (AOT = sodium bis(2-éthylhexylsulfosuccinate)) des cristaux de l'ordre de quelques microns parfaitement homogènes. L'étape suivante consistera à étudier les propriétés photomagnétiques de ces cristaux pour avoir une idée de l'influence exacte des défauts sur les propriétés du matériau.

### 4.1.3. Conclusion

Les résultats nés de cette collaboration sont tout à fait satisfaisants car cela nous a permis d'intercaler le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans des films de Langmuir-Blodgett. Nous avons dans un premier temps vérifié que ce matériau hybride organique-

inorganique ainsi obtenu possède bien les mêmes propriétés photomagnétiques (aux différences près évoquées précédemment) que le composé en poudre. Nous allons maintenant pouvoir utiliser d'autres techniques de caractérisation pour étudier le comportement sous irradiation lumineuse du composé intercalé, le choix du substrat dépendant de la technique choisie.

## 4.2. Conducteurs moléculaires et octacyanométallates

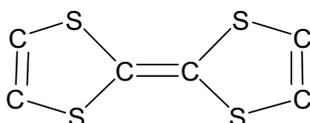
L'objectif de cette étude est d'obtenir un composé du type sel-double dont les réseaux cationiques et anioniques possèdent tous les deux une propriété physique distincte. Nous avons choisi d'associer les conducteurs moléculaires, connus depuis de nombreuses années,<sup>2</sup> aux précurseurs octacyanométallates dont les propriétés magnétiques peuvent être modifiées par la lumière.

### 4.2.1. Synthèse et caractérisations du composé



#### a - Synthèse

Le sel-double à transfert de charge a été synthétisé par oxydation *in situ* du TTF (tétrathiafulvalène, 10 mg), voir le schéma ci-dessous, placé dans le bras anodique d'une cellule électrochimique en forme de H d'un volume de 50 ml.



La cellule possède deux verres frittés, un dans la section horizontale du tube et un autre dans le bras cathodique pour prévenir de toute contamination par d'éventuels produits de réduction. Le reste de la cellule est remplie avec une solution filtrée du précurseur  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (80 mg) dans un mélange eau (25 ml)-acétone (25 ml). Un courant continu de 1  $\mu\text{A}$  est appliqué dans la cellule pendant une semaine. Ceci conduit à l'apparition d'une quantité importante de monocristaux bruns foncés sous forme d'aiguille.

Plusieurs essais ont été entrepris avec d'autres conducteurs moléculaires (BEDT-TTF : bis(éthylènedithio)-tétrathiafulvalène ou TMTSF : tétraméthyl-tétrasélènafulvalène) sans succès. Les tentatives de synthèse avec le précurseur  $K_4[W^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  n'ont également donné aucun résultat même par application d'un courant continu plus important.

### **b - Caractérisations**

L'étude des propriétés physico-chimiques du composé synthétisé a montré que les deux sous-réseaux anioniques et cationiques correspondent bien à des entités TTF et au précurseur octacyanomolybdate.

Le spectre Infra-Rouge des cristaux montre un ensemble de bandes de vibration similaires à celles observées dans d'autres complexes à transfert de charge dérivés du TTF.<sup>3</sup> D'autre part, dans la région des vibrations  $\nu(CN)$ , plusieurs pics intenses correspondent à ceux présents dans le précurseur  $K_4[Mo^{IV}(CN)_8] \cdot 2H_2O$  avec des rapports d'intensité identiques. Ceci nous indique que la molécule anionique  $Mo^{IV}(CN)_8^{4-}$  ne s'est pas dégradée au cours de la synthèse et qu'aucune liaison covalente ne s'est formée.<sup>4</sup>

D'autre part, le spectre UV-Visible obtenu en réflexion diffuse sur des cristaux broyés dans du KBr montre plusieurs bandes d'absorption correspondant aux différentes entités. Le spectre montre aussi une bande d'absorption supplémentaire très large dont le maximum se situe aux alentours de 850 nm qui est la signature d'un transfert de charge entre le réseau cationique et le réseau anionique comme observé dans d'autres complexes du type sel-double dérivé du TTF.<sup>3-b</sup>

### **4.2.2. Etude cristallographique**

L'étude des monocristaux en forme d'aiguilles de formule  $[TTF]_9[Mo(CN)_8]_2 \cdot 4H_2O$  a été réalisée à 270, 240 et 120 K. Cette analyse détaillée a permis de mettre en évidence une transition de phase cristallographique réversible du premier ordre aux alentours de 245 K.

Nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques générales des structures cristallines des phases haute température ( $T > 245$  K) et basse température ( $T < 245$  K) en insistant sur l'arrangement cristallin des différentes entités. Ensuite, nous étudierons les changements qu'engendre cette transition de phase pour chacune des entités TTF et pour le groupement  $Mo(CN)_8^{4-}$  dans les différents feuillets puis nous étudierons les interactions

existantes entre les groupements.

### a - Description générale des structures cristallines

Le sel-double à transfert de charge  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cristallise, quelle que soit la température, dans le groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$ . Les paramètres de maille des structures cristallines obtenues pour les trois températures (une au-dessus et deux en dessous de la transition) sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Données cristallographiques pour le composé  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Température (K)	270K	240 K	120 K
groupe d'espace	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Z	2	2	2
a (Å)	9,9094 (2)	9,8360 (9)	9,7990 (7)
b (Å)	10,6781 (2)	10,6840 (6)	10,6630 (5)
c (Å)	23,6086 (7)	23,1170 (22)	22,9940 (18)
$\alpha$ (°)	75,7910 (8)	79,710 (4)	79,981 (4)
$\beta$ (°)	88,6010 (9)	89,740 (4)	89,798 (4)
$\gamma$ (°)	78,5250 (8)	79,120 (5)	79,013 (4)
Volume (Å <sup>3</sup> )	2372,5 (1)	2346,2 (3)	2321,5 (3)

La transition de phase cristallographique affecte très peu les paramètres cristallins et ne conduit nullement à un doublement de l'un des paramètres de maille comme souvent dans les sels à transfert de charge de ce type.<sup>5</sup> Le changement le plus important concerne l'angle  $\alpha$  qui présente une augmentation de 5% de sa valeur, le volume de la maille ne variant que de 1%.

La description qui suit s'applique aussi bien à la structure haute et basse température qui ne présente que de faibles modifications globales. Il s'agit essentiellement de donner une vue générale de l'empilement des molécules dans le réseau cristallin.

La maille cristalline contient 2 anions  $[\text{MoCN}_8]^{4-}$ , 9 cations TTF et 4 molécules d'eau (cf. figure 90). Quelle que soit la température, l'arrangement cristallin est assez inhabituel comparé à celui généralement rencontré pour les sels à transferts de charges dérivant du TTF.

Il consiste en la répétition de trois feuillets différents que l'on peut noter A, B et C. Le feuillet A est formé de deux types de cations TTF, perpendiculaires entre eux. Un de ces cations, celui quasi-perpendiculaire à l'axe  $c$ , présente un important désordre dynamique à 270 K. Le feuillet B contient deux types de cations TTF, parallèles entre eux et formant un dimère. Ces cations sont aussi quasi-perpendiculaires à l'axe  $c$  (écart angulaire de  $12^\circ$  pour l'un et  $11^\circ$  pour l'autre entre la normale au plan des TTF et de l'axe  $c$ ). Un anion alterne avec ce dimère dans la direction  $b$ . Ce feuillet contient aussi deux types de molécules d'eau, dont une présente un important désordre dynamique à 270 K (indiquée par une flèche sur la figure). Le feuillet C est composé de deux types de TTF qui s'empilent et forment une colonne parallèle à l'axe  $b$ . Les trois feuillets se répètent selon la séquence ABCBA dans la direction  $c$ .

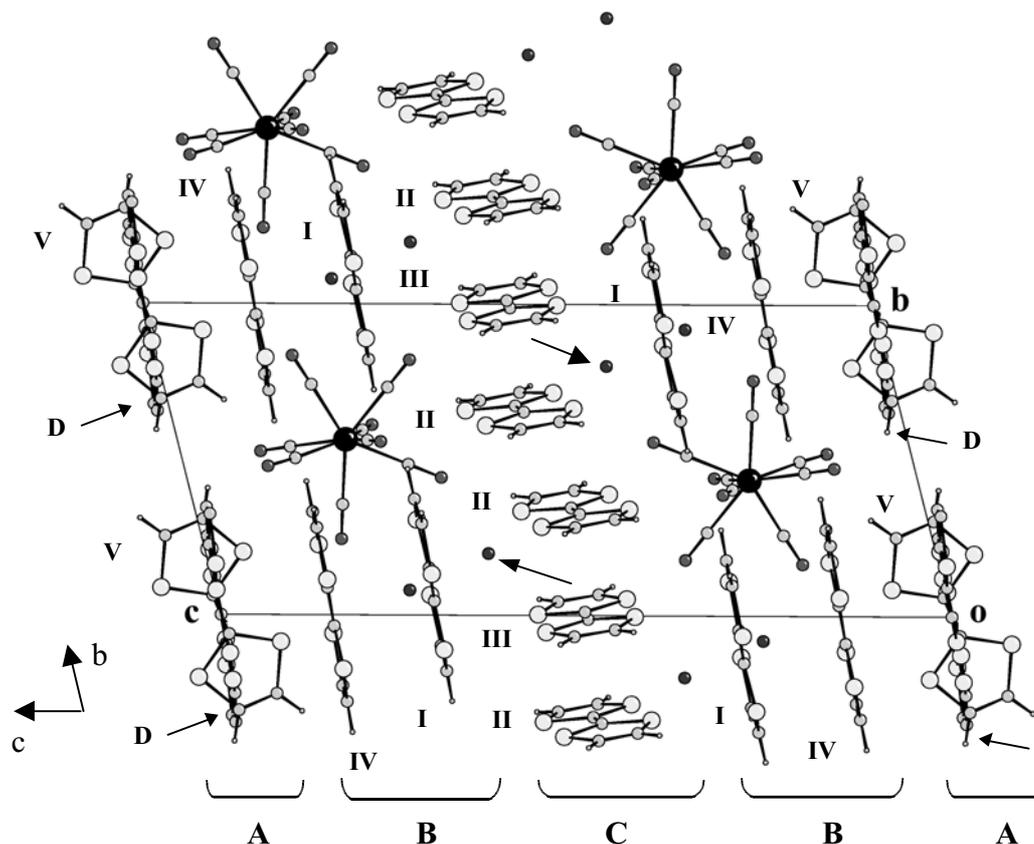


Figure 90 : projection de la structure à 270K selon l'axe  $a$ . Les flèches indiquent l'atome d'oxygène qui présente un désordre de type dynamique et les chiffres correspondent à la numérotation des TTF utilisée par la suite (D : TTF désordonné).

D'un point de vue général, la transition de phase cristallographique à 245 K affecte essentiellement les TTF du feuillet C mais nous allons analyser plus en détail maintenant les unités constitutives des différents feuillets et les interactions qui y prennent place.

## b - Analyse des motifs anioniques et cationiques

### \* Le motif anionique $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

A 270 K, nous distinguons deux séries de distances Mo-C, une série de distance ayant pour valeur moyenne 2.151 Å (impliquant quatre atomes de carbone), et une deuxième ayant pour valeur moyenne 2.178 Å (impliquant les quatre autres atomes de carbone). D'autre part, la conformation de l'anion à basse température est la même que celle à 270 K.

Nous pouvons donc conclure que la transition de phase n'affecte pas le motif anionique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ .

### \* Le motif cationique dans le feuillet A

ce feuillet contient deux TTF, dont un qui est désordonné (noté D sur la figure 90) quelle que soit la température, et nous ne discuterons que du TTF noté V.

Les longueurs de liaison de ce TTF V sont identiques à haute et basse température (270 et 120 K), indiquant que ce TTF n'est pas modifié par la transition de phase.

Il est également important d'avoir une idée de la charge formelle portée par chacun des TTF de la structure. Une méthode couramment utilisée afin d'évaluer cette charge portée par les radicaux cations de ce type consiste à calculer indifféremment la valeur  $\delta = (b+c)/(a+d)$  ou la valeur  $r = (b+c)/(a+d)$ , (a, b, c, d) étant les longueurs de liaison indiquées sur la figure 91. Ensuite, une relation linéaire empirique qui relie ces valeurs à la charge portée permet d'obtenir la réponse.<sup>6</sup>

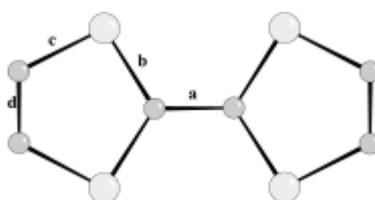


Figure 91 : schéma du TTF V montrant la correspondance entre les termes a, b, c et d et les liaisons impliquées.

En appliquant cette méthode de calcul, nous obtenons pour le TTF V une charge

approximative de +1 quelle que soit la température.

Ainsi, nous pouvons conclure que la transition de phase n'a pas d'influence sur le feuillet A.

\* Le motif cationique dans le feuillet B

Par convention, nous choisissons de nommer le type de TTF le plus proche du feuillet A TTF IV, et le TTF le plus proche du feuillet C, TTF I (cf. figure 90).

Une analyse des longueurs de liaison montre que là encore la transition de phase n'affecte pas ces TTF. Cependant, les deux TTF constitutifs de ce feuillet ne présentent pas les mêmes caractéristiques et le calcul des charges par la méthode décrite précédemment donne une charge de +1.1 pour le TTF I et de +0.8 pour le TTF IV quelle que soit la température.

\* Le motif cationique dans le feuillet C

Des différences significatives apparaissent pour chacun des deux TTF entre la phase haute et basse température.

Pour le TTF II, la plus grande différence porte sur la liaison centrale carbone-carbone (a) qui augmente de +0,046 Å. Notons aussi les variations de b (-0,018 Å) et de d (+0,017 Å). Pour le TTF III, la liaison centrale carbone-carbone (a) varie aussi de manière importante, mais dans le sens opposé à celle de TTF II. Elle diminue de -0,025 Å. La distance b augmente de +0,026 Å et c augmente de +0,019 Å.

A 270 K, les charges portées par le TTF II et le TTF III sont respectivement de +0,6 et + 0,8. A 120 K, elles deviennent respectivement de +1,1 et +0,3. Le TTF III a donc perdu des charges (-0,5) au profit du TTF II.

Ainsi, la transition de phase cristalline affecte les TTF du feuillet C en créant un transfert de charge du TTF III vers le TTF II.

\* *Remarque* : *Quelle que soit la température, le bilan des charges portées par les TTF I, II, III et IV dans la maille n'est pas en accord avec le bilan des charges portées par les anions, mais toujours inférieur. Nous pouvons donc en déduire que le TTF désordonné (noté D) du feuillet A est chargé mais le désordre qui lui est associé ne permet pas d'effectuer un calcul*

par la méthode utilisée pour les autres TTF.

### c - Analyse des interactions intrafeuille

#### \* Feuille A

Du fait de la présence d'un TTF désordonné à haute et basse température dans ce feuillet, il est impossible d'effectuer une analyse rigoureuse des interactions entre les TTF.

#### \* Feuille B

De très nombreux contacts sont observés entre le TTF de type I et le TTF de type IV (contacts S..S inférieurs à 4,0 Å) conduisant à la formation d'un dimère. En effet, le recouvrement est presque maximal, les TTF étant quasiment superposés l'un par rapport à l'autre quelle que soit la température, comme le montre la figure 92.

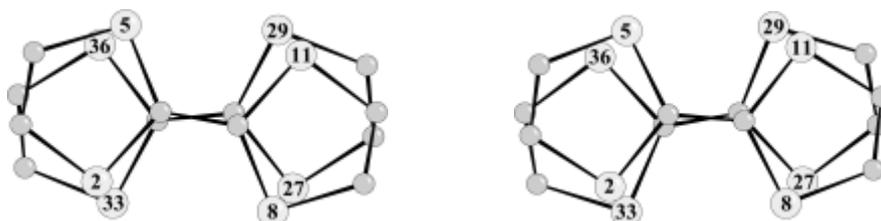


Figure 92 : vue dans le plan moléculaire du TTF I montrant le mode de recouvrement au sein du dimère à 270 K (gauche) et 120 K (droite).

D'autre part, il existe dans ce feuillet des interactions entre le motif anionique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  et les TTF qui sont raccourcis à basse température sans toutefois montrer une brusque variation lors de la transition de phase à 245 K.

#### \* Feuille C

Dans la colonne qui forme ce feuillet, il apparaît trois types d'interactions distinctes : l'une entre deux TTF II, une autre entre un TTF II et un TTF III et enfin entre le motif anionique ( $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ) et le motif cationique (TTF). Nous allons analyser séparément ces interactions.

i) Interaction II-II

A 270 K, de nombreux contacts courts existent entre ces deux TTF qui conduisent à la formation d'un dimère. Le mode de recouvrement n'est pas optimal car les deux TTF sont décalés transversalement l'un par rapport à l'autre (cf. figure 93).

A 120 K, les distances se modifient de manière importante avec des variations de l'ordre de 0.4 Å en valeur absolue. D'autre part, le décalage transverse n'existe plus et les deux TTF sont maintenant quasiment superposés l'un par rapport à l'autre, leur recouvrement est maximal (cf. figure 93).

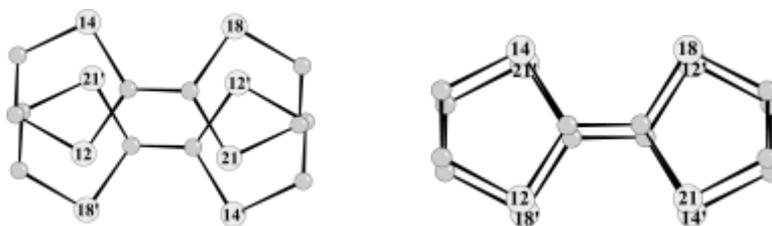


Figure 93 : vue dans le plan moléculaire du TTF II montrant le mode de recouvrement entre les TTF II à 270 K (à gauche) et à 120 K (à droite).

La transition de phase renforce donc les interactions entre les TTF II dans ce feuillet.

ii) Interaction II-III

L'évolution des interactions entre les TTF II et III dans cette colonne suit un processus inverse par rapport aux interactions II-II. En effet, comme le montre la figure 94, le recouvrement qui était maximal à haute température disparaît et un décalage transversal se met en place.

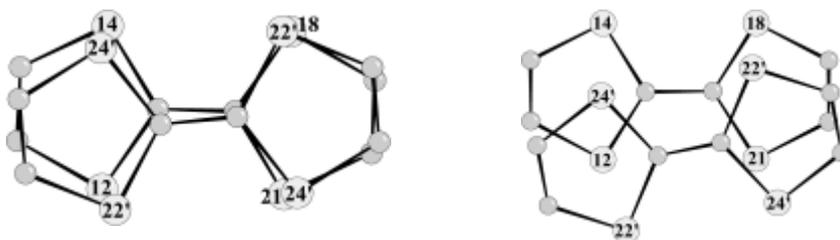


Figure 94 : vue dans le plan moléculaire du TTF II montrant le mode de recouvrement entre les TTF II et TTF III à 270 K (à gauche) et 120 K (à droite).

La transition de phase défavorise donc les interactions entre ces TTF au profit des interactions entre les TTF II.

### iii) Interaction entre les motifs anionique et cationique

L'analyse de ces contacts est assez simple. Lors de la transition de phase, l'augmentation des charges portée par les TTF II conduit à une augmentation des interactions entre le motif anionique et ces TTF qui se traduit par des contacts plus courts à basse température.

Cette analyse générale de la structure cristalline du composé  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et des modifications qu'engendre la transition de phase cristallographique du premier ordre à 245 K au sein des différents feuillets va nous permettre de mieux comprendre ses propriétés physiques.

## 4.2.3. Propriétés physiques

### a - Conductivité électrique

Nous avons réalisé des mesures de résistance sous courant continu par la méthode quatre pointes à différentes températures sur plusieurs cristaux suivant l'axe le plus conducteur qui correspond à l'axe longitudinal des aiguilles.

Dans cette direction, la valeur de la conductivité à température ambiante est de  $2.67 \cdot 10^{-3} \text{ ohm.cm}^{-1}$  qui est typique d'un matériau semi-conducteur. Ce caractère est confirmé par la courbe de la variation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de  $1/T$  ( $T$  étant la température) qui montre deux régions linéaires avec des pentes distinctes (cf. figure 95).

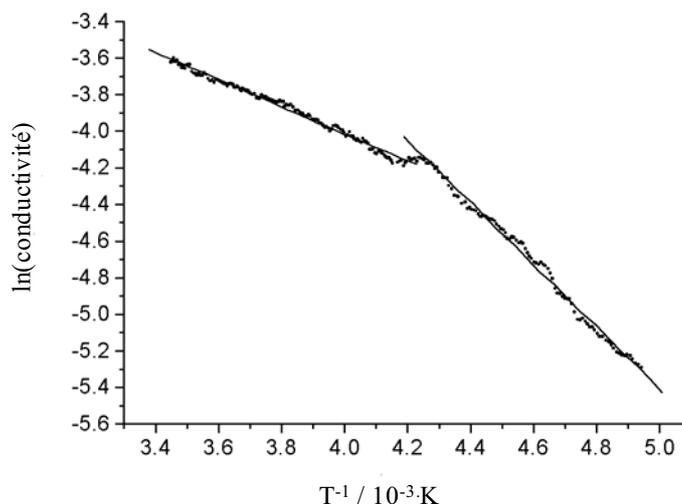


Figure 95 : courbe de la variation du logarithme népérien de la conductivité en fonction de  $1/T$  (cercles). Les ajustements linéaires correspondants aux deux régimes semi-conducteurs sont en trait plein.

Ces deux régions correspondent à des énergies d'activation différentes. Entre 290 et 238 K l'énergie d'activation vaut 0.06 eV et entre 235 et 202 K elle vaut 0.15 eV. Ces deux grandeurs sont en accord avec les valeurs généralement obtenues pour des semi-conducteurs dérivés du BEDT-TTF.<sup>7</sup>

L'analyse de cette évolution de la conductivité électrique avec la température montre clairement que la transition de phase cristalline décrite précédemment influence cette propriété. En effet, le changement de pente observé sur la figure 95 se situe à une température très proche de cette transition (245 K). D'autre part, nous avons vu que la transition de phase (lorsque la température est abaissée) conduit à un plus fort recouvrement et à une augmentation de la charge portée par les TTF II dans le feuillet B, ce qui est en accord avec une augmentation de l'énergie d'activation liée au saut d'électron.

### **b - Propriétés magnétiques et RPE**

L'étude des propriétés magnétiques a montré un faible signal magnétique provenant du réseau organique (TTF) avec une valeur du produit  $\chi_M T$  de 0.21 emu.K.mol<sup>-1</sup> à température ambiante. Lorsque la température diminue, nous observons une décroissance du produit  $\chi_M T$  indiquant que des couplages antiferromagnétiques apparaissent dans le matériau. L'interprétation de ce comportement et son origine sont difficiles car il n'est pas possible par

ces mesures macroscopiques de savoir quelles sont les contributions des différents TTF au signal magnétique faible.<sup>8</sup>

Les mesures par spectroscopie RPE en température nous apportent plus d'informations car cette technique est plus sensible que les mesures magnétiques et seule la contribution paramagnétique est mesurée.<sup>9</sup>

De façon qualitative, l'étude en température montre une évolution significative de l'allure des spectres RPE entre 290 et 200 K associée à une variation importante de la valeur moyenne du facteur  $g$  ( $\langle g \rangle$ ) et de la largeur de raie pic à pic ( $\Delta H_{pp}$ ) qui sont représentées sur la figure 96.

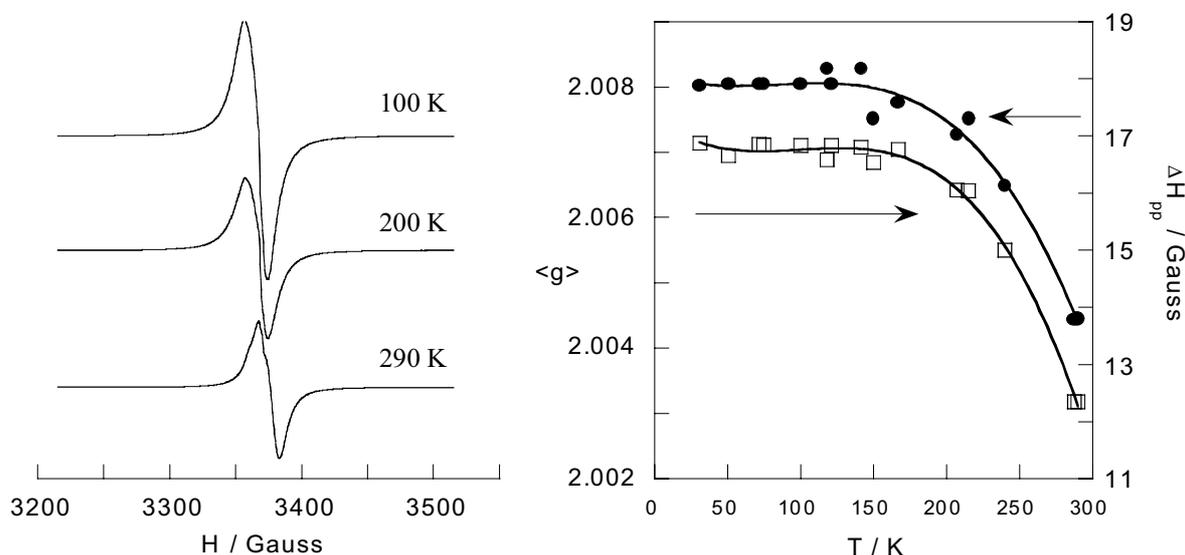


Figure 96 : dépendance en température des spectres RPE (à gauche) et courbes  $\langle g \rangle = f(T)$  et  $\Delta H_{pp} = f(T)$  (à droite) pour le composé  $[TTF]_9[Mo(CN)_8]_2 \cdot 4H_2O$ .

Cette évolution du signal RPE est directement corrélée à la transition de phase cristalline observée à 245 K. En effet, cette transition amène un recouvrement important des TTF II portant une charge élevée et qui contribuent de manière prépondérante au signal magnétique. La diminution du produit de la double intégrale du signal RPE (qui est directement proportionnelle à la susceptibilité magnétique) par la température lorsque la température décroît, est une indication de la perte de magnétisme (déjà observée par les mesures précédentes). Ceci est en accord avec un couplage antiferromagnétique entre les moments magnétiques de ces radicaux cations.

#### 4.2.4. Conclusion et perspectives

L'étude du composé  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obtenu par électrocristallisation a montré qu'il est possible d'utiliser le précurseur octacyanomolybdate comme réseau anionique dans la synthèse de sels à transfert de charge conducteurs moléculaires.

La structure cristalline présente une transition de phase du premier ordre à 245 K qui conduit à de légères modifications de l'empilement des TTF dans le réseau. Les mesures de conductivité électrique ont montré un caractère semi-conducteur pour ce composé qui possède un faible signal magnétique. Nous avons cependant clairement observé une évolution des propriétés physiques du matériau aux alentours de 240 K qui a été corrélée à la transition de phase cristalline.

Nous envisageons maintenant d'étudier l'influence d'une irradiation lumineuse sur les propriétés physiques de ce composé. En effet, l'objectif de ce travail est d'utiliser un motif anionique photosensible (ici le précurseur octacyanomolybdate) afin de perturber les propriétés du motif cationique lors d'une excitation lumineuse. La deuxième étape de travail consiste donc à réaliser des mesures de conductivité électrique et/ou de RPE sous irradiation dans la bande de transfert de charge du composé.

### 4.3. Conclusion du chapitre 4

Nous avons abordé au cours de ce chapitre deux projets de recherche distincts liés au travail réalisé au cours de cette thèse.

La première partie a montré qu'il est possible d'intercaler le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  dans un film de Langmuir-Blodgett tout en conservant ses propriétés photomagnétiques. Cette étape préliminaire montre l'intérêt de cette technique pour mettre en forme nos matériaux afin d'en étudier les propriétés sous irradiation lumineuse par des techniques spectroscopiques qui nécessite des échantillons homogènes, peu concentrés mais possédant une certaine tenue mécanique. La perspective liée à ce travail consiste maintenant dans la mise au point des expériences couplant une mesure physique avec une source lumineuse.

La deuxième partie de ce chapitre consacrée à l'étude du composé  $[\text{TTF}]_9[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a montré qu'il est possible d'obtenir un matériau associant le précurseur octacyanomolybdate à un conducteur moléculaire. Une étude cristallographique détaillée a mis en évidence une transition de phase aux alentours de 245 K qui modifie les propriétés physiques du matériau. Toutefois, l'objectif de ce travail consiste à utiliser les propriétés photomagnétiques du réseau anionique afin de perturber les propriétés de conductivité électrique du réseau cationique. Nous envisageons notamment de réaliser des expériences de conductivité sous irradiation lumineuse mais là encore cette étape nécessite une mise au point de l'expérience.

- <sup>1</sup> H. Soyer, *thèse de l'université Bordeaux I*, **1998**
- <sup>2</sup> (a) J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini and M.H. Whangbo, *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*, **1992**, R.N. Grimes Ed. ; (b) L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 1501
- <sup>3</sup> (a) C.J. Kepert, M. Kurmoo, M.R. Truter and P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 607 ; (b) A. Mhanni, L. Ouahab, O. Pena, C. Garrigou-Lagrange and P. Delhaes, *Synthetic Metals*, **1991**, 41-43, 1703
- <sup>4</sup> K.O. Hartman and F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 669
- <sup>5</sup> P. Guionneau, *thèse de l'université Bordeaux I*, **1996**
- <sup>6</sup> T.C. umland, S. Allie, T. Kuhlmann and P. Coppens, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6456
- <sup>7</sup> A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, **1995**, Wiley and Sons
- <sup>8</sup> (a) M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García and J.M. Fabre, *Synthetic Metals*, **1999**, 103, 2279 ; (b) M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J. Gómez-García and E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 5394
- <sup>9</sup> (a) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós and C.J. Gómez-García, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 205 ; (b) J. Peng, E. Wang, Y. Zhou, Y. Xing, H. Jia, Y. Lin and Y. Shen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 3865 ; (c) R. Kumai, M. Matsushita, A. Izuoka and T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4523

# **Conclusion**



## Conclusion

Au terme de ce manuscrit, nous allons rappeler quels sont les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus au cours de cette thèse qui s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés photomagnétiques de matériaux à précurseurs moléculaires.

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par définir le terme de photomagnétisme qui désigne l'influence d'une radiation électromagnétique sur les propriétés magnétiques d'un matériau. Cette définition très large nous a permis de proposer une classification des résultats reportés dans la littérature suivant les mécanismes impliqués lors des processus photo-induits. Nous nous sommes notamment basés sur la notion de réversibilité de la transformation générée par irradiation lumineuse. Dans un second temps, nous avons décrit en détail les propriétés photomagnétiques des composés à valence délocalisée, dérivés du bleu de Prusse, et appartenant au système Co/Fe(CN)<sub>6</sub>. Par rapport aux objectifs que nous nous étions fixés quant à l'obtention de nouveaux systèmes photomagnétiques et à cette vue d'ensemble des résultats de la littérature, notre choix s'est porté sur les précurseurs octacyanométallates [M<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> (M = Mo, W) comme brique de départ pour la synthèse d'édifices polynucléaires.

Le début du second chapitre est ainsi consacré à une revue des propriétés physico-chimiques de ces précurseurs qui, de manière étonnante, n'avaient pas encore été très utilisés en chimie moléculaire. Nous avons notamment insisté sur leurs propriétés photochimiques en solution, ces espèces possédant deux comportements distincts suivant le domaine de longueur d'onde utilisé qui sont : i) un phénomène de photo-oxydation du M(IV) (S = 0) en M(V) (S = ½) par irradiation dans l'UV ii) un phénomène de photo-aquation, correspondant à un échange de ligand dans la sphère de coordination du métal, par irradiation dans le visible. A partir de là, deux stratégies différentes ont été choisies pour synthétiser de nouveaux composés bimétalliques pouvant potentiellement présenter des effets photomagnétiques. L'une est basée sur la propriété intrinsèque de photo-oxydation des précurseurs et l'autre sur la flexibilité du degré d'oxydation du centre métallique pouvant conduire à la formation de systèmes à valence délocalisée (présence d'une bande d'intervalence dans le spectre optique).

La souplesse de la chimie moléculaire nous a permis d'obtenir des composés de différentes dimensionnalités dont les structures cristallines, présentées dans la deuxième partie de ce chapitre, ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristaux. La diversité des architectures des réseaux correspondant à une même formulation chimique nous a conduit à employer des méthodes d'investigation structurale complémentaires pour les composés du système  $M^{II}/M^{IV}(\text{CN})_8$  ( $M' = \text{métal de transition 3d}$ ,  $M = \text{Mo, W}$ ) se présentant sous forme de poudre.

Le troisième chapitre, qui constitue la partie principale de cette thèse, a concerné les propriétés magnétiques et photomagnétiques des matériaux bimétalliques décrits précédemment.

Quelle que soit la nature des métaux de transition ou la dimensionnalité de la structure cristalline, il apparaît à basse température de très faibles interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques portés par les métaux de transition 3d (Mn, Fe, Co, Ni ou Cu). Ces interactions prennent place au travers des unités diamagnétiques  $\text{NC-M}^{IV}\text{-CN}$  formées par les précurseurs octacyanométallates.

Ensuite, nous avons commencé par étudier les propriétés photomagnétiques des précurseurs octacyanométallates  $\text{K}_4[\text{M}^{IV}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) à l'état solide sous irradiation dans l'UV ( $\lambda = 337\text{-}356 \text{ nm}$ ). Il a ainsi été observé le passage d'un état diamagnétique à un état paramagnétique correspondant à un spin  $S = \frac{1}{2}$  pour le composé  $[\text{Mo}^{IV}(\text{CN})_8]^{4-}$  mais pas pour son homologue au tungstène. Ce phénomène a été attribué à une photo-oxydation du Mo(IV) en Mo(V) avec éjection d'un électron, par analogie avec le comportement reporté en solution. Pour appuyer notre hypothèse, et proposer un mécanisme, nous avons mis en évidence le rôle primordial des molécules d'eau en tant que solvant accepteur d'électron dans la structure. Ces résultats nous ont amené à nous focaliser sur les composés bimétalliques dérivés du précurseur octacyanomolybdate pour la suite.

L'étude des matériaux à valence localisée a montré une modification des propriétés magnétiques pour les composés  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$  et  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  par irradiation lumineuse dans l'UV ( $\lambda = 337\text{-}356 \text{ nm}$ ). Ces comportements ont été associés à une photo-oxydation du molybdène, par analogie avec les propriétés du précurseur correspondant, conduisant à la création d'un moment magnétique qui interagit alors avec ses proches voisins au travers des ponts cyanures. Toutefois, le composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ne présente pas d'effet photomagnétique. Une plus grande rigidité du réseau cristallin, liée au caractère tridimensionnel de la structure, a été mise

en avant pour expliquer ce phénomène.

Pour les composés  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  à valence délocalisée, deux comportements distincts ont été observés par irradiation dans leur bande d'intervallence respective. Le composé au molybdène montre le passage d'un état paramagnétique à un état ordonné ( $T_c = 6 \text{ K}$ ) par transfert d'électron photo-induit du Mo(IV) vers un Cu(II). Les spins  $S = \frac{1}{2}$  portés par le Mo(V) et le second Cu(II) présentent alors à basse température des interactions ferromagnétiques dont l'origine n'est pas encore comprise. En revanche, les expériences réalisées sur le composé au tungstène n'ont pas permis de mesurer de modifications des propriétés magnétiques sous irradiation. Cette différence importante de comportement entre les deux composés a été attribuée à une différence de cristallinité des réseaux observée par diffraction des rayons X sur poudre. En effet, ces derniers doivent être suffisamment flexibles pour accepter la déformation de la sphère de coordination octaédrique autour d'un ion Cu(II) lors de sa transformation en Cu(I).

La première partie du quatrième chapitre concerne la mise en forme de nos composés dans des films de Langmuir-Blodgett qui permettent d'obtenir des matériaux utilisables pour des études sous irradiation lumineuse à l'aide de techniques spectroscopiques notamment. Les premiers résultats sur le composé  $\text{Cu}^{\text{II}}_2[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  intercalé ont montré que les propriétés photomagnétiques sont conservées ce qui ouvre des perspectives de travail intéressantes. Dans une deuxième partie, nous avons vu qu'il est possible d'associer un conducteur moléculaire (réseau cationique) au précurseur octacyanomolybdate (réseau anionique) pour obtenir un sel-double à transfert de charge dont l'étude cristallographique a montré une transition de phase en température.

A l'issue de ce travail, nous pouvons envisager plusieurs perspectives sur l'étude des propriétés photomagnétiques de nos matériaux. Tout d'abord, il apparaît clairement qu'une des priorités à court terme concerne le développement et la mise au point de nouvelles expériences couplant une mesure physique (Infra-Rouge, UV-Visible, RPE...) à une irradiation lumineuse. Ceci permettrait de valider certaines hypothèses proposées au cours de cette thèse et de mieux comprendre les phénomènes de réversibilité et de relaxation, encore peu étudiés, ainsi que les mécanismes mis en jeu lors du transfert d'électron.

Ensuite, un point commun entre nos matériaux et les composés de la littérature présentant l'apparition d'un ordre magnétique sous irradiation lumineuse concerne la flexibilité nécessaire du réseau cristallin à l'observation de ces effets photomagnétiques. Or,

s'il semble difficile aujourd'hui de prévoir l'architecture des composés lors de leurs synthèses, il est possible de contrôler la taille des cristallites formées et ainsi de modifier la cristallinité des matériaux. Pour cela, une méthode élégante consiste à réaliser les synthèses dans des microémulsions obtenues par un mélange eau/tensioactif. Ainsi, chaque micelle joue le rôle d'un réacteur chimique dont la taille va directement influencer la taille des cristallites.

Au cours de ces trois années de thèse, d'autres équipes de recherche se sont lancées dans l'étude des propriétés magnétiques de matériaux à précurseurs moléculaires sous irradiation lumineuse. Le photomagnétisme est un jeune domaine de recherche en pleine expansion qui permettra sans nul doute dans l'avenir de créer de nouvelles interfaces entre plusieurs disciplines.

# **Annexe 1**



# Cyanure de sodium Cyanure de potassium

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

## NaCN

Cyanure de sodium

## KCN

Cyanure de potassium

### Numéros C.A.S.

N° 143-33-9 (cyanure de sodium)  
N° 151-50-8 (cyanure de potassium)

### Numéro C.E.E.

N° 006-007-00-5

## CARACTÉRISTIQUES

### Utilisation

- Galvanoplastie.
- Traitements thermiques des métaux.
- Photographie.
- Extraction de l'or et de l'argent.
- Industrie pharmaceutique.
- Laboratoires d'analyse.

### Propriétés physiques [1 à 5]

Les cyanures de sodium et de potassium se présentent sous la forme de solides blancs, déliquescents, sans odeur à l'état sec.

Ils sont solubles dans l'eau dans les proportions suivantes :

- cyanure de sodium : 48 % en poids à 10 °C, 82 % en poids à 35 °C ;
- cyanure de potassium : 71,6 % en poids à 25 °C.

Le cyanure de sodium est soluble dans les alcools. La solubilité du cyanure de potassium dans ces solvants est faible.

Les principales caractéristiques physiques de ces deux substances sont les suivantes :

- *Cyanure de sodium*

Masse molaire : 49,02

Point de fusion : 563,7 °C

Point d'ébullition : 1 496 °C à la pression atmosphérique

Densité : 1,6

Tensions de vapeur :  
0,1 kPa à 800 °C  
12 kPa à 1 200 °C

- *Cyanure de potassium*

Masse molaire : 65,11

Point de fusion : 634,5 °C

Densité : 1,52 à 16 °C

### Propriétés chimiques [1, 2, 6 à 8]

Les cyanures de sodium et de potassium sont des produits qui s'hydrolysent lentement et partiellement au contact de l'eau avec émission de faibles quantités d'acide cyanhydrique, gaz inflammable et très toxique. Cette hydrolyse dépend du pH ; en milieu acide en particulier, l'émission d'acide cyanhydrique peut être importante.

Les cyanures sont des agents réducteurs énergiques qui réagissent avec de nombreux composés : chlorates, nitrites, acide nitrique, fluor...

Le cyanure de potassium est décomposé à chaud par la potasse avec dégagement d'ammoniaque et formation de formiate de potassium.

### Récipients de stockage

Les cyanures de sodium et de potassium sont généralement stockés dans des récipients métalliques en acier.



T+ - Très toxique

### CYANURE DE SODIUM

R 26/27/28 - Très toxique par inhalation, contact avec la peau et par ingestion.  
R 32 - Au contact d'un acide dégage un gaz très toxique.  
S 1/2 - Conserver sous clé et hors de portée des enfants.  
S 7 - Conserver le récipient bien fermé.  
S 28 - Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.  
S 29 - Ne pas rejeter les résidus à l'égout.  
S 45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible, lui montrer l'étiquette).

# Cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses

Note établie par les services techniques et médicaux de l'INRS

H — C ≡ N

## Numéro CAS

N° 74-90-8

## Numéros CE

Index N° 006-006-00-X (cyanure d'hydrogène anhydre)

Index N° 006-006-01-7 (solutions aqueuses)

EINECS N° 200-821-6

## Synonyme

Acide cyanhydrique

## CARACTERISTIQUES

### Utilisation

Le cyanure d'hydrogène est utilisé pour la fabrication de nombreux produits :

- insecticides ;
- acrylonitrile et dérivés acryliques ;
- chlorure de cyanogène ;
- percyanooléfines ;
- cyanures métalliques, ferrocyanures ;
- dérivés d'addition divers...

### Propriétés physiques [1, 2]

Le cyanure d'hydrogène, à l'état pur, se présente sous la forme d'un liquide très volatil, ou d'un gaz incolore, exhalant une odeur caractéristique d'amandes amères, habituellement détectable à la concentration de 1 ppm.

Très soluble dans l'eau, il est généralement utilisé sous forme de solutions aqueuses.

L'éthanol et l'oxyde de diéthyle sont miscibles au cyanure d'hydrogène.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire : 27,03

Point de fusion : - 13,2 °C

Point d'ébullition : 25,7 °C à la pression atmosphérique

Densité ( $D_4^{20}$ ) : 0,6876

Densité de vapeur : 0,932

Tensions de vapeur :  
48 kPa à 7 °C  
500 kPa à 75,8 °C

Point d'éclair : - 17,8 °C en coupelle fermée

Limites d'explosivité en volume % dans l'air :

limite inférieure : 6  
limite supérieure : 41

Température d'auto-inflammation : 538 °C

### Propriétés chimiques [1, 3 à 5]

Le cyanure d'hydrogène rigoureusement pur serait un produit stable.

Par contre, les solutions du commerce, non stabilisées, polymérisent en donnant un dépôt brun. La présence d'eau et de certains produits à réaction alcaline accélère le processus. Celui-ci est exothermique, autocatalytique et peut se développer avec violence (explosion).

C'est pourquoi, le plus souvent, on stabilise le cyanure d'hydrogène en ajoutant 0,05 à 0,1 % en poids d'acide phosphorique on peut également utiliser les acides formique ou acétique à raison de 1 à 5 %.

Certains auteurs [3] pensent que la réaction de polymérisation entraîne un fort dégagement d'ammoniac et d'oxyde de carbone.

Le cyanure d'hydrogène brûle dans l'air en donnant du dioxyde de carbone et de l'azote.

Par oxydation ménagée, on obtient de l'acide cyanique HOCN.

Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaquées par le cyanure d'hydrogène.

### Réipients de stockage

Le cyanure d'hydrogène peut être stocké dans des réipients en acier inoxydable.

### Méthodes de détection et de détermination dans l'air

• Appareils à réponse instantanée : appareil Draeger équipé du tube réactif acide cyanhydrique 2/a et appareil colorimétrique MSA.



T+ - Très toxique

## ACIDE CYANHYDRIQUE (... ≥ 7 %)

- R 26/27/28 - Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
- S 7/9 - Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.
- S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer.
- S 36/37 - Porter un vêtement de protection et des gants appropriés.
- S 38 - En cas de ventilation insuffisante, porter un appareil respiratoire approprié.
- S 45 - En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).
- 200-821-6 - Etiquetage CE.

• Méthode au nitrate d'argent basée sur la détermination de l'acide nitrique libéré au contact du nitrate d'argent en milieu acide [6, 7].

• Méthode spécifique basée sur la transformation en bromure de cyanogène [6, 8].

• Méthodes potentiométriques avec électrodes spécifiques aux ions CN<sup>-</sup>[9].

Par ailleurs, il existe des papiers réactifs permettant de détecter le cyanure d'hydrogène dans l'eau.

## RISQUES

### Risques d'incendie [2, 5]

Le cyanure d'hydrogène est un composé extrêmement inflammable (point d'éclair : -17,8 °C en coupelle fermée), qui peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 6 à 41 % en volume.

Il est donc recommandé d'éloigner cette substance et les vapeurs qui peuvent s'en dégager de toute source d'inflammation.

Les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, le dioxyde de carbone et les mousses anti-alcool.

Les incendies provoqués par le cyanure d'hydrogène sont extrêmement dangereux étant donné les risques d'intoxication qu'ils font courir au voisinage ainsi qu'aux intervenants qui devront être équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes et isolants.

### Risques d'intoxication

Le cyanure d'hydrogène est produit accidentellement :

- par réaction des cyanures métalliques en milieu acide (ou par leur décomposition dans l'organisme) ;

- par l'incendie ou la combustion des nitriles et polyacrylonitriles, des polyuréthanes, de laine, de soie...

### Pathologie - Toxicologie

#### Toxicité expérimentale

Elle ne sera pas abordée ici. Rappelons seulement que l'intérêt des études les plus récentes chez l'animal a été de découvrir, de vérifier et/ou de comparer le mécanisme d'action toxique du cyanure d'hydrogène ainsi que l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme [10 à 12].

La CL 50 chez le rat est de 484 ppm pour une exposition de 5 minutes [13 à 15].

#### Métabolisme [10 à 12, 15 à 18]

#### Pénétration dans l'organisme

En milieu industriel, l'intoxication aiguë est due le plus souvent à une absorption par voie pulmonaire de vapeurs.

Parmi les autres voies de pénétration, on peut citer :

- la voie digestive (exceptionnelle et généralement le fait d'intoxications volontaires) ;

- la voie cutanée (rôle favorisant des érosions cutanées et de l'hypersudation) ;

- la voie oculaire (rôle favorisant des conjonctivites).

#### Mécanisme d'action

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxdase mitochondriale bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxdase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence de cet effet anoxiant aigu.

#### Catabolisme et élimination

Dans des circonstances physiologiques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide, le plus important étant représenté par la Rhodanèse de Lang aboutissant à la formation de thiocyanates, substances de toxicité remarquablement inférieure, éliminées principalement par voie urinaire (et accessoirement par voie cutanée).

En dehors de ces processus enzymatiques existent d'autres voies d'élimination du toxique : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme de cyanure d'hydrogène, de dioxyde de carbone, etc.

Face à une absorption de grandes quantités de cyanure d'hydrogène, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

#### Toxicité sur l'homme

##### Aiguë [12, 16 à 21]

Il est habituel de distinguer trois formes cliniques : forme foudroyante ou suraiguë, forme aiguë et forme légère.

##### • Forme foudroyante

L'inhalation d'une forte concentration a un effet immédiat et entraîne la mort en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif avec apnée et collapsus cardio-vasculaire.

##### • Forme aiguë

Il apparaît, soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense ; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide, et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardio-vasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

##### • Forme légère

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses, avec ébriété, hébétude, état confusional, voire une discrète gêne respira-

toire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations de cyanure d'hydrogène en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Rappelons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les travailleurs exposés au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc...).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être mortelles immédiatement.

#### Chronique [12, 15, 17, 18, 22, 23]

On attribue un assez grand nombre d'atteintes pathologiques, discutables et non spécifiques, à l'exposition chronique aux vapeurs de cyanure d'hydrogène. Il semble qu'en milieu professionnel, on ne retrouve le plus souvent que des troubles :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges ;

- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;

- oculaires : conjonctivites.

Le contact cutané avec les solutions liquides peut être à l'origine de dermatoses eczématiformes.

#### Valeurs limites d'exposition

En France, le ministère du Travail a fixé pour le cyanure d'hydrogène la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicatives qui peuvent être admises dans l'air des locaux de travail. Ces valeurs correspondent respectivement à 10 ppm, soit 10 mg/m<sup>3</sup> et à 2 ppm, soit 2 mg/m<sup>3</sup>.

Aux Etats-Unis, l'ACGIH a fixé en 1996 à 4,7 ppm la valeur limite plafond d'exposition au cyanure d'hydrogène.

## REGLEMENTATION

### Hygiène et sécurité du travail

#### 1° Règles générales de prévention des risques chimiques

- Articles R. 231-54 à R. 231-54-8 du Code du travail.

#### 2° Aération et assainissement des locaux

- Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

- Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au J.O.).

- Arrêtés des 8 à 9 octobre 1987 (J.O. du 22 octobre 1987) et du 24 décembre 1993

(J.O. du 29 décembre 1993) relatifs aux contrôles des installations.

### 3° Prévention des incendies

– Articles R. 232-12 à R. 232-12-22 du Code du travail.

– Décret du 14 novembre 1988 (J.O. du 24 novembre 1988), section V, articles 43 et 44 (installation électriques) et arrêtés d'application.

– Décret du 17 juillet 1978 modifié et arrêtés d'application relatifs au matériel électrique utilisable dans les atmosphères explosives

### 4° Valeurs limites d'exposition

– Circulaire du ministère du Travail du 21 mars 1983 (non parue au J.O.).

### 5° Maladies de caractère professionnel

– Articles L. 461-6 et D. 461-1 et annexe du Code de la sécurité sociale : déclaration médicale de ces affections.

### 6° Classification et étiquetage

a) du cyanure d'hydrogène pur :

• Arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit la classification suivante :

Extrêmement inflammable R 12

Très toxique R 26

b) des solutions aqueuses de cyanure d'hydrogène en contenant 0,1 % ou plus :

• arrêté du 20 avril 1994 (J.O. du 8 mai 1994) qui prévoit les étiquetages suivants :

conc.  $\geq$  7 % T+ ; R 26/27/28

1 %  $\leq$  conc. < 7 % T ; R 23/24/25

0,1 %  $\leq$  conc. < 1 % Xn ; R 20/21/22.

c) des préparations renfermant du cyanure d'hydrogène :

• arrêté du 21 février 1990 modifié (J.O. du 24 mars 1990) ; des limites de concentration sont fixées à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994.

### 7° Travaux interdits

– Article R. 234-20 du Code du travail, concerne certains travaux interdits aux jeunes travailleurs de moins de dix-huit ans (fabrication et emploi industriel du cyanure d'hydrogène).

### 8° Protection des travailleurs lors des opérations de fumigation

– Décret du 26 avril 1988 (J.O. du 27 avril 1988).

### 9° Entreprises extérieures

– Arrêté du 19 mars 1993 (J.O. du 27 mars 1993) fixant en application de l'article R. 237-8 du Code du travail la liste des travaux dangereux pour lesquels il est établi par écrit un plan de prévention.

### Protection de l'environnement

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

– n° 1110, fabrication ;

– n° 1111, emploi ou stockage ;

– arrêtés du 10 juillet 1990 et du 1<sup>er</sup> mars 1993 modifiés relatifs aux rejets ;

– arrêté du 31 mars 1980 portant réglementation des installations électriques des établissements susceptibles de présenter des risques d'explosion.

### Protection de la population

• Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5170 du Code de la santé publique), décret du 29 décembre 1988 relatif à certaines substances et préparations dangereuses (J.O. du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (J.O. du 13 octobre 1990) :

– détention dans des conditions déterminées ;

– étiquetage (cf. 6°) ;

– cession réglementée.

• Article L. 16 du Code de la Santé publique interdisant l'emploi des gaz toxiques dans la désinsectisation, la dératisation ou la désinfection des locaux et arrêté du 1<sup>er</sup> mars 1950 (J.O. du 5 mars 1950) établissant la liste des gaz toxiques dont l'emploi est interdit (locaux d'habitation et locaux y attenants, établissements hospitaliers et établissements scolaires).

• Décret du 18 octobre 1950 modifié (J.O. du 20 octobre 1950 ; rect. du 3 novembre 1950) fixant les conditions d'utilisation des gaz toxiques non interdits pour la dératisation et la désinfection des navires.

### Utilisation en agriculture

• Loi du 2 novembre 1943 modifiée relative à l'organisation du contrôle des produits antiparasitaires à usage agricole.

• Arrêté du 4 août 1986 (J.O. du 22 août 1986) relatif aux conditions générales d'emploi de certains fumigants en agriculture et dispositions particulières visant l'acide cyanhydrique.

### Transport

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

#### 1° Transport par route et chemin de fer

– Transport national, ADR et RID : cette substance doit être déclarée sous l'une des rubriques suivantes :

1051-Cyanure d'hydrogène stabilisé ou

1614-Cyanure d'hydrogène stabilisé absorbé dans un matériau poreux

• Classe : 6.1

• Chiffre/lettre : 1°

• Etiquette : 6.1 et 3.

1613-Acide cyanhydrique ou

1613-Cyanure d'hydrogène en solution aqueuse

• Classe : 6.1

• Chiffre/lettre : 2°

• Etiquette : 6.1 et 3

3294-Cyanure d'hydrogène en solution alcoolique

• Classe : 6.1

• Chiffre/lettre : 2°

• Etiquette : 6.1 et 3

• Code danger : 663

• Code matière : 1613.

• Code danger : 663

• Code matière : 3294.

### 2° Transport par air

– IATA.

### 3° Transport par mer

– IMDG.

## RECOMMANDATIONS

En raison de la toxicité et de l'inflammabilité du cyanure d'hydrogène, des mesures sévères de prévention et de protection s'imposent lors du stockage et de la manipulation de cette substance.

### I. Au point de vue technique

#### Stockage

• Il s'effectuera à l'abri de toute source d'ignition dans des locaux séparés, construits en matériaux résistant au feu et tels que la température intérieure du local ne subisse pas une élévation anormale à la saison chaude. En dehors d'une large ventilation naturelle, les locaux seront pourvus d'une ventilation artificielle à grand débit, de manière à pouvoir diluer rapidement le cyanure d'hydrogène accidentellement diffusé dans les locaux. Les gaz seront refoulés dans l'atmosphère à une hauteur suffisante pour qu'il n'en puisse résulter de danger pour le voisinage. Toutes dispositions seront prises pour qu'il ne puisse y avoir d'accident tel que rupture du récipient, déversement direct des solutions vers les égouts ou les milieux naturels.

• Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés. Reproduire l'étiquetage en cas de fractionnement des emballages.

• Le matériel électrique, y compris l'éclairage sera conforme à la réglementation en vigueur.

• Il sera interdit de fumer.

• Le personnel chargé de la manutention sera pourvu d'appareils respiratoires ; il ne pourra pénétrer dans les locaux que sous la surveillance du préposé responsable du dépôt.

• Pour des conditions particulières de stockage, se reporter également aux textes réglementaires (chapitre Réglementation – Protection de l'environnement).

#### Manipulation

Les prescriptions relatives aux locaux de stockage sont applicables aux locaux où l'on manipule du cyanure d'hydrogène. En outre :

• Avertir le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à respecter et des mesures à prendre en cas

d'accident. Les procédures spéciales en cas d'urgence feront l'objet d'exercices d'entraînement.

- N'entreposer dans les ateliers que de très faibles quantités.
- Prévoir des installations ne permettant aucun dégagement de vapeurs toxiques.
- Procéder à de fréquents contrôles d'atmosphère.
- Éviter toute contamination avec le produit. Mettre à la disposition du personnel des effets de protection individuelle : gants, scaphandres autonomes... Ces effets seront maintenus en parfait état et nettoyés après usage.
- Ne pas fumer, boire et manger. Observer une hygiène corporelle très stricte : passage à la douche et changement de vêtements après le travail.
- Empêcher tout rejet atmosphérique et aqueux pollué par du cyanure d'hydrogène.
- Les déchets contaminés par du cyanure d'hydrogène seront conservés dans des récipients spéciaux, clos et étanches, avant d'être détruits.
- En cas de fuite, faire passer le cyanure d'hydrogène dans un récipient contenant une solution de soude. La solution ainsi formée ne doit pas être éliminée sans avoir subi au préalable un traitement de détoxication, soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé [30].
- Manipuler et utiliser les bouteilles de gaz comprimé en suivant scrupuleusement les indications données par le fabricant.
- Respecter les mesures de prévention lors des travaux d'entretien, de réparation et de transformation dans les réservoirs et les cuves [24].

## II. Au point de vue médical [10, 17, 20, 25 à 29]

### Aptitude

- A l'embauchage et aux examens périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires.
- Des dosages réguliers des thiocyanates urinaires et salivaires ont été proposés comme éventuelle surveillance biologique de l'exposition. En réalité, ils ne sont pas spécifiques de l'intoxication chronique et les résultats actuellement difficiles à interpréter, même en tenant compte des habitudes tabagiques et alimentaires des sujets.

### Conduite à tenir en cas d'inhalation et de projection

#### Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise, les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- D'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident, plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :
  - les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents ;

- les premiers soins aux victimes ;
- les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence.
- De prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques, ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

#### Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :

- des appareils de protection individuelle, avec appareils de détection des concentrations atmosphériques ;
- des douches ;
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque ;
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail [29].

#### Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, il faut :

- Alerter :
  - les secouristes ;
  - le SAMU et les pompiers ;
  - les responsables de l'usine ;
  - le médecin du travail et l'infirmier(e).
- Faire évacuer le personnel des locaux de travail.
- Revêtir les équipements de protection individuelle.
- Agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent.
- Soustraire la (ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée.
- Dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls).
- Mettre en route les premiers soins :
  - décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche, et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection ;
  - oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence.
- Accueillir et guider le SAMU et les pompiers.
- Mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence [29].

Il ne faut pas :

- Risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué.
- Pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche.
- Utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés [29].

#### En cas d'ingestion

Si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite à tenir que celle décrite plus haut.

#### Bibliographie

1. KIRK-OTHMER. - Encyclopedia of chemical technology New York, Londres, Interscience Publishers, 1978, vol. 7, pp. 307 à 319.
2. Chemical safety data sheet SD-67. Hydrocyanic acid. Washington, Manufacturing chemists' association, 1961.
3. GRIGNARD V. - Traité de chimie organique. Paris, Masson, 1941, t. XIII, pp. 789-802.
4. Occupational health guideline for hydrogen cyanide. Cincinnati, NIOSH, OSHA, 1978.
5. SAX N.I. - Dangerous properties of industrial materials New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1979, p. 728.
6. ZURLO N., METRICO L. - Simple methods for microdetermination of industrial toxics in air *Med. del Lav.*, avril 1960, pp. 281-283.
7. JACOBS M.B. - The analytical toxicology of industrial inorganic poisons. New York, Londres, Interscience Publishers, 1967, pp. 721-735.
8. GAGE J.C., TRUHAUT R., STRAFFORD N. - Methods for the determination of toxic substances in air. Londres, Butterworths, 1962, pp. 13-1-13.3.
9. NIOSH manual of analytical methods. 2<sup>e</sup> éd., vol. 3. Cincinnati, National Institute for Occupational Safety and Health, 1977, méthode S 250.
10. PRONCZUK de GARBINO J., BISMUTH C. - Propositions thérapeutiques actuelles en cas d'intoxication par les cyanures. *Tox. Eur. Res.*, 1981, 3, 2, pp. 69-76.
11. BOCQUET P., CHARY R., JAYOT J. - Toxicité percutanée de l'acide cyanhydrique. *Arch. Mal. Prof.*, 1960, 21, 7-8, pp. 456-458.
12. PAULET G. - L'intoxication cyanhydrique et son traitement. Paris, Masson, 1960, 115 p.
13. Registry of toxic effects of chemical substances. Cincinnati, NIOSH, 1982, vol. 2, p. 462.
14. The Merck Index. Rahway, Merck and Co., 1983, p. 696.

15. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. – Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> éd. New York, John Wiley and sons, 1981, vol. 2C, pp. 4845-4900.
16. AUBERTIN X. – Intoxications par l'acide cyanhydrique et ses dérivés ; leur thérapeutique d'urgence. *Arch. Mal. Prof.*, 1960, 21, 10-11, pp. 643-651.
17. PONTAL P.G., BISMUTH C. – Cyanures et toxiques cyanogéniques. In : Encyclopédie médico chirurgicale – Intoxications, maladies par agents physiques. Paris, Editions techniques, 10-1983, 16048 C 20.
18. LAUWERYS R.R. – Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. . Paris, Masson, 1982, pp. 35-48 et pp. 285-292.
19. ORLOWSKI A. – L'intoxication cyanhydrique. *Revue de la protection*, 1979, n° 227, pp. 27-30 et p. 34.
20. FAVAREL-GARRIGUES J.C., GABINSKI C., BUIL J. – Intoxications cyanhydriques aiguës (à propos d'une observation). *Concours médical*, 1982, 104, 29, pp. 4430-4435.
21. AMOORE J.E., HAUTALA E. – Odor as an aid to chemical safety : Odor threshold compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. of Appl. Tox.*, 1983, 3, n° 6, pp. 272-290.
22. CHAUMONT A.J. – L'intoxication chronique par les cyanures et l'acide cyanhydrique. *Arch. Mal. prof.*, 1960, 21, 10-11, pp. 660-662.
23. ELGHAWABI S.M. et coll. – Chronic cyanide exposure : a clinical radioisotope and laboratory study. *Brit. Journ. of Ind. Med.*, 1975, 32, 3, pp. 215-219.
24. Travaux dans les cuves et réservoirs. Recommandation CNAM R 276. INRS.
25. BASELT R.C. – Biological monitoring methods for industrial chemicals. Californie, Davis Biomedical Publications, 1980, pp. 94-95.
26. DELLA FIORENTINA H, DE WIEST F. – Recherche d'un indice biologique d'exposition chronique des travailleurs aux dérivés cyanés. *Arch. Mal. Prof.*, 1978, 40, 6-7, pp. 699-704.
27. PAULET G. – État actuel du traitement de l'intoxication cyanhydrique. Communication à la Société de médecine et d'hygiène du travail de Paris, 18 janvier 1984 (non publiée).
28. BISMUTH C., CANTINEAU J.P., PONTAL P., BAUD F., GARNIER R., POULOS L., BOLD A. – Priorité de l'oxygénation dans l'intoxication cyanhydrique. *J. Tox. Méd.*, 1984, t. 4, n° 2, pp. 107-121.
29. ROUSSELIN X., GARNIER R. – L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë. Documents pour le médecin du travail, n° 23, 1985.
30. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazard data. Tokyo, International Technical Information Institute, 1979, pp. 273-275. ■

## Méthodes de détermination dans l'air et dans l'eau [9, 10]

Le dosage des cyanures dans l'atmosphère se ramène presque toujours à un dosage dans une solution obtenue en faisant barboter l'air à analyser dans la soude diluée.

- Méthode titrimétrique de Liebig : titrage avec une solution de nitrate d'argent jusqu'à apparition d'une turbidité permanente. L'iode de potassium ou la *p*-diméthylaminobenzylidène-rhodamine peuvent être utilisés comme indicateurs de point final [11, 12].

- Méthodes colorimétriques ou spectrophotométriques basées sur la formation d'un halogénure de cyanogène qui donne une coloration avec les réactifs suivants :

- pyridine-benzidine [13 à 15] ;
- pyridine-*p*-toluidine [16] ;
- pyridine-pyrazolone [11, 12, 17, 18] ;
- pyridine-acide barbiturique [19].

- Méthodes potentiométriques [20 à 23].

Il existe également un tube réactif Draeger à réponse instantanée (tube cyanure 2/a).

## RISQUES

### Risques d'incendie [4, 6, 24]

Les cyanures de sodium et de potassium ne sont pas inflammables. Toutefois, en présence d'acides et de produits à réaction acide, ils se décomposent avec émission d'acide cyanhydrique, gaz très inflammable.

En cas d'incendie où sont impliquées ces substances, les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, les mousses, les poudres chimiques et les hydrocarbures halogénés ; il est recommandé de ne pas utiliser d'extincteur à dioxyde de carbone.

En raison de la toxicité des fumées émises, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants.

### Risques d'intoxication

Les cyanures alcalins peuvent provoquer des intoxications cyanhydriques par :

- inhalation d'acide cyanhydrique, résultant le plus souvent de la mise en présence accidentelle de cyanures avec un acide ;

- ingestion de cyanures, le plus souvent volontaire, aboutissant à la formation rapide d'acide cyanhydrique au contact de l'acidité gastrique ;

- pénétration cutanée, facilitée par l'existence de plaies, de brûlures, voire de lésions minimales, par les souillures vestimentaires et par l'hypersudation.

### Pathologie - Toxicologie

La toxicité des cyanures alcalins est tout à fait comparable à celle de l'acide cyanhydrique (cf. fiche toxicologique n° 4). En effet, ils se décomposent en milieu acide, même faible — acidité gastrique par exemple — avec formation d'acide cyanhydrique.

Les seules différences qui existent en pratique sont :

- les circonstances d'intoxication ;
- l'action caustique locale.

### Toxicité expérimentale

Elle ne sera pas abordée ici. Rappelons seulement que la compréhension des mécanismes d'action des intoxications cyanhydriques et l'efficacité d'un certain nombre de thérapeutiques adaptables à l'homme sont les points essentiels des plus récentes études chez l'animal [25 à 27].

Les DL 50 par voie orale chez le rat [28, 29] sont de :

- 15 mg/kg pour le cyanure de sodium ;
- 10 mg/kg pour le cyanure de potassium.

### Métabolisme [5, 25, 27, 30 à 32]

#### Mécanisme d'action toxique

L'ion cyanure est un poison cellulaire. Il se lie à certains ions métalliques, en particulier à l'ion ferrique de la cytochrome-oxydase mitochondriale, bloquant ainsi la respiration cellulaire. Les tissus les plus riches en cytochrome-oxydase (cerveau, rétine) sont les plus sensibles et les plus rapidement touchés. Les manifestations cliniques observées sont la conséquence de cet effet anoxiant aigu.

#### Catabolisme et élimination

Dans des circonstances physiologi-

ques, plusieurs systèmes enzymatiques permettent une détoxification rapide, le plus important étant représenté par la Rhodanèse de Lang aboutissant à la formation de thiocyanates, substances de toxicité notablement inférieure, éliminées principalement par voie urinaire et accessoirement par voie cutanée.

En dehors de ces processus enzymatiques, existent d'autres voies d'élimination du toxique : formation de cyanocobalamine, élimination respiratoire sous forme d'acide cyanhydrique, de dioxyde de carbone, etc.

Face à une absorption de grandes quantités d'acide cyanhydrique, tous ces mécanismes de détoxification sont débordés.

### Toxicité sur l'homme

#### Aiguë [27, 30 à 35]

Il est habituel de distinguer trois formes cliniques :

##### 1. Forme foudroyante (ou suraiguë)

Les effets sont immédiats et la mort survient en quelques minutes dans un tableau de coma convulsif, avec apnée et collapsus cardio-vasculaire.

##### 2. Forme aiguë

Soit immédiatement, soit après un bref temps de latence, il apparaît une perte de connaissance brutale, parfois précédée de céphalées, vertiges, ébriété, oppression thoracique et angoisse intense ; les troubles de conscience sont accompagnés d'une respiration ample et rapide, et souvent de convulsions. L'évolution se fait rapidement vers un coma profond avec cyanose, collapsus cardio-vasculaire, parfois œdème aigu pulmonaire, puis arrêt cardio-respiratoire.

##### 3. Forme légère

Les intoxications bénignes se résument souvent à quelques sensations vertigineuses, avec ébriété, hébétude, état confusionnel, voire une discrète gêne respiratoire. Cette symptomatologie ne doit pas forcément être négligée et peut nécessiter certaines mesures thérapeutiques.

Enfin, la perception olfactive d'émanations d'acide cyanhydrique en faible quantité donne souvent lieu à un véritable état de panique, accompagné d'un certain degré d'anxiété et d'angoisse. L'absence de signes de gravité ne doit pas faire sous-estimer le danger et on procédera à une évacuation des locaux

de travail et à une vérification des teneurs atmosphériques.

Précisons que le seuil de perception olfactive est inférieur à 1 ppm chez les sujets attentifs, sains et non habitués, mais qu'il existe une modification de ce seuil chez les personnes exposées au long cours (accoutumance, anesthésie olfactive, etc.).

D'une manière générale, on estime que des taux atmosphériques d'acide cyanhydrique supérieurs à 50 ppm respirés pendant plus d'une demi-heure représentent un risque important et que 200 à 400 ppm ou plus pendant quelques minutes sont des concentrations susceptibles d'être mortelles immédiatement.

*Chronique* [5, 27, 31, 32, 36, 37]

On attribue un assez grand nombre d'atteintes pathologiques, discutables et non spécifiques, à l'exposition chronique aux cyanures et aux vapeurs d'acide cyanhydrique. Il semble qu'en milieu professionnel on ne retrouve le plus souvent que des troubles :

- généraux : céphalées, asthénie, vertiges ;
- digestifs : nausées, vomissements, gastralgies, parfois crampes abdominales ;
- sensoriels : altérations des qualités olfactives et gustatives ;
- oculaires : conjonctivites.

Le contact cutané avec les cyanures alcalins entraîne parfois l'apparition de lésions caustiques (ulcérations, brûlures) et peut être à l'origine de dermatoses eczématiformes.

#### *Valeur limite d'exposition*

En France, le ministère du Travail a fixé pour les cyanures la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise dans l'air des locaux de travail. Cette valeur (exprimée en HCN) correspond à une concentration de 2 mg/m<sup>3</sup>.

## **RÈGLEMENTATION**

### **Hygiène et sécurité du travail**

#### **1° Aération et assainissement des locaux**

— Articles R. 232-5 à R. 232-5-14 du Code du travail.

— Circulaire du ministère du Travail du 9 mai 1985 (non parue au *J.O.*).

— Arrêtés des 8 et 9 octobre 1987 (*J.O.* du 22 octobre 1987) relatifs aux contrôles des installations.

#### **2° Valeur limite d'exposition**

— Circulaire du ministère du Travail du 21 mars 1983 (non parue au *J.O.*).

#### **3° Maladies de caractère professionnel**

— Article L. 461-6 du Code de la sécurité sociale et décret du 3 août 1963 (*J.O.* du 23 août 1963) : déclaration médicale de ces affections.

#### **4° Étiquetage**

a) Des cyanures de sodium et de potassium *purs* :

— Arrêté du 10 octobre 1983 modifié (*J.O.* du 21 janvier 1984) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au *J.O.*). Cet arrêté prévoit des étiquettes comportant notamment :

- le symbole *Très toxique* ;
- l'énumération des risques particuliers et des conseils de prudence.

b) des *préparations* renfermant du cyanure de sodium ou du cyanure de potassium :

- arrêté du 21 février 1990 (*J.O.* du 24 mars 1990) et circulaire du 29 janvier 1986 (non parue au *J.O.*).

#### **5° Travaux interdits**

— Article R. 234-21 du Code du travail : interdiction d'occuper les jeunes travailleurs de moins de dix-huit ans à la manipulation des cyanures.

### **Protection de l'environnement**

Installations classées pour la protection de l'environnement, Paris, Imprimerie des Journaux officiels, brochures n° 1001 :

- n°s 121 et 288, ateliers où l'on emploie des cyanures de sodium et de potassium ;
- n° 166, fabrication des cyanures.

— Arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitements de surface.

— Arrêté du 10 juillet 1990 relatif aux rejets de cyanures.

### **Protection de la population**

Décret du 29 décembre 1988 relatif aux substances et préparations vénéneuses (articles R. 5149 à R. 5167 du Code de la Santé publique) (*J.O.* du 31 décembre 1988) et circulaire du 2 septembre 1990 (*J.O.* du 13 octobre 1990) :

- détention dans des conditions déterminées,
- étiquetage (cf. 4°),
- cession réglementée.

### **Transport**

Se reporter éventuellement aux règlements suivants :

#### **1° Transport national** (route, chemin de fer)

— RTMD (arrêté du 15 avril 1945 modifié).

solides

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 103 a
- Étiquette : n° 6.1
- Code danger : 66
- Code matière : 2811

en solution aqueuse

- Classe : 6.1
- Groupe : 61 103 b
- Étiquette : n° 6.1
- Code danger : 66
- Code matière : 1935

#### **2° Transport international** (route, chemin de fer)

— ADR et RID.

#### **3° Transport par air**

— IATA.

#### **4° Transport dans les ports maritimes et par mer**

- RPM (arrêté du 27 juin 1951 modifié)
- IMDG (OMCI).

## RECOMMANDATIONS

En raison de la grande toxicité des cyanures, des mesures très sévères de prévention et de protection s'imposent lors de leur stockage et de leur manipulation.

### I. Au point de vue technique

[4, 27, 35, 38]

#### Stockage

- Il s'effectuera dans des locaux spéciaux, bien ventilés, fermés à clef et d'accès interdit à toute personne ne possédant pas une autorisation spéciale.
- Le sol et les murs de ces locaux seront construits en matériaux imperméables ; le sol sera légèrement incliné dans la direction d'un dispositif de récupération. Ils seront toujours en parfait état d'entretien et de propreté.
- Les récipients seront soigneusement fermés et étiquetés ; ils seront tenus à l'écart de l'humidité, de la chaleur, des acides (formation d'acide cyanhydrique) et des produits susceptibles de réagir vivement avec les cyanures de sodium et de potassium : chlorates, nitrites, acide nitrique, fluor.
- Toute utilisation des produits ou réparation des récipients seront interdites à l'intérieur du dépôt.
- Des appareils de protection respiratoire autonomes isolants, pour intervention d'urgence, seront prévus à proximité immédiate des locaux ; le personnel sera familiarisé avec l'usage et le port de ces appareils.

#### Manipulation

- Le personnel sera averti de la grande toxicité des cyanures, de la nature des produits susceptibles de réagir de manière dangereuse avec eux, des précautions à respecter et des mesures à prendre en cas d'accident.
- L'inhalation de poussières ou vapeurs devant être absolument évitée, utiliser les cyanures de sodium et de potassium en appareils clos et étanches chaque fois que cela est techniquement possible. Sinon, prévoir une aspiration des poussières ou vapeurs susceptibles de se former (acide cyanhydrique notamment).
- On procédera à de fréquents contrôles d'atmosphère.

- La manipulation à main nue des cyanures à l'état sec ou en solution sera interdite.

- Des effets de protection individuelle seront mis à la disposition du personnel : combinaison avec serrage au cou, aux poignets et aux chevilles, bottes, coiffe, gants, lunettes, appareils respiratoires à haut pouvoir d'arrêt, voire cagoules en surpression pour certaines opérations. Ces effets seront maintenus en bon état.

- Les locaux et postes de travail seront maintenus en parfait état de propreté ; ils seront nettoyés fréquemment, soit par lavage, soit par aspiration mécanique.

- Une hygiène corporelle très stricte sera observée : passage à la douche et changement de vêtements après le travail, lavage des mains et du visage avant les repas.

- Des douches seront prévues pour le personnel ; on mettra également à la disposition de chaque ouvrier une armoire-vestiaire individuelle à deux compartiments, ou mieux, deux armoires-vestiaires séparées pour éviter toute souillure des vêtements de ville par les vêtements de travail.

- Il sera interdit de boire, de manger et de fumer pendant le travail.

- Les déchets de cyanures seront conservés dans des récipients spéciaux, clos et étanches, avant d'être détruits. Il convient d'éviter toute contamination de ces déchets ou des eaux cyanurées par des produits acides.

- En aucun cas, ces déchets, ainsi que les eaux cyanurées, ne seront éliminés sans avoir subi au préalable un traitement de détoxification, soit dans l'entreprise, soit dans un centre spécialisé. Ce traitement peut notamment être effectué au moyen d'hypochlorite de sodium en milieu alcalin, de chlore, de sulfate de fer ou de composés peroxydés.

### II. Au point de vue médical

[25, 31, 34, 40 à 43]

#### 1. Aptitude

- A l'embauchage et aux examens périodiques, on se souviendra que les risques d'intoxication cyanhydrique sont plus grands pour les sujets atteints d'affections cutanées et respiratoires.

- Des dosages réguliers des thiocya-

nates urinaires et salivaires ont été proposés comme éventuelle surveillance biologique de l'exposition. En réalité, ils ne sont pas spécifiques de l'intoxication chronique et les résultats sont actuellement difficiles à interpréter, même en tenant compte des habitudes tabagiques et alimentaires des sujets.

### 2. Conduite à tenir en cas d'inhalation d'acide cyanhydrique formé par la décomposition des cyanures de sodium et de potassium

#### 2.1. Organisation des secours

Il est de la responsabilité du médecin du travail en collaboration avec les responsables de sécurité de l'entreprise, les secouristes et les organismes extérieurs de secours d'urgence :

- d'établir un plan d'intervention précis en cas d'accident, plan nécessairement affiché dans les locaux de travail et comportant :
  - les précautions à prendre pour éviter d'autres accidents,
  - les premiers soins aux victimes,
  - les coordonnées des personnes et organismes à appeler d'urgence ;
- de prévoir le matériel nécessaire pour cette intervention.

L'importance des risques potentiels d'intoxication aiguë cyanhydrique nécessite une formation et une information bien organisées de l'ensemble du personnel et la présence de secouristes entraînés aux gestes de premiers secours à appliquer dans ces accidents spécifiques, ces secouristes devant nécessairement être recyclés périodiquement.

#### 2.2. Matériel

Le médecin du travail doit prévoir un minimum de matériel de secours, placé à proximité des ateliers et en dehors des zones à risque, vérifié et entretenu régulièrement, de préférence en deux exemplaires ou plus. Il comprendra :

- des appareils de protection individuelle, avec appareils de détection des concentrations atmosphériques ;
- des douches ;
- un matériel de ventilation assistée et surtout d'oxygénothérapie avec masque ;
- une trousse d'urgence dont le contenu et l'utilisation seront précisés par le médecin du travail [43].

### 2.3. Conduite à tenir

En cas de malaise faisant suspecter l'intoxication cyanhydrique, il faut :

- alerter :
  - les secouristes,
  - le SAMU et les pompiers,
  - les responsables de l'usine,
  - le médecin du travail et l'infirmier(ère) ;
- faire évacuer le personnel des locaux de travail ;
- revêtir les équipements de protection individuelle ;
- agir sur la source d'émission et mettre en marche les ventilations de secours si elles existent ;
- soustraire la (ou les) victime(s) de l'atmosphère polluée ;
- dresser un bilan rapide sur son (leur) état : conscience, respiration, circulation (pouls) ;
- mettre en route les premiers soins :
  - décontamination cutanée, en cas de besoin, après déshabillage complet, sous la douche et par une personne ayant revêtu un équipement individuel de protection,
  - oxygénothérapie au masque ou, à défaut, ventilation assistée au masque, jusqu'à l'arrivée des secours médicaux d'urgence ;
- accueillir et guider le SAMU et les pompiers ;
- mettre à la disposition des médecins intervenants les thérapeutiques contenues dans la trousse d'urgence [43].

Il ne faut pas :

- risquer de provoquer des accidents en chaîne lors de l'évacuation de l'intoxiqué ;
- pratiquer de ventilation assistée au bouche à bouche ;
- utiliser abusivement d'autres thérapeutiques que celles préconisées par les médecins ou les organismes spécialisés [43].

### 3. En cas d'ingestion

Seulement si le sujet est parfaitement conscient, on s'efforcera d'obtenir l'évacuation du toxique par vomissements provoqués. Ensuite, on appliquera la même conduite à tenir que celle décrite précédemment.

### Bibliographie

1. PASCAL P. — Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1963, t. II, 2<sup>e</sup> fascicule, pp. 616-621 ; 1966, t. II, 1<sup>er</sup> fascicule, pp. 934-944.
2. KIRK-OTTMER. — Encyclopedia of chemical technology. New York, Londres, Interscience Publishers, 1978, vol. 7, pp. 320-329.
3. WEAST R.C. — Handbook of chemistry and physics. Cleveland, CRC Press, 1974-1975.
4. Sodium cyanide. Chemical safety data sheet SD-30. Washington, Manufacturing Chemists' Association, 1967.
5. CLAYTON G.D., CLAYTON F.E. — Patty's industrial hygiene and toxicology, 3<sup>e</sup> ed. New York, John Wiley and sons, 1981, vol. 2C, pp. 4845-4900.
6. SAX N.I. — Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1979, pp. 526, 927 et 979.
7. Manual of hazardous chemical reactions. Boston, National fire protection association, 1971, pp. 88, 113, 167, 169 et 173.
8. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Berlin, Verlag Chemie, 1953, t. 22, pp. 881-882.
9. SIMON M. — Determination of cyanide in industry waste water. *Tech. Eau*, 1966, n° 239, pp. 17-22 et *Chem. abstr.* 66-58699 p.
10. RUCH W.E. — Quantitative analysis of gaseous pollutants. Londres, Ann Arbor-Humphrey science publishers, 1970, pp. 124-130.
11. JACOBS M.B. — The analytical toxicology of industrial inorganic poisons. New York, Londres, Interscience Publishers, 1967, pp. 721-741.
12. KOLTHOFF I.M. et coll. — Treatise on analytical chemistry. New York, Londres, Wiley-Interscience, 1971, vol. 2, pp. 527-529 et pp. 547-562.
13. IONESCU C., NESTORESCU B. — A new method for the determination of HCN and cyanides in the air and in biologic products. *Romanian med. rev.*, 1965, 4, pp. 17-20 et *Chem. abstr.* 64-20179 c.
14. MIRSCK E., KARSCH V. — Rapid colorimetric determination of cyanide in the range of 0,1 to 4 mg/l. *Wasserwirtsch-Wassertechn.*, 1963 15 (6), p. 207 et *Chem. abstr.* 64-1350 g.
15. GAGE J.C., STRAFFORD N., TRUHAUT R. — Methods for the determination of toxic substances in air. Londres, Butterworths, 1962, pp. 13.1-13.3.
16. HANSON N.W., REILLY D.A., STAGG H.E. — The determination of toxic substances in air. Cambridge, Hefter, 1965, pp. 139-145.
17. HISSEL J., CADOT-DETHIER M. — The determination of cyanides in water. *Tribune Cebedeau*, 1965, 18, pp. 272-296 et *Chem. abstr.* 63-16028 h.
18. ROBERTS R.F., BARRY J. — Determination of small amounts of cyanides in the presence of ferrocyanide by distillation under reduce pressure. *Analyst*, 1971, 96 (1140), pp. 209-212 et *Chem. abstr.* 74-130203 n.
19. ZUSE M. — Spectrophotometric determination of cyanide, hypochlorite, chromate and nitrile in sewage water. *Galvanotechnik*, 1966, 57 (8), pp. 500-504 et *Chem. abstr.* 65-19827 c.
20. MAURER O. — Reference electrode for cyanide on chloride determination. *Chem. abstr.* 70 p., 64-082 f.
21. MASCINI M. — Ion specific membrane electrodes, a new method for the determination of water and air pollution. Analytical results with membrane electrodes and models for industrial use. *Inquinamento*, 1971, 13 (2), pp. 21-29 et *Chem. abstr.* 75, 67-260 b.
22. GERCHMAN L., RECHNITZ G. — Potentiometric titration of cyanide using the cation sensitive glass electrode as indicator. *Anal. chem.*, 1967, 230 (4), pp. 265-271 et *Chem. abstr.* 68-26691 c.
23. NIOSH manual of analytical methods, 2<sup>e</sup> ed., vol. 3, Cincinnati, US Department of health, education and welfare, 1977, méthode S 250.
24. Occupational health guideline for cyanide. Cincinnati, NIOSH, OSHA, 1978.
25. PRONCZUK DE GARBINO J., BISMUTH C. — Propositions thérapeutiques actuelles en cas d'intoxication par les cyanures. *Toxicological European Research*, 1981, 3, 2, pp. 69-76.
26. BOCQUET P., CHARY R., JAYOT J. — Toxicité percutanée de l'acide cyanhydrique. *Arch. Mal. Prof.*, 1960, 21, 7-8, pp. 456-458.
27. PAULET G. — L'intoxication cyanhydrique et son traitement. Paris, Masson, 1960, 115 p.
28. Registry of toxic effects of chemical substances. Cincinnati, NIOSH, éd. 1982, vol. 3, pp. 270 et 604.
29. The Merck Index. Rahway, Merck and Co., 1983, pp. 1100 et 1233.
30. AUBERTIN X. — Intoxications par l'acide cyanhydrique et ses dérivés ; leur thérapeutique d'urgence. *Arch. Mal. Prof.*, 1960, 21, 10-11, pp. 643-651.
31. PONTAL P.G., BISMUTH C. — Cyanures et toxiques cyanogéniques. In : *Encyclopédie médico-chirurgicale. Intoxications, maladies par agents physiques*. Paris, Éditions techniques, 10-1983, 16048 C 20.
32. LAUWERYS R.R. — Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Paris, Masson, 1982, pp. 35-48 et pp. 285-292.
33. ORLOWSKI A. — L'intoxication cyanhydrique. *Revue de la protection*, 1979, n° 227, pp. 27-30 et p. 34.
34. FAVAREL-GARRIGUES J.C., GABINSKI C., BUIL J. — Intoxications cyanhydriques aiguës (à propos d'une observation). *Concours médical*, 1982, 104, 29, pp. 4430-4435.
35. AMOORE J.E., HAUTALA E. — Odor as an aid to chemical safety : Odor threshold compared with threshold limit values

- and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journ. of Appl. Tox.*, 1983, 3, n° 6, pp. 272-290.
36. CHAUMONT A.J. — L'intoxication chronique par les cyanures et l'acide cyanhydrique. *Arch. Mal. Prof.*, 1960, 21, 10-11, pp. 660-662.
37. ELGHAWABI S.M. et coll. — Chronic cyanide exposure : a clinical radioisotope and laboratory study. *Brit. Journ. of Ind. Med.*, 1975, 32, 3, pp. 215-219.
38. Destruction des cyanures. Paris, Produits chimiques Ugine Kuhlmann, note n° 347-04-72, 24 p.
39. BASELT R.C. — Biological monitoring methods for industrial chemicals. California, Davis Biomedical Publications, 1980, pp. 94-95.
40. DELLA FIORENTINA H., DE WIEST F. — Recherche d'un indice biologique d'exposition chronique des travailleurs aux dérivés cyanés. *Arch. Mal. Prof.*, 1978, 40, 6-7, pp. 699-704.
41. PAULET G. — État actuel du traitement de l'intoxication cyanhydrique. Communication à la Société de médecine et d'hygiène du travail de Paris, 18 janvier 1984 (non publiée).
42. BISMUTH C., CANTINEAU J.P., PONTAL P., BAUD F., GARNIER R., POULOS L. et BOLO A. — Priorité de l'oxygénation dans l'intoxication cyanhydrique. *Journal de toxicologie médicale*, 1984, t. 4, n° 2, pp. 107-221.
43. ROUSSELIN X., GARNIER R. — L'intoxication cyanhydrique : conduite à tenir en milieu de travail et aspect actuel du traitement de l'intoxication aiguë. Documents pour le médecin du travail, n° 23, 1985. ■



# **Annexe 2**



**\* Table 1 : Données cristallographiques du composé [Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]·5H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH .**

Formule empirique	C <sub>49</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>2</sub> MoN <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1178.04	
Température (K)	293(2)	
λ (Å)	0.71073	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	
Paramètres de maille (Å)	a = 11.3006(4)	α = 81.799(2)°.
	b = 12.0886(5)	β = 79.787(2)°.
	c = 22.9589(9)	γ = 62.873(2)°.
Volume (Å <sup>3</sup> )	2740.31(18)	
Z	2	
Densité calculée	1.428 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	1.055 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1200	
Domaine angulaire de l'enregistrement	1.81 à 30.09°.	
Indices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 14, -32 ≤ l ≤ 23	
nb. de réflexions enregistrées	21078	
nb. de réflexions indépendantes	15533 [R(int) = 0.0358]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	15533 / 0 / 667	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071	
Indice final R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0788, wR2 = 0.2055	
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.1315, wR2 = 0.2388	
Δρ <sub>min</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	- 0.979	
Δρ <sub>max</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	+ 1.508	

**\* Table 2 : Coordonnées atomiques ( x 10<sup>4</sup>) pour [Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]·5H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH .**

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	614(1)	7734(1)	2506(1)	31(1)
Cu(1)	-1459(1)	5190(1)	3934(1)	35(1)
Cu(2)	-788(1)	11983(1)	1233(1)	43(1)
N(1)	-3000(4)	6374(4)	3507(2)	38(1)
N(2)	-1776(5)	3914(4)	3490(2)	42(1)
C(1)	-3514(6)	7599(5)	3523(3)	45(1)
C(2)	-4632(6)	8403(6)	3254(3)	49(1)
C(3)	-5206(6)	7909(7)	2955(3)	58(2)
C(4)	-4671(5)	6643(6)	2929(3)	48(1)
C(5)	-3549(5)	5874(6)	3206(2)	41(1)
C(6)	-2839(5)	4489(5)	3195(2)	41(1)
C(7)	-3234(6)	3818(6)	2898(3)	52(2)
C(8)	-2489(7)	2525(7)	2907(3)	62(2)
C(9)	-1398(7)	1965(7)	3190(3)	61(2)
C(10)	-1076(6)	2699(5)	3489(3)	50(1)
N(3)	-2610(4)	5288(4)	4736(2)	40(1)
N(4)	-60(4)	3967(4)	4418(2)	38(1)
C(11)	-3926(6)	6021(6)	4876(3)	50(1)
C(12)	-4597(6)	6002(6)	5438(3)	56(2)
C(13)	-3894(7)	5184(7)	5876(3)	63(2)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

C(14)	-2559(6)	4413(7)	5740(3)	56(2)
C(15)	-1927(5)	4466(5)	5165(2)	38(1)
C(16)	-487(5)	3692(5)	4975(2)	38(1)
C(17)	375(6)	2764(6)	5335(3)	48(1)
C(18)	1711(6)	2111(6)	5112(3)	54(2)
C(19)	2162(6)	2402(6)	4544(3)	57(2)
C(20)	1239(6)	3341(6)	4201(3)	46(1)
N(5)	-1699(5)	11669(5)	652(2)	47(1)
N(6)	603(5)	11783(5)	465(2)	48(1)
C(21)	-2844(7)	11577(6)	794(3)	58(2)
C(22)	-3490(8)	11445(8)	382(4)	71(2)
C(23)	-2946(8)	11440(7)	-206(3)	68(2)
C(24)	-1765(8)	11500(6)	-353(3)	57(2)
C(25)	-1132(6)	11621(5)	81(2)	46(1)
C(26)	174(6)	11668(5)	-24(2)	46(1)
C(27)	926(7)	11598(6)	-577(3)	58(2)
C(28)	2151(8)	11610(8)	-627(3)	69(2)
C(29)	2611(9)	11693(9)	-140(4)	80(2)
C(30)	1777(8)	11788(7)	408(3)	61(2)
N(7)	-2143(6)	13826(5)	1314(2)	55(1)
N(8)	126(5)	12476(5)	1738(2)	45(1)
C(31)	-3359(9)	14438(7)	1132(4)	77(2)
C(32)	-4139(11)	15706(8)	1192(5)	100(3)
C(33)	-3644(10)	16364(7)	1419(4)	89(3)
C(34)	-2446(9)	15751(6)	1620(3)	70(2)
C(35)	-1696(7)	14471(5)	1572(3)	54(2)
C(36)	-415(7)	13710(6)	1812(3)	47(1)
C(37)	175(8)	14173(7)	2116(3)	61(2)
C(38)	1343(9)	13380(9)	2335(4)	75(2)
C(39)	1901(8)	12115(8)	2279(3)	66(2)
C(40)	1240(7)	11704(7)	1969(3)	56(2)
N(9)	-269(4)	5816(4)	3427(2)	39(1)
N(10)	-565(5)	10460(4)	1744(2)	44(1)
C(41)	97(5)	6448(5)	3102(2)	34(1)
C(42)	-174(5)	9519(5)	2018(2)	37(1)
N(11)	3063(5)	8353(5)	1753(3)	58(1)
C(43)	2237(5)	8095(5)	2019(3)	42(1)
N(12)	-1955(5)	9443(5)	3452(2)	51(1)
C(44)	-1059(5)	8871(5)	3117(2)	37(1)
N(13)	1415(7)	6162(6)	1329(3)	69(2)
C(45)	1118(6)	6717(5)	1731(2)	44(1)
N(14)	3382(5)	5132(5)	2725(2)	54(1)
C(46)	2439(5)	6047(5)	2654(2)	42(1)
N(15)	-2205(5)	8072(6)	2099(2)	55(1)
C(47)	-1220(6)	7932(5)	2233(2)	40(1)
N(16)	1702(6)	8583(6)	3525(3)	64(2)
C(48)	1329(6)	8304(6)	3162(2)	42(1)
O(1W)	5535(5)	912(6)	4038(3)	84(2)
O(2W)	4187(7)	2437(7)	3080(4)	122(3)
O(3W)	4454(7)	9839(7)	1183(4)	117(3)
O(4W)	-4515(8)	10578(9)	2053(4)	143(4)
O(5W)	4633(10)	9162(8)	4744(4)	154(4)
C(1S)	3002(12)	8310(16)	4528(5)	129(5)
O(1S)	1760(30)	9080(30)	4861(17)	490(20)

**\* Table 3 : Paramètres d'anisotropie thermique ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) pour  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .**

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Mo(1)	32(1)	28(1)	30(1)	5(1)	-4(1)	-12(1)
Cu(1)	35(1)	32(1)	36(1)	7(1)	-6(1)	-15(1)
Cu(2)	59(1)	30(1)	34(1)	4(1)	-9(1)	-16(1)
N(1)	36(2)	38(2)	40(2)	6(2)	-6(2)	-18(2)
N(2)	41(2)	35(2)	48(3)	-3(2)	-4(2)	-17(2)
C(1)	48(3)	39(3)	46(3)	9(2)	-10(2)	-19(3)
C(2)	45(3)	39(3)	58(4)	11(3)	-12(3)	-15(3)
C(3)	37(3)	69(4)	62(4)	16(3)	-13(3)	-20(3)
C(4)	35(3)	54(4)	55(3)	1(3)	-10(2)	-21(3)
C(5)	39(3)	48(3)	39(3)	2(2)	-1(2)	-24(2)
C(6)	39(3)	45(3)	42(3)	-7(2)	5(2)	-24(2)
C(7)	46(3)	62(4)	54(3)	-12(3)	3(3)	-30(3)
C(8)	63(4)	67(5)	71(4)	-30(4)	12(4)	-41(4)
C(9)	65(4)	45(4)	74(5)	-11(3)	3(4)	-28(3)
C(10)	50(3)	34(3)	63(4)	-5(3)	-3(3)	-16(3)
N(3)	38(2)	37(2)	40(2)	4(2)	-3(2)	-15(2)
N(4)	34(2)	35(2)	39(2)	6(2)	-6(2)	-13(2)
C(11)	38(3)	51(4)	48(3)	3(3)	-1(2)	-13(3)
C(12)	41(3)	54(4)	55(4)	-5(3)	8(3)	-10(3)
C(13)	58(4)	74(5)	43(3)	3(3)	10(3)	-25(4)
C(14)	48(3)	65(4)	39(3)	7(3)	1(3)	-18(3)
C(15)	39(3)	35(3)	37(3)	3(2)	-6(2)	-16(2)
C(16)	40(3)	34(3)	38(3)	5(2)	-8(2)	-14(2)
C(17)	53(3)	45(3)	40(3)	7(2)	-12(3)	-17(3)
C(18)	49(3)	47(3)	55(4)	10(3)	-16(3)	-12(3)
C(19)	39(3)	52(4)	65(4)	2(3)	-11(3)	-8(3)
C(20)	42(3)	45(3)	44(3)	5(2)	-4(2)	-15(3)
N(5)	57(3)	38(3)	42(2)	3(2)	-12(2)	-18(2)
N(6)	62(3)	38(3)	38(2)	1(2)	-6(2)	-17(2)
C(21)	68(4)	53(4)	47(3)	3(3)	-11(3)	-20(3)
C(22)	66(5)	72(5)	71(5)	-7(4)	-12(4)	-27(4)
C(23)	81(5)	66(5)	61(4)	5(4)	-30(4)	-30(4)
C(24)	77(5)	46(4)	43(3)	3(3)	-19(3)	-20(3)
C(25)	63(4)	29(3)	34(3)	2(2)	-13(2)	-10(3)
C(26)	62(4)	35(3)	35(3)	4(2)	-6(2)	-19(3)
C(27)	69(4)	53(4)	36(3)	3(3)	-6(3)	-15(3)
C(28)	68(5)	82(5)	45(4)	0(3)	2(3)	-28(4)
C(29)	81(6)	102(7)	59(4)	-1(4)	3(4)	-49(5)
C(30)	70(4)	70(5)	49(4)	0(3)	-6(3)	-37(4)
N(7)	69(4)	36(3)	51(3)	3(2)	-18(3)	-12(2)
N(8)	59(3)	39(3)	37(2)	-2(2)	-7(2)	-23(2)
C(31)	82(5)	50(4)	80(5)	-2(4)	-28(4)	-6(4)
C(32)	96(7)	49(5)	114(8)	1(5)	-33(6)	10(5)
C(33)	103(7)	34(4)	94(6)	0(4)	-18(5)	0(4)
C(34)	100(6)	39(4)	61(4)	-12(3)	5(4)	-23(4)
C(35)	77(4)	31(3)	43(3)	-1(2)	4(3)	-18(3)
C(36)	60(4)	42(3)	40(3)	-6(2)	8(3)	-27(3)
C(37)	70(5)	55(4)	66(4)	-20(3)	6(4)	-36(4)

C(38)	83(6)	95(6)	70(5)	-30(5)	3(4)	-58(5)
C(39)	70(5)	69(5)	62(4)	-12(4)	-10(4)	-30(4)
C(40)	64(4)	55(4)	49(3)	-2(3)	-7(3)	-27(3)
N(9)	36(2)	35(2)	41(2)	6(2)	-4(2)	-14(2)
N(10)	52(3)	33(2)	40(2)	9(2)	-9(2)	-16(2)
C(41)	37(3)	30(2)	35(2)	6(2)	-6(2)	-16(2)
C(42)	43(3)	36(3)	32(2)	1(2)	-1(2)	-20(2)
N(11)	43(3)	59(3)	63(3)	17(3)	-3(2)	-22(3)
C(43)	36(3)	37(3)	47(3)	7(2)	-6(2)	-12(2)
N(12)	55(3)	43(3)	54(3)	-3(2)	1(2)	-23(2)
C(44)	37(3)	33(3)	38(3)	4(2)	-1(2)	-15(2)
N(13)	80(4)	51(3)	55(3)	-7(3)	-7(3)	-11(3)
C(45)	52(3)	32(3)	35(3)	1(2)	-4(2)	-9(2)
N(14)	44(3)	48(3)	58(3)	9(2)	-14(2)	-11(2)
C(46)	39(3)	37(3)	43(3)	6(2)	-5(2)	-14(2)
N(15)	52(3)	76(4)	41(3)	-2(3)	-8(2)	-33(3)
C(47)	49(3)	41(3)	28(2)	3(2)	-4(2)	-20(3)
N(16)	58(3)	81(4)	60(3)	-10(3)	-12(3)	-35(3)
C(48)	38(3)	48(3)	39(3)	2(2)	-5(2)	-19(2)
O(1W)	56(3)	90(4)	73(3)	-15(3)	-2(3)	-3(3)
O(2W)	96(5)	115(6)	146(7)	36(5)	-55(5)	-37(4)
O(3W)	85(5)	117(6)	135(6)	27(5)	3(4)	-49(4)
O(4W)	96(5)	159(8)	124(6)	45(6)	-18(5)	-27(5)
O(5W)	161(8)	115(7)	110(6)	0(5)	-7(6)	0(6)
C(1S)	94(8)	203(15)	91(7)	-38(8)	-30(6)	-53(9)
O(1S)	340(30)	550(40)	680(50)	-430(40)	70(30)	-220(30)

\* Table 4 : Longueurs de liaison [pm] et angles [°] pour  
[Cu(bpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]·5H<sub>2</sub>O·CH<sub>3</sub>OH .

Mo(1)-C(41)	213.6(5)	C(1)-C(2)	138.1(8)
Mo(1)-C(42)	214.9(5)	C(2)-C(3)	137.0(10)
Mo(1)-C(45)	215.1(6)	C(3)-C(4)	137.2(9)
Mo(1)-C(48)	215.1(6)	C(4)-C(5)	138.5(8)
Mo(1)-C(43)	216.2(6)	C(5)-C(6)	149.3(8)
Mo(1)-C(44)	216.1(5)	C(6)-C(7)	138.5(8)
Mo(1)-C(47)	217.0(6)	C(7)-C(8)	139.6(10)
Mo(1)-C(46)	217.8(5)	C(8)-C(9)	134.0(10)
Cu(1)-N(9)	196.3(4)	C(9)-C(10)	139.6(9)
Cu(1)-N(4)	198.6(4)	N(3)-C(11)	134.6(7)
Cu(1)-N(1)	199.4(4)	N(3)-C(15)	135.8(7)
Cu(1)-N(3)	204.2(4)	N(4)-C(16)	133.5(7)
Cu(1)-N(2)	215.3(5)	N(4)-C(20)	134.6(7)
Cu(2)-N(10)	197.3(4)	C(11)-C(12)	137.9(8)
Cu(2)-N(8)	198.8(5)	C(12)-C(13)	137.9(9)
Cu(2)-N(5)	199.2(5)	C(13)-C(14)	137.0(9)
Cu(2)-N(7)	206.1(5)	C(14)-C(15)	139.3(8)
Cu(2)-N(6)	210.5(5)	C(15)-C(16)	148.0(7)
N(1)-C(1)	132.4(7)	C(16)-C(17)	138.5(7)
N(1)-C(5)	135.7(7)	C(17)-C(18)	138.5(9)
N(2)-C(10)	131.3(7)	C(18)-C(19)	137.3(9)
N(2)-C(6)	133.3(7)	C(19)-C(20)	139.6(8)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

N(5)-C(21)	132.9(9)	C(32)-C(33)	135.8(14)
N(5)-C(25)	135.0(7)	C(33)-C(34)	134.3(12)
N(6)-C(30)	131.3(9)	C(34)-C(35)	139.5(9)
N(6)-C(26)	134.6(8)	C(35)-C(36)	147.2(9)
C(21)-C(22)	136.0(10)	C(36)-C(37)	136.4(9)
C(22)-C(23)	138.0(11)	C(37)-C(38)	136.4(11)
C(23)-C(24)	135.0(11)	C(38)-C(39)	137.9(11)
C(24)-C(25)	138.4(9)	C(39)-C(40)	139.3(10)
C(25)-C(26)	147.9(9)	N(9)-C(41)	115.3(6)
C(26)-C(27)	138.8(8)	N(10)-C(42)	115.0(7)
C(27)-C(28)	137.5(11)	N(11)-C(43)	116.2(7)
C(28)-C(29)	134.7(11)	N(12)-C(44)	115.3(7)
C(29)-C(30)	141.6(10)	N(13)-C(45)	113.1(8)
N(7)-C(31)	134.2(9)	N(14)-C(46)	114.9(7)
N(7)-C(35)	134.6(9)	N(15)-C(47)	113.9(7)
N(8)-C(40)	132.6(8)	N(16)-C(48)	115.0(8)
N(8)-C(36)	135.4(8)	C(1S)-O(1S)	144(2)
C(31)-C(32)	138.9(11)		
C(41)-Mo(1)-C(42)	144.6(2)	N(3)-Cu(1)-N(2)	103.20(19)
C(41)-Mo(1)-C(45)	95.7(2)	N(10)-Cu(2)-N(8)	93.1(2)
C(42)-Mo(1)-C(45)	93.6(2)	N(10)-Cu(2)-N(5)	94.3(2)
C(41)-Mo(1)-C(48)	95.0(2)	N(8)-Cu(2)-N(5)	172.5(2)
C(42)-Mo(1)-C(48)	95.6(2)	N(10)-Cu(2)-N(7)	131.9(2)
C(45)-Mo(1)-C(48)	147.0(2)	N(8)-Cu(2)-N(7)	80.2(2)
C(41)-Mo(1)-C(43)	145.5(2)	N(5)-Cu(2)-N(7)	95.6(2)
C(42)-Mo(1)-C(43)	70.0(2)	N(10)-Cu(2)-N(6)	117.3(2)
C(45)-Mo(1)-C(43)	77.8(2)	N(8)-Cu(2)-N(6)	96.1(2)
C(48)-Mo(1)-C(43)	75.7(2)	N(5)-Cu(2)-N(6)	79.6(2)
C(41)-Mo(1)-C(44)	74.8(2)	N(7)-Cu(2)-N(6)	110.9(2)
C(42)-Mo(1)-C(44)	77.24(19)	C(1)-N(1)-C(5)	120.0(5)
C(45)-Mo(1)-C(44)	142.8(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)	122.8(4)
C(48)-Mo(1)-C(44)	70.2(2)	C(5)-N(1)-Cu(1)	117.1(4)
C(43)-Mo(1)-C(44)	129.4(2)	C(10)-N(2)-C(6)	119.8(5)
C(41)-Mo(1)-C(47)	75.86(19)	C(10)-N(2)-Cu(1)	127.9(4)
C(42)-Mo(1)-C(47)	75.0(2)	C(6)-N(2)-Cu(1)	112.3(4)
C(45)-Mo(1)-C(47)	71.2(2)	N(1)-C(1)-C(2)	122.1(6)
C(48)-Mo(1)-C(47)	141.8(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.4(6)
C(43)-Mo(1)-C(47)	131.0(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(6)
C(44)-Mo(1)-C(47)	71.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.4(6)
C(41)-Mo(1)-C(46)	71.2(2)	N(1)-C(5)-C(4)	120.0(6)
C(42)-Mo(1)-C(46)	144.1(2)	N(1)-C(5)-C(6)	115.1(5)
C(45)-Mo(1)-C(46)	74.8(2)	C(4)-C(5)-C(6)	124.9(5)
C(48)-Mo(1)-C(46)	79.4(2)	N(2)-C(6)-C(7)	120.8(6)
C(43)-Mo(1)-C(46)	74.4(2)	N(2)-C(6)-C(5)	115.9(5)
C(44)-Mo(1)-C(46)	131.5(2)	C(7)-C(6)-C(5)	123.3(5)
C(47)-Mo(1)-C(46)	129.2(2)	C(6)-C(7)-C(8)	118.7(6)
N(9)-Cu(1)-N(4)	95.08(18)	C(9)-C(8)-C(7)	119.7(6)
N(9)-Cu(1)-N(1)	90.83(18)	C(8)-C(9)-C(10)	118.3(6)
N(4)-Cu(1)-N(1)	174.04(18)	N(2)-C(10)-C(9)	122.6(6)
N(9)-Cu(1)-N(3)	145.2(2)	C(11)-N(3)-C(15)	118.2(5)
N(4)-Cu(1)-N(3)	80.51(18)	C(11)-N(3)-Cu(1)	128.3(4)
N(1)-Cu(1)-N(3)	94.19(18)	C(15)-N(3)-Cu(1)	113.5(3)
N(9)-Cu(1)-N(2)	111.61(19)	C(16)-N(4)-C(20)	119.6(4)
N(4)-Cu(1)-N(2)	99.10(19)	C(16)-N(4)-Cu(1)	116.3(3)
N(1)-Cu(1)-N(2)	79.36(18)	C(20)-N(4)-Cu(1)	123.8(4)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

N(3)-C(11)-C(12)	123.0(6)	C(28)-C(29)-C(30)	117.4(8)
C(13)-C(12)-C(11)	118.7(6)	N(6)-C(30)-C(29)	123.6(7)
C(14)-C(13)-C(12)	119.3(6)	C(31)-N(7)-C(35)	118.0(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.9(6)	C(31)-N(7)-Cu(2)	128.4(5)
N(3)-C(15)-C(14)	121.0(5)	C(35)-N(7)-Cu(2)	113.5(4)
N(3)-C(15)-C(16)	114.8(4)	C(40)-N(8)-C(36)	119.5(6)
C(14)-C(15)-C(16)	124.2(5)	C(40)-N(8)-Cu(2)	124.9(4)
N(4)-C(16)-C(17)	121.5(5)	C(36)-N(8)-Cu(2)	115.5(4)
N(4)-C(16)-C(15)	114.5(4)	N(7)-C(31)-C(32)	121.9(9)
C(17)-C(16)-C(15)	124.1(5)	C(33)-C(32)-C(31)	119.6(9)
C(18)-C(17)-C(16)	119.1(5)	C(34)-C(33)-C(32)	118.8(8)
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(5)	C(33)-C(34)-C(35)	120.6(8)
C(18)-C(19)-C(20)	118.3(6)	N(7)-C(35)-C(34)	120.8(7)
N(4)-C(20)-C(19)	121.7(5)	N(7)-C(35)-C(36)	114.7(5)
C(21)-N(5)-C(25)	119.9(6)	C(34)-C(35)-C(36)	124.4(7)
C(21)-N(5)-Cu(2)	123.6(4)	N(8)-C(36)-C(37)	121.0(6)
C(25)-N(5)-Cu(2)	116.4(4)	N(8)-C(36)-C(35)	115.1(6)
C(30)-N(6)-C(26)	118.1(6)	C(37)-C(36)-C(35)	123.9(6)
C(30)-N(6)-Cu(2)	128.6(5)	C(36)-C(37)-C(38)	119.2(7)
C(26)-N(6)-Cu(2)	113.2(4)	C(37)-C(38)-C(39)	121.1(7)
N(5)-C(21)-C(22)	122.3(7)	C(38)-C(39)-C(40)	116.6(7)
C(21)-C(22)-C(23)	118.3(8)	N(8)-C(40)-C(39)	122.6(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.6(7)	C(41)-N(9)-Cu(1)	161.3(4)
C(23)-C(24)-C(25)	120.2(7)	C(42)-N(10)-Cu(2)	166.6(5)
N(5)-C(25)-C(24)	119.6(6)	N(9)-C(41)-Mo(1)	175.4(4)
N(5)-C(25)-C(26)	115.4(5)	N(10)-C(42)-Mo(1)	178.0(5)
C(24)-C(25)-C(26)	125.0(6)	N(11)-C(43)-Mo(1)	176.6(5)
N(6)-C(26)-C(27)	121.3(6)	N(12)-C(44)-Mo(1)	177.7(5)
N(6)-C(26)-C(25)	114.8(5)	N(13)-C(45)-Mo(1)	178.1(5)
C(27)-C(26)-C(25)	123.9(6)	N(14)-C(46)-Mo(1)	177.5(6)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(7)	N(15)-C(47)-Mo(1)	177.7(5)
C(29)-C(28)-C(27)	119.9(7)	N(16)-C(48)-Mo(1)	177.8(5)

**\* Table 5 : Données cristallographiques du composé  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

Formule empirique	$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{Mn}_2\text{MoN}_{18}\text{O}_6$	
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1064.81	
Température (K)	293(2)	
$\lambda$ (Å)	0.71073	
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$\text{P}2_1/c$	
Paramètres de maille (Å)	$a = 13.2063(4)$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 17.5907(6)$	$\beta = 91.6972(18)^\circ$ .
	$c = 20.7908(5)$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume (Å <sup>3</sup> )	4827.8(2)	
Z	4	
Densité calculée	1.465 $\text{g}/\text{cm}^3$	
Coefficient d'absorption	0.833 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	2192	
Domaine angulaire de l'enregistrement	1.52 à 26.03°.	
Indices	-15 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 25	
nb. de réflexions enregistrées	16005	
nb. de réflexions indépendantes	9484 [R(int) = 0.0351]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	9484 / 0 / 586	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.086	
Indice final R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1292	
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.0819, wR2 = 0.1490	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e / Å <sup>3</sup> )	- 0.746	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e / Å <sup>3</sup> )	+ 1.088	

**\* Table 6 : Coordonnées atomiques ( x 10<sup>4</sup>) pour  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	7943(1)	1293(1)	2519(1)	30(1)
Mn(1)	10003(1)	3796(1)	1884(1)	34(1)
Mn(2)	6337(1)	3146(1)	4307(1)	55(1)
N(1)	8766(3)	2916(2)	1944(2)	42(1)
N(2)	9703(3)	872(2)	1472(2)	50(1)
N(3)	7018(4)	-34(3)	1542(2)	76(1)
N(4)	8718(3)	-343(2)	3141(2)	44(1)
N(5)	6044(4)	615(3)	3345(2)	71(1)
N(6)	7383(3)	2562(2)	3635(2)	51(1)
N(7)	5983(4)	2130(3)	1779(3)	73(1)
N(8)	10128(3)	1601(2)	3298(2)	49(1)
N(9)	10786(3)	3063(2)	1134(2)	53(1)
N(10)	9458(3)	4126(2)	880(2)	48(1)
N(11)	8765(3)	4708(2)	1920(2)	48(1)
N(12)	9911(3)	4178(2)	2940(2)	46(1)
N(13)	10990(3)	2917(2)	2447(2)	50(1)
N(14)	7539(4)	3957(4)	4735(2)	77(2)
N(15)	6289(3)	4285(2)	3810(2)	44(1)
N(16)	5065(3)	3170(3)	3539(2)	66(1)
N(17)	5582(5)	1965(3)	4300(3)	103(2)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

N(18)	6973(7)	2577(4)	5226(3)	120(3)
C(1)	8467(3)	2352(2)	2123(2)	33(1)
C(2)	9082(3)	1012(2)	1827(2)	38(1)
C(3)	7311(4)	447(3)	1873(2)	51(1)
C(4)	8447(3)	232(2)	2936(2)	38(1)
C(5)	6700(4)	845(2)	3050(2)	46(1)
C(6)	7596(3)	2115(2)	3255(2)	38(1)
C(7)	6658(4)	1837(3)	2039(2)	49(1)
C(8)	9358(4)	1499(2)	3042(2)	37(1)
C(9)	10992(7)	2655(5)	8(4)	133(4)
C(10)	10566(5)	3155(4)	537(3)	72(2)
C(11)	9832(5)	3768(3)	380(2)	63(2)
C(12)	9495(7)	3973(5)	-254(3)	100(3)
C(13)	8768(7)	4552(6)	-311(4)	112(3)
C(14)	8414(6)	4886(4)	199(3)	88(2)
C(16)	8410(4)	5011(3)	1416(3)	59(1)
C(15)	8764(4)	4671(3)	803(3)	60(1)
C(17)	7671(5)	5657(4)	1391(4)	98(2)
C(18)	8511(4)	4968(3)	2572(3)	66(2)
C(19)	8864(4)	4386(3)	3058(2)	64(2)
C(20)	10334(5)	3582(3)	3367(2)	65(2)
C(21)	11271(5)	3246(3)	3078(3)	67(2)
C(22)	11845(4)	2705(3)	2049(3)	68(2)
C(23)	11453(4)	2470(3)	1389(3)	70(2)
C(24)	8270(6)	5252(5)	4847(4)	130(4)
C(25)	7570(4)	4639(4)	4567(3)	75(2)
C(26)	6854(4)	4855(3)	4029(2)	54(1)
C(27)	6753(6)	5581(3)	3776(4)	83(2)
C(28)	6055(6)	5704(4)	3283(4)	89(2)
C(29)	5490(5)	5119(4)	3052(3)	73(2)
C(30)	5612(4)	4400(3)	3330(2)	50(1)
C(31)	4991(4)	3719(4)	3151(3)	63(2)
C(32)	4352(5)	3735(5)	2543(3)	104(3)
C(33)	4503(6)	2456(4)	3440(5)	113(3)
C(34)	4536(7)	2024(4)	4071(6)	139(4)
C(35)	5732(11)	1605(5)	4941(6)	170(6)
C(36)	6787(12)	1753(6)	5159(5)	182(7)
C(37)	8037(9)	2788(7)	5269(3)	150(5)
C(38)	8149(7)	3639(6)	5277(3)	133(4)
O(1W)	5134(4)	3617(3)	5025(2)	89(2)
O(2W)	4159(3)	2360(2)	1004(2)	76(1)
O(3W)	5879(4)	-169(3)	438(2)	118(2)
O(4W)	6622(4)	3767(3)	1827(3)	117(2)
O(5W)	6765(5)	-1105(3)	4110(3)	125(2)
O(6W)	4703(6)	-310(4)	3989(4)	165(3)

\* Table 7 : Paramètres d'anisotropie thermique ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) pour  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Mo(1)	35(1)	25(1)	30(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Mn(1)	41(1)	30(1)	32(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
Mn(2)	70(1)	52(1)	43(1)	1(1)	14(1)	20(1)
N(1)	45(2)	36(2)	46(2)	5(2)	3(2)	-4(2)
N(2)	53(2)	55(2)	42(2)	4(2)	10(2)	11(2)
N(3)	80(3)	73(3)	74(3)	-29(3)	-1(3)	-22(3)
N(4)	58(2)	31(2)	43(2)	2(2)	4(2)	7(2)
N(5)	65(3)	54(3)	94(3)	-5(2)	36(3)	-19(2)
N(6)	55(2)	49(2)	50(2)	-11(2)	14(2)	-1(2)
N(7)	59(3)	61(3)	97(4)	17(3)	-26(3)	-1(2)
N(8)	50(3)	50(2)	46(2)	10(2)	-10(2)	-8(2)
N(9)	54(2)	41(2)	65(3)	-17(2)	24(2)	-10(2)
N(10)	61(3)	49(2)	36(2)	3(2)	0(2)	-20(2)
N(11)	44(2)	38(2)	62(2)	-4(2)	0(2)	1(2)
N(12)	56(2)	49(2)	34(2)	-3(2)	9(2)	-7(2)
N(13)	45(2)	43(2)	62(2)	13(2)	-8(2)	-5(2)
N(14)	69(3)	112(4)	51(3)	-38(3)	-13(2)	43(3)
N(15)	40(2)	49(2)	43(2)	-9(2)	4(2)	4(2)
N(16)	50(3)	66(3)	83(3)	-15(3)	7(2)	-7(2)
N(17)	123(5)	55(3)	134(5)	17(3)	84(4)	7(3)
N(18)	161(7)	143(6)	58(3)	31(3)	32(4)	106(6)
C(1)	34(2)	32(2)	32(2)	-1(2)	1(2)	1(2)
C(2)	47(3)	33(2)	33(2)	4(2)	-4(2)	2(2)
C(3)	54(3)	52(3)	48(2)	-7(2)	2(2)	-9(2)
C(4)	46(3)	33(2)	36(2)	-2(2)	10(2)	1(2)
C(5)	50(3)	31(2)	58(3)	-2(2)	13(2)	-6(2)
C(6)	37(2)	39(2)	40(2)	5(2)	6(2)	-3(2)
C(7)	46(3)	41(3)	60(3)	5(2)	-5(2)	-6(2)
C(8)	49(3)	28(2)	34(2)	8(2)	2(2)	0(2)
C(9)	161(9)	147(8)	95(5)	-73(6)	49(6)	-8(6)
C(10)	81(4)	83(4)	54(3)	-39(3)	36(3)	-40(3)
C(11)	73(4)	78(4)	37(2)	-6(2)	11(2)	-40(3)
C(12)	120(6)	145(7)	34(3)	-15(4)	10(3)	-84(6)
C(13)	124(7)	142(8)	66(5)	49(5)	-38(5)	-66(6)
C(14)	97(5)	86(5)	77(4)	40(4)	-38(4)	-32(4)
C(16)	50(3)	41(3)	84(4)	12(3)	-13(3)	-6(2)
C(15)	60(3)	51(3)	66(3)	25(3)	-24(3)	-22(3)
C(17)	68(4)	67(4)	157(7)	16(4)	-19(4)	16(3)
C(18)	58(3)	60(3)	82(4)	-29(3)	16(3)	6(3)
C(19)	69(4)	69(3)	54(3)	-19(3)	25(3)	-12(3)
C(20)	99(5)	63(3)	33(2)	6(2)	-5(3)	-27(3)
C(21)	72(4)	59(3)	68(3)	21(3)	-19(3)	-12(3)
C(22)	43(3)	49(3)	113(5)	8(3)	11(3)	6(2)
C(23)	60(3)	43(3)	109(5)	-17(3)	29(3)	-5(2)
C(24)	91(6)	176(9)	122(6)	-89(6)	-10(5)	-28(6)
C(25)	52(3)	105(5)	67(4)	-53(4)	5(3)	9(3)
C(26)	48(3)	55(3)	58(3)	-23(2)	15(2)	3(2)
C(27)	90(5)	44(3)	117(5)	-24(3)	51(4)	-13(3)

C(28)	111(6)	48(4)	112(6)	15(4)	51(5)	22(4)
C(29)	79(4)	82(4)	60(3)	19(3)	19(3)	36(4)
C(30)	45(3)	61(3)	45(2)	-1(2)	6(2)	16(2)
C(31)	36(3)	88(4)	65(3)	-19(3)	-4(2)	15(3)
C(32)	74(5)	150(7)	87(5)	-32(5)	-39(4)	19(5)
C(33)	65(5)	92(5)	184(9)	-39(6)	14(5)	-33(4)
C(34)	128(8)	61(4)	235(12)	-25(6)	108(8)	-34(5)
C(35)	245(14)	79(6)	195(11)	58(7)	165(11)	62(8)
C(36)	276(16)	148(10)	128(8)	94(7)	123(10)	143(12)
C(37)	198(11)	204(11)	47(4)	-2(5)	-14(5)	148(10)
C(38)	113(7)	218(11)	65(4)	-58(6)	-46(4)	87(7)
O(1W)	101(4)	94(3)	74(3)	12(2)	36(2)	49(3)
O(2W)	74(3)	81(3)	73(2)	13(2)	-2(2)	-6(2)
O(3W)	134(5)	149(5)	70(3)	-4(3)	8(3)	-76(4)
O(4W)	101(4)	80(3)	172(6)	2(3)	9(4)	8(3)
O(5W)	142(5)	112(4)	119(4)	-18(4)	-14(4)	-4(4)
O(6W)	192(7)	137(6)	169(6)	27(5)	70(5)	-47(5)

\* Table 8 : Longueurs de liaison [pm] et angles [°] pour  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Mo(1)-C(5)	215.4(4)	N(9)-C(23)	145.5(7)
Mo(1)-C(4)	215.6(4)	N(10)-C(11)	132.4(6)
Mo(1)-C(3)	215.6(5)	N(10)-C(15)	133.2(7)
Mo(1)-C(1)	215.8(4)	N(11)-C(16)	125.5(6)
Mo(1)-C(6)	216.5(4)	N(11)-C(18)	148.0(6)
Mo(1)-C(8)	216.5(5)	N(12)-C(19)	145.8(6)
Mo(1)-C(7)	216.5(5)	N(12)-C(20)	147.2(7)
Mo(1)-C(2)	217.0(4)	N(13)-C(22)	146.6(7)
Mn(1)-N(1)	225.7(4)	N(13)-C(21)	147.2(7)
Mn(1)-N(10)	226.2(4)	N(14)-C(25)	125.1(8)
Mn(1)-N(4)#1	227.0(4)	N(14)-C(38)	147.5(8)
Mn(1)-N(9)	229.2(4)	N(15)-C(26)	132.3(6)
Mn(1)-N(11)	229.3(4)	N(15)-C(30)	133.4(6)
Mn(1)-N(12)	230.3(3)	N(16)-C(31)	126.0(7)
Mn(1)-N(13)	231.7(4)	N(16)-C(33)	147.0(8)
Mn(2)-N(6)	224.3(4)	N(17)-C(34)	145.2(12)
Mn(2)-N(15)	225.5(4)	N(17)-C(35)	148.3(12)
Mn(2)-N(16)	228.3(5)	N(18)-C(37)	145.4(14)
Mn(2)-N(18)	229.5(6)	N(18)-C(36)	147.6(15)
Mn(2)-N(14)	229.5(6)	C(9)-C(10)	152.8(8)
Mn(2)-N(17)	230.3(6)	C(10)-C(11)	148.1(9)
Mn(2)-O(1W)	236.2(4)	C(11)-C(12)	142.6(9)
N(1)-C(1)	113.6(5)	C(12)-C(13)	140.1(12)
N(2)-C(2)	114.6(5)	C(13)-C(14)	131.2(12)
N(3)-C(3)	115.0(6)	C(14)-C(15)	137.8(7)
N(4)-C(4)	115.0(5)	C(16)-C(15)	149.4(8)
N(4)-Mn(1)#2	227.0(4)	C(16)-C(17)	149.8(8)
N(5)-C(5)	115.0(6)	C(18)-C(19)	150.3(8)
N(6)-C(6)	115.5(5)	C(20)-C(21)	151.2(8)
N(7)-C(7)	115.1(6)	C(22)-C(23)	151.1(8)
N(8)-C(8)	114.8(5)	C(24)-C(25)	152.5(9)
N(9)-C(10)	127.6(7)	C(25)-C(26)	149.3(8)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

C(26)-C(27)	138.7(8)	C(31)-C(32)	149.9(8)
C(27)-C(28)	137.5(10)	C(33)-C(34)	151.6(12)
C(28)-C(29)	135.1(10)	C(35)-C(36)	147.6(18)
C(29)-C(30)	139.8(7)	C(37)-C(38)	150.5(14)
C(30)-C(31)	149.4(8)		
C(5)-Mo(1)-C(4)	72.99(16)	N(6)-Mn(2)-N(15)	97.52(14)
C(5)-Mo(1)-C(3)	77.30(18)	N(6)-Mn(2)-N(16)	91.55(16)
C(4)-Mo(1)-C(3)	76.22(18)	N(15)-Mn(2)-N(16)	69.68(16)
C(5)-Mo(1)-C(1)	140.25(16)	N(6)-Mn(2)-N(18)	95.84(18)
C(4)-Mo(1)-C(1)	143.33(16)	N(15)-Mn(2)-N(18)	140.7(3)
C(3)-Mo(1)-C(1)	118.76(16)	N(16)-Mn(2)-N(18)	146.5(3)
C(5)-Mo(1)-C(6)	72.62(16)	N(6)-Mn(2)-N(14)	95.41(15)
C(4)-Mo(1)-C(6)	111.25(15)	N(15)-Mn(2)-N(14)	68.61(18)
C(3)-Mo(1)-C(6)	144.66(17)	N(16)-Mn(2)-N(14)	138.3(2)
C(1)-Mo(1)-C(6)	76.72(14)	N(18)-Mn(2)-N(14)	73.5(3)
C(5)-Mo(1)-C(8)	117.54(17)	N(6)-Mn(2)-N(17)	81.83(17)
C(4)-Mo(1)-C(8)	71.97(15)	N(15)-Mn(2)-N(17)	142.4(2)
C(3)-Mo(1)-C(8)	137.78(18)	N(16)-Mn(2)-N(17)	72.8(2)
C(1)-Mo(1)-C(8)	76.46(14)	N(18)-Mn(2)-N(17)	76.1(3)
C(6)-Mo(1)-C(8)	74.34(16)	N(14)-Mn(2)-N(17)	149.0(3)
C(5)-Mo(1)-C(7)	78.44(18)	N(6)-Mn(2)-O(1W)	173.03(16)
C(4)-Mo(1)-C(7)	142.81(17)	N(15)-Mn(2)-O(1W)	88.14(14)
C(3)-Mo(1)-C(7)	74.65(19)	N(16)-Mn(2)-O(1W)	86.59(17)
C(1)-Mo(1)-C(7)	72.47(16)	N(18)-Mn(2)-O(1W)	82.15(18)
C(6)-Mo(1)-C(7)	81.46(17)	N(14)-Mn(2)-O(1W)	90.43(18)
C(8)-Mo(1)-C(7)	144.15(16)	N(17)-Mn(2)-O(1W)	91.21(18)
C(5)-Mo(1)-C(2)	144.14(16)	C(1)-N(1)-Mn(1)	151.3(3)
C(4)-Mo(1)-C(2)	81.84(15)	C(4)-N(4)-Mn(1)#2	143.3(3)
C(3)-Mo(1)-C(2)	72.10(17)	C(6)-N(6)-Mn(2)	154.8(4)
C(1)-Mo(1)-C(2)	72.98(15)	C(10)-N(9)-C(23)	124.2(5)
C(6)-Mo(1)-C(2)	141.88(16)	C(10)-N(9)-Mn(1)	119.7(4)
C(8)-Mo(1)-C(2)	76.50(15)	C(23)-N(9)-Mn(1)	115.9(3)
C(7)-Mo(1)-C(2)	110.15(17)	C(11)-N(10)-C(15)	121.3(5)
N(1)-Mn(1)-N(10)	90.90(13)	C(11)-N(10)-Mn(1)	119.1(4)
N(1)-Mn(1)-N(4)#1	177.57(13)	C(15)-N(10)-Mn(1)	119.7(3)
N(10)-Mn(1)-N(4)#1	91.43(13)	C(16)-N(11)-C(18)	123.0(5)
N(1)-Mn(1)-N(9)	89.64(13)	C(16)-N(11)-Mn(1)	121.3(4)
N(10)-Mn(1)-N(9)	69.84(16)	C(18)-N(11)-Mn(1)	115.4(3)
N(4)#1-Mn(1)-N(9)	90.49(13)	C(19)-N(12)-C(20)	115.0(4)
N(1)-Mn(1)-N(11)	87.69(14)	C(19)-N(12)-Mn(1)	108.1(3)
N(10)-Mn(1)-N(11)	69.10(15)	C(20)-N(12)-Mn(1)	109.7(3)
N(4)#1-Mn(1)-N(11)	93.80(14)	C(22)-N(13)-C(21)	115.1(4)
N(9)-Mn(1)-N(11)	138.79(16)	C(22)-N(13)-Mn(1)	108.4(3)
N(1)-Mn(1)-N(12)	95.08(13)	C(21)-N(13)-Mn(1)	108.2(3)
N(10)-Mn(1)-N(12)	141.27(15)	C(25)-N(14)-C(38)	123.7(7)
N(4)#1-Mn(1)-N(12)	83.54(13)	C(25)-N(14)-Mn(2)	121.0(4)
N(9)-Mn(1)-N(12)	148.18(16)	C(38)-N(14)-Mn(2)	114.6(6)
N(11)-Mn(1)-N(12)	72.95(14)	C(26)-N(15)-C(30)	120.0(4)
N(1)-Mn(1)-N(13)	84.94(13)	C(26)-N(15)-Mn(2)	120.5(3)
N(10)-Mn(1)-N(13)	142.75(15)	C(30)-N(15)-Mn(2)	119.2(3)
N(4)#1-Mn(1)-N(13)	92.77(14)	C(31)-N(16)-C(33)	122.3(6)
N(9)-Mn(1)-N(13)	73.13(16)	C(31)-N(16)-Mn(2)	120.3(4)
N(11)-Mn(1)-N(13)	147.24(15)	C(33)-N(16)-Mn(2)	116.1(5)
N(12)-Mn(1)-N(13)	75.97(15)	C(34)-N(17)-C(35)	115.2(8)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

C(34)-N(17)-Mn(2)	110.2(4)	N(11)-C(18)-C(19)	109.3(4)
C(35)-N(17)-Mn(2)	109.5(7)	N(12)-C(19)-C(18)	109.6(4)
C(37)-N(18)-C(36)	114.5(8)	N(12)-C(20)-C(21)	109.9(4)
C(37)-N(18)-Mn(2)	105.6(5)	N(13)-C(21)-C(20)	108.7(4)
C(36)-N(18)-Mn(2)	107.1(6)	N(13)-C(22)-C(23)	109.4(4)
N(1)-C(1)-Mo(1)	176.6(3)	N(9)-C(23)-C(22)	108.8(4)
N(2)-C(2)-Mo(1)	178.2(4)	N(14)-C(25)-C(26)	115.4(5)
N(3)-C(3)-Mo(1)	175.9(5)	N(14)-C(25)-C(24)	126.6(7)
N(4)-C(4)-Mo(1)	178.0(3)	C(26)-C(25)-C(24)	118.0(7)
N(5)-C(5)-Mo(1)	178.5(4)	N(15)-C(26)-C(27)	121.4(6)
N(6)-C(6)-Mo(1)	177.6(4)	N(15)-C(26)-C(25)	113.8(5)
N(7)-C(7)-Mo(1)	179.2(5)	C(27)-C(26)-C(25)	124.8(6)
N(8)-C(8)-Mo(1)	177.3(4)	C(28)-C(27)-C(26)	118.9(6)
N(9)-C(10)-C(11)	115.7(4)	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(6)
N(9)-C(10)-C(9)	123.3(7)	C(28)-C(29)-C(30)	119.1(6)
C(11)-C(10)-C(9)	120.9(6)	N(15)-C(30)-C(29)	120.9(5)
N(10)-C(11)-C(12)	119.5(7)	N(15)-C(30)-C(31)	114.5(4)
N(10)-C(11)-C(10)	115.6(5)	C(29)-C(30)-C(31)	124.5(5)
C(12)-C(11)-C(10)	125.0(6)	N(16)-C(31)-C(30)	115.0(5)
C(13)-C(12)-C(11)	117.2(7)	N(16)-C(31)-C(32)	125.9(6)
C(14)-C(13)-C(12)	121.1(7)	C(30)-C(31)-C(32)	119.1(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(8)	N(16)-C(33)-C(34)	107.8(7)
N(11)-C(16)-C(15)	115.0(5)	N(17)-C(34)-C(33)	108.8(6)
N(11)-C(16)-C(17)	125.3(6)	C(36)-C(35)-N(17)	107.5(7)
C(15)-C(16)-C(17)	119.6(5)	C(35)-C(36)-N(18)	110.8(8)
N(10)-C(15)-C(14)	121.2(6)	N(18)-C(37)-C(38)	110.5(7)
N(10)-C(15)-C(16)	114.6(4)	N(14)-C(38)-C(37)	108.5(7)
C(14)-C(15)-C(16)	124.1(6)		

---

symétries utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1 -x+2,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+2,y-1/2,-z+1/2

**\* Table 9 : Données cristallographiques du composé  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

Formule empirique	$\text{C}_{114}\text{H}_{138}\text{N}_{48}\text{Ni}_6\text{O}_6\text{W}_3$	
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	3180.53	
Température (K)	293(2)	
$\lambda$ (Å)	0.71069	
Système cristallin	Cubique	
Groupe d'espace	$\text{R}\bar{3}$	
Paramètres de maille (Å)	$a = 33.600(5)$	$\alpha = 90.000(5)^\circ$ .
	$b = 33.600(5)$	$\beta = 90.000(5)^\circ$ .
	$c = 25.042(5)$	$\gamma = 120.000(5)^\circ$ .
Volume (Å <sup>3</sup> )	2448(1)	
Z	6	
Densité calculée	1.294 $\text{g}/\text{cm}^3$	
Coefficient d'absorption	2.837 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	9576	
Domaine angulaire de l'enregistrement	2.10 à 27.48°.	
Indices	-43 ≤ h ≤ 37, -42 ≤ k ≤ 43, -32 ≤ l ≤ 32	
nb. de réflexions enregistrées	60018	
nb. de réflexions indépendantes	12483 [R(int) = 0.0690]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	12483 / 0 / 574	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039	
Indice final R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1258	
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.0725, wR2 = 0.1532	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e / \text{Å}^3$ )	- 0.972	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $e / \text{Å}^3$ )	+ 1.937	

**\* Table 10 : Coordonnées atomiques ( x 10<sup>4</sup>) pour  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

	x	y	z	U(eq)
W(1)	2892(1)	-1347(1)	5304(1)	30(1)
Ni(1)	2754(1)	-505(1)	3571(1)	36(1)
Ni(2)	2029(1)	-2180(1)	7030(1)	37(1)
N(7)	1577(2)	-1961(2)	6845(2)	46(1)
C(10)	1932(2)	-1494(2)	7589(3)	45(2)
N(5)	2508(2)	-2246(2)	7469(2)	45(1)
C(29)	3840(2)	190(2)	3744(3)	51(2)
C(21)	2004(2)	-1150(2)	2948(3)	48(2)
N(4)	3306(2)	-526(2)	3261(2)	41(1)
C(25)	2719(2)	-1080(2)	2722(3)	47(2)
N(6)	2146(2)	-1739(2)	7607(2)	43(1)
C(7)	2608(3)	-1318(3)	8332(3)	62(2)
N(3)	2454(2)	-982(2)	3029(2)	41(1)
C(6)	2472(2)	-1666(2)	7959(2)	48(2)
C(19)	1796(2)	-975(2)	3331(3)	51(2)
C(2)	2539(3)	-2754(3)	6776(3)	61(2)
N(9)	2718(2)	-920(2)	4197(2)	43(1)
C(3)	2614(3)	-2611(2)	7352(3)	57(2)
N(8)	1948(2)	-2595(2)	6395(2)	48(1)
C(14)	1395(3)	-2396(3)	5991(3)	60(2)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

C(20)	1288(2)	-1141(3)	3297(4)	70(2)
N(1)	3078(2)	62(2)	4040(2)	45(1)
C(30)	3530(2)	144(2)	4214(3)	51(2)
C(15)	1482(3)	-2781(3)	6155(3)	61(2)
C(8)	2390(3)	-1065(3)	8335(3)	63(2)
C(32)	2290(2)	-1273(2)	5440(2)	38(1)
C(36)	2963(2)	-1943(2)	5471(3)	44(1)
C(22)	1788(3)	-1466(3)	2530(3)	65(2)
C(23)	2052(3)	-1571(3)	2211(3)	74(3)
C(26)	3210(2)	-829(2)	2898(3)	50(2)
C(37)	3561(2)	-1075(2)	5680(2)	38(1)
C(9)	2050(3)	-1151(2)	7963(3)	59(2)
C(35)	3349(2)	-1326(3)	4679(3)	51(2)
C(16)	2775(3)	53(3)	4466(3)	61(2)
C(1)	2064(3)	-2954(2)	6532(3)	57(2)
C(13)	1242(3)	-2181(3)	6413(3)	64(2)
C(4)	2654(3)	-1988(3)	7881(3)	54(2)
N(2)	2077(2)	-674(2)	3667(2)	48(1)
C(11)	1593(2)	-1640(2)	7149(3)	49(2)
C(28)	3768(2)	-252(2)	3493(3)	52(2)
C(38)	2690(2)	-1513(2)	6125(2)	33(1)
C(24)	2521(3)	-1382(3)	2298(3)	64(2)
C(12)	1295(3)	-1434(3)	7090(4)	75(2)
C(18)	1947(3)	-467(3)	4095(3)	68(2)
C(5)	2972(4)	-2001(4)	8297(4)	95(3)
C(17)	2327(3)	5(3)	4245(4)	71(2)
N(16)	2553(2)	-1632(2)	6555(2)	39(1)
N(11)	1977(2)	-1236(2)	5510(3)	56(2)
N(12)	3912(2)	-945(2)	5879(2)	48(1)
N(14)	2035(2)	-2299(2)	4792(3)	61(2)
C(31)	3169(2)	-627(2)	5491(2)	38(1)
C(33)	2775(2)	-1069(2)	4578(2)	35(1)
N(13)	3597(3)	-1312(3)	4353(3)	83(2)
N(15)	2983(2)	-2269(2)	5544(3)	65(2)
C(34)	2331(2)	-1960(2)	4962(3)	43(1)
N(10)	3319(2)	-246(2)	5605(2)	53(1)
C(27)	3542(3)	-943(3)	2640(4)	81(3)
O(1)	2835(2)	2(2)	2943(2)	46(1)
O(2)	3581(2)	-1064(2)	9086(3)	77(2)
O(3)	2189(4)	-2154(5)	1099(7)	96(5)
O(4)	3264(6)	-1886(6)	9691(6)	108(5)
O(5)	743(8)	-624(8)	2432(10)	68(6)
O(6)	2451(8)	-2718(9)	9477(12)	89(8)
O(7)	3333	-3333	6667	210(16)

**\* Table 11 : Paramètres d'anisotropie thermique ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) pour  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
W(1)	28(1)	33(1)	25(1)	2(1)	-3(1)	13(1)
Ni(1)	33(1)	39(1)	31(1)	6(1)	-2(1)	14(1)
Ni(2)	37(1)	30(1)	36(1)	3(1)	2(1)	10(1)
N(7)	37(3)	46(3)	44(3)	9(2)	2(2)	13(2)
C(10)	49(4)	34(3)	46(3)	8(3)	15(3)	17(3)
N(5)	47(3)	38(3)	42(3)	7(2)	1(2)	16(2)
C(29)	39(4)	46(4)	50(4)	6(3)	-3(3)	7(3)
C(21)	38(3)	39(3)	46(3)	15(3)	-11(3)	4(3)
N(4)	39(3)	43(3)	39(3)	5(2)	-1(2)	19(2)
C(25)	54(4)	40(3)	38(3)	7(3)	-3(3)	17(3)
N(6)	48(3)	36(3)	31(2)	8(2)	8(2)	12(2)
C(7)	68(5)	50(4)	44(4)	-2(3)	-8(3)	12(4)
N(3)	34(3)	42(3)	36(3)	10(2)	-3(2)	10(2)
C(6)	56(4)	35(3)	35(3)	6(2)	0(3)	8(3)
C(19)	35(3)	49(4)	58(4)	22(3)	-6(3)	14(3)
C(2)	59(5)	39(4)	80(5)	5(3)	19(4)	21(4)
N(9)	43(3)	44(3)	36(3)	7(2)	-3(2)	17(2)
C(3)	49(4)	38(4)	77(5)	15(3)	6(4)	16(3)
N(8)	50(3)	31(3)	49(3)	-6(2)	1(2)	8(2)
C(14)	56(4)	58(5)	48(4)	-4(3)	-12(3)	16(4)
C(20)	31(4)	75(6)	90(6)	31(5)	1(4)	16(4)
N(1)	51(3)	44(3)	38(3)	-1(2)	-4(2)	21(3)
C(30)	50(4)	37(3)	51(4)	-7(3)	-16(3)	12(3)
C(15)	54(4)	44(4)	63(5)	-10(3)	-5(3)	8(3)
C(8)	76(6)	49(4)	48(4)	-3(3)	8(4)	19(4)
C(32)	36(3)	43(3)	34(3)	-1(2)	-6(2)	19(3)
C(36)	43(4)	43(4)	45(3)	-2(3)	-10(3)	21(3)
C(22)	60(5)	50(4)	60(5)	9(3)	-28(4)	9(4)
C(23)	90(7)	56(5)	49(4)	-1(4)	-25(4)	17(5)
C(26)	49(4)	43(4)	52(4)	7(3)	7(3)	19(3)
C(37)	36(3)	35(3)	42(3)	3(2)	-2(2)	18(3)
C(9)	72(5)	39(4)	58(4)	9(3)	20(4)	22(4)
C(35)	48(4)	62(4)	43(4)	2(3)	4(3)	29(4)
C(16)	71(5)	58(5)	55(4)	-2(3)	6(4)	32(4)
C(1)	61(5)	40(4)	62(4)	-7(3)	6(3)	19(3)
C(13)	48(4)	70(5)	65(5)	4(4)	-9(3)	22(4)
C(4)	53(4)	54(4)	48(4)	10(3)	-7(3)	21(3)
N(2)	37(3)	50(3)	51(3)	18(3)	4(2)	18(3)
C(11)	49(4)	43(4)	51(4)	12(3)	13(3)	21(3)
C(28)	35(3)	52(4)	62(4)	2(3)	-3(3)	18(3)
C(38)	32(3)	29(3)	33(3)	5(2)	-6(2)	11(2)
C(24)	84(6)	55(4)	42(4)	-1(3)	-2(4)	26(4)
C(12)	86(6)	84(6)	79(6)	9(5)	6(5)	60(6)
C(18)	66(5)	81(6)	67(5)	16(4)	21(4)	44(5)
C(5)	108(8)	102(8)	81(7)	-6(6)	-42(6)	57(7)
C(17)	75(6)	76(6)	72(5)	-2(4)	16(4)	45(5)
N(16)	38(3)	37(3)	34(3)	3(2)	0(2)	12(2)
N(11)	46(3)	65(4)	61(4)	-7(3)	-6(3)	33(3)

Annexe 2 - Tables cristallographiques

N(12)	34(3)	52(3)	56(3)	1(3)	-9(2)	20(3)
N(14)	54(4)	42(3)	70(4)	-4(3)	-21(3)	11(3)
C(31)	39(3)	42(3)	29(3)	-1(2)	-3(2)	19(3)
C(33)	35(3)	35(3)	33(3)	4(2)	-3(2)	15(3)
N(13)	84(5)	116(7)	62(4)	9(4)	28(4)	61(5)
N(15)	69(4)	52(4)	79(5)	-8(3)	-21(3)	34(3)
C(34)	38(3)	41(3)	46(3)	3(3)	-8(3)	16(3)
N(10)	55(4)	46(3)	50(3)	-8(3)	-1(3)	20(3)
C(27)	68(6)	81(6)	98(7)	-21(5)	12(5)	41(5)
O(1)	41(2)	53(3)	42(2)	11(2)	4(2)	22(2)
O(2)	57(3)	87(4)	90(4)	-44(3)	-16(3)	40(3)
O(3)	32(6)	119(11)	150(13)	-33(10)	-4(7)	48(7)
O(4)	121(13)	98(11)	76(9)	14(8)	-13(8)	34(10)
O(5)	66(14)	75(15)	88(16)	-17(12)	4(12)	54(13)
O(6)	59(15)	87(18)	120(20)	-19(15)	-52(14)	37(14)
O(7)	153(16)	153(16)	320(50)	0	0	76(8)

**\* Table 12 : Longueurs de liaison [pm] et angles [°] pour  $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .**

W(1)-C(38)	215.0(5)	N(4)-C(28)	147.1(8)
W(1)-C(34)	215.7(6)	C(25)-N(3)	133.5(9)
W(1)-C(31)	216.4(6)	C(25)-C(24)	138.8(10)
W(1)-C(33)	216.8(5)	C(25)-C(26)	149.7(10)
W(1)-C(35)	216.9(7)	N(6)-C(6)	133.1(9)
W(1)-C(37)	217.3(6)	C(7)-C(8)	137.1(12)
W(1)-C(36)	217.4(7)	C(7)-C(6)	138.5(10)
W(1)-C(32)	218.6(6)	C(6)-C(4)	149.6(11)
Ni(1)-N(3)	195.4(5)	C(19)-N(2)	129.1(9)
Ni(1)-N(1)	203.0(5)	C(19)-C(20)	151.1(9)
Ni(1)-N(4)	204.5(5)	C(2)-C(3)	149.9(11)
Ni(1)-N(9)	205.9(5)	C(2)-C(1)	151.8(11)
Ni(1)-N(2)	206.4(6)	N(9)-C(33)	113.8(7)
Ni(1)-O(1)	223.3(4)	N(8)-C(1)	148.2(9)
Ni(2)-N(6)	196.5(5)	N(8)-C(15)	148.9(9)
Ni(2)-N(8)	204.1(5)	C(14)-C(13)	150.9(12)
Ni(2)-N(7)	204.7(6)	C(14)-C(15)	151.8(11)
Ni(2)-N(5)	205.0(6)	N(1)-C(16)	146.4(9)
Ni(2)-N(12)#1	211.3(5)	N(1)-C(30)	146.8(9)
Ni(2)-N(16)	216.0(5)	C(8)-C(9)	138.8(12)
N(7)-C(11)	129.9(9)	C(32)-N(11)	113.3(8)
N(7)-C(13)	146.7(9)	C(36)-N(15)	114.4(9)
C(10)-N(6)	133.6(9)	C(22)-C(23)	136.4(13)
C(10)-C(9)	137.8(10)	C(23)-C(24)	139.0(13)
C(10)-C(11)	148.2(10)	C(26)-C(27)	149.4(11)
N(5)-C(4)	127.6(9)	C(37)-N(12)	114.4(8)
N(5)-C(3)	146.8(9)	C(35)-N(13)	114.9(9)
C(29)-C(28)	151.6(10)	C(16)-C(17)	153.4(12)
C(29)-C(30)	152.7(10)	C(4)-C(5)	151.0(11)
C(21)-N(3)	133.8(8)	N(2)-C(18)	145.9(10)
C(21)-C(22)	140.6(10)	C(11)-C(12)	148.3(11)
C(21)-C(19)	147.1(11)	C(38)-N(16)	116.0(7)
N(4)-C(26)	128.1(9)	C(18)-C(17)	150.3(13)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

N(12)-Ni(2)#2	211.3(5)	C(31)-N(10)	115.2(8)
N(14)-C(34)	115.5(8)		
C(38)-W(1)-C(34)	96.8(2)	N(5)-Ni(2)-N(12)#1	87.0(2)
C(38)-W(1)-C(31)	89.2(2)	N(6)-Ni(2)-N(16)	89.6(2)
C(34)-W(1)-C(31)	146.7(2)	N(8)-Ni(2)-N(16)	85.7(2)
C(38)-W(1)-C(33)	144.2(2)	N(7)-Ni(2)-N(16)	90.2(2)
C(34)-W(1)-C(33)	79.5(2)	N(5)-Ni(2)-N(16)	92.2(2)
C(31)-W(1)-C(33)	76.7(2)	N(12)#1-Ni(2)-N(16)	175.2(2)
C(38)-W(1)-C(35)	145.6(2)	C(11)-N(7)-C(13)	123.7(6)
C(34)-W(1)-C(35)	90.7(3)	C(11)-N(7)-Ni(2)	115.7(5)
C(31)-W(1)-C(35)	102.6(3)	C(13)-N(7)-Ni(2)	120.5(5)
C(33)-W(1)-C(35)	70.1(2)	N(6)-C(10)-C(9)	118.3(7)
C(38)-W(1)-C(37)	79.7(2)	N(6)-C(10)-C(11)	112.4(6)
C(34)-W(1)-C(37)	143.1(2)	C(9)-C(10)-C(11)	129.3(7)
C(31)-W(1)-C(37)	70.2(2)	C(4)-N(5)-C(3)	123.9(6)
C(33)-W(1)-C(37)	123.8(2)	C(4)-N(5)-Ni(2)	114.6(5)
C(35)-W(1)-C(37)	74.5(2)	C(3)-N(5)-Ni(2)	120.9(5)
C(38)-W(1)-C(36)	75.1(2)	C(28)-C(29)-C(30)	116.9(6)
C(34)-W(1)-C(36)	69.0(2)	N(3)-C(21)-C(22)	118.6(8)
C(31)-W(1)-C(36)	143.6(2)	N(3)-C(21)-C(19)	113.2(6)
C(33)-W(1)-C(36)	133.3(2)	C(22)-C(21)-C(19)	128.2(7)
C(35)-W(1)-C(36)	76.5(3)	C(26)-N(4)-C(28)	123.2(6)
C(37)-W(1)-C(36)	74.7(2)	C(26)-N(4)-Ni(1)	115.2(5)
C(38)-W(1)-C(32)	71.9(2)	C(28)-N(4)-Ni(1)	121.2(4)
C(34)-W(1)-C(32)	75.7(2)	N(3)-C(25)-C(24)	119.1(7)
C(31)-W(1)-C(32)	75.2(2)	N(3)-C(25)-C(26)	112.1(6)
C(33)-W(1)-C(32)	72.8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	128.8(7)
C(35)-W(1)-C(32)	142.2(2)	C(6)-N(6)-C(10)	123.9(6)
C(37)-W(1)-C(32)	135.0(2)	C(6)-N(6)-Ni(2)	117.3(5)
C(36)-W(1)-C(32)	127.5(2)	C(10)-N(6)-Ni(2)	118.4(4)
N(3)-Ni(1)-N(1)	170.8(2)	C(8)-C(7)-C(6)	118.4(8)
N(3)-Ni(1)-N(4)	79.2(2)	C(25)-N(3)-C(21)	124.1(6)
N(1)-Ni(1)-N(4)	100.5(2)	C(25)-N(3)-Ni(1)	117.9(4)
N(3)-Ni(1)-N(9)	98.2(2)	C(21)-N(3)-Ni(1)	117.6(5)
N(1)-Ni(1)-N(9)	91.0(2)	N(6)-C(6)-C(7)	119.5(7)
N(4)-Ni(1)-N(9)	90.8(2)	N(6)-C(6)-C(4)	112.3(6)
N(3)-Ni(1)-N(2)	79.0(2)	C(7)-C(6)-C(4)	128.2(7)
N(1)-Ni(1)-N(2)	101.0(2)	N(2)-C(19)-C(21)	115.6(6)
N(4)-Ni(1)-N(2)	158.2(2)	N(2)-C(19)-C(20)	125.1(8)
N(9)-Ni(1)-N(2)	92.3(2)	C(21)-C(19)-C(20)	119.3(7)
N(3)-Ni(1)-O(1)	87.23(19)	C(3)-C(2)-C(1)	120.0(7)
N(1)-Ni(1)-O(1)	83.58(19)	C(33)-N(9)-Ni(1)	166.0(5)
N(4)-Ni(1)-O(1)	89.49(18)	N(5)-C(3)-C(2)	112.8(6)
N(9)-Ni(1)-O(1)	174.5(2)	C(1)-N(8)-C(15)	113.6(5)
N(2)-Ni(1)-O(1)	89.42(18)	C(1)-N(8)-Ni(2)	112.0(4)
N(6)-Ni(2)-N(8)	175.3(2)	C(15)-N(8)-Ni(2)	110.8(5)
N(6)-Ni(2)-N(7)	78.4(2)	C(13)-C(14)-C(15)	118.4(7)
N(8)-Ni(2)-N(7)	101.4(2)	C(16)-N(1)-C(30)	115.5(6)
N(6)-Ni(2)-N(5)	79.4(2)	C(16)-N(1)-Ni(1)	111.2(5)
N(8)-Ni(2)-N(5)	100.9(2)	C(30)-N(1)-Ni(1)	111.5(4)
N(7)-Ni(2)-N(5)	157.7(2)	N(1)-C(30)-C(29)	112.3(5)
N(6)-Ni(2)-N(12)#1	95.0(2)	N(8)-C(15)-C(14)	111.2(6)
N(8)-Ni(2)-N(12)#1	89.7(2)	C(7)-C(8)-C(9)	120.5(7)
N(7)-Ni(2)-N(12)#1	92.3(2)	N(11)-C(32)-W(1)	179.6(7)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

N(15)-C(36)-W(1)	176.9(6)	C(19)-N(2)-Ni(1)	114.4(5)
C(23)-C(22)-C(21)	118.3(8)	C(18)-N(2)-Ni(1)	120.4(5)
C(22)-C(23)-C(24)	121.7(8)	N(7)-C(11)-C(10)	114.8(6)
N(4)-C(26)-C(27)	125.9(7)	N(7)-C(11)-C(12)	124.8(7)
N(4)-C(26)-C(25)	115.1(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(7)
C(27)-C(26)-C(25)	119.0(7)	N(4)-C(28)-C(29)	112.4(6)
N(12)-C(37)-W(1)	178.0(5)	N(16)-C(38)-W(1)	175.0(5)
C(10)-C(9)-C(8)	119.5(8)	C(25)-C(24)-C(23)	118.2(8)
N(13)-C(35)-W(1)	179.0(9)	N(2)-C(18)-C(17)	112.8(7)
N(1)-C(16)-C(17)	111.9(6)	C(18)-C(17)-C(16)	118.4(8)
N(8)-C(1)-C(2)	112.4(6)	C(38)-N(16)-Ni(2)	145.0(5)
N(7)-C(13)-C(14)	113.5(6)	C(37)-N(12)-Ni(2)#2	165.9(5)
N(5)-C(4)-C(6)	116.0(6)	N(10)-C(31)-W(1)	178.1(5)
N(5)-C(4)-C(5)	125.2(8)	N(9)-C(33)-W(1)	179.3(7)
C(6)-C(4)-C(5)	118.7(7)	N(14)-C(34)-W(1)	177.2(6)
C(19)-N(2)-C(18)	125.1(7)		

---

symétries utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1  $x-y-1/3, x-2/3, -z+4/3$  #2  $y+2/3, -x+y+1/3, -z+4/3$

**\* Table 13 : Données cristallographiques du composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

Formule empirique	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_8\text{W}$	
Masse moléculaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	647.84	
Température (K)	293(2)	
$\lambda$ (Å)	0.71073	
Système cristallin	Tétragonal	
Groupe d'espace	I4/m	
Paramètres de maille (Å)	$a = 11.8017(3)$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 11.8017(3)$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 13.1246(4)$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume (Å <sup>3</sup> )	1828,00(8)	
Z	4	
Densité calculée	2.354 $\text{g}/\text{cm}^3$	
Coefficient d'absorption	7.899 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	1240	
Domaine angulaire de l'enregistrement	2.32 à 29.97°.	
Indices	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18	
nb. de réflexions enregistrées	9891	
nb. de réflexions indépendantes	1392 [R(int) = 0.0604]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	1392 / 0 / 79	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.162	
Indice final R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1109	
Indice final R (toutes les données)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1171	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e / \text{Å}^3$ )	- 1.789	
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $e / \text{Å}^3$ )	+ 1.490	

**\* Table 14 : Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) pour  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

	x	y	z	U(eq)
W(1)	0	0	2500(1)	12(1)
Fe(2)	3051(1)	1954(1)	5000	19(1)
N(1)	2097(9)	1079(13)	3860(8)	66(4)
N(2)	3977(13)	2880(9)	6132(8)	65(4)
C(2)	1376(8)	647(9)	3396(7)	32(2)
C(1)	4376(9)	3612(8)	6607(7)	33(2)
O(1A)	2120(20)	3540(20)	5000	46(6)
O(1B)	1410(20)	2900(30)	5000	60(7)
O(2A)	4580(20)	1040(20)	5000	65(8)
O(2B)	3940(20)	400(20)	5000	58(8)
O(1W)	1049(12)	3941(12)	6956(9)	97(4)

**\* Table 15 : Paramètres d'anisotropie thermique ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) pour  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
W(1)	12(1)	12(1)	12(1)	0	0	0
Fe(2)	19(1)	20(1)	17(1)	0	0	-5(1)
N(1)	47(6)	123(11)	27(5)	-10(6)	-2(4)	-51(7)
N(2)	128(11)	40(5)	27(5)	-4(4)	-13(6)	-49(6)
C(2)	25(4)	54(6)	17(4)	-6(4)	-2(3)	-18(4)
C(1)	52(6)	26(4)	19(4)	-2(4)	-5(4)	-18(4)
O(1A)	42(13)	61(16)	34(12)	0	0	15(12)
O(1B)	42(15)	73(19)	66(18)	0	0	5(14)
O(2A)	47(16)	44(15)	100(30)	0	0	13(12)
O(2B)	39(13)	31(12)	100(20)	0	0	6(10)
O(1W)	108(11)	112(11)	70(8)	-3(8)	0(8)	8(8)

**\* Table 16 : Longueurs de liaison [pm] et angles [°] pour  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

W(1)-C(1)#1	214.4(9)	Fe(2)-N(1)	213.9(10)
W(1)-C(1)#2	214.4(9)	Fe(2)-N(1)#8	213.9(10)
W(1)-C(1)#3	214.4(9)	Fe(2)-N(2)	214.3(9)
W(1)-C(1)#4	214.4(9)	Fe(2)-N(2)#8	214.3(9)
W(1)-C(2)	214.6(9)	Fe(2)-O(1A)	217(2)
W(1)-C(2)#5	214.6(9)	Fe(2)-O(1B)	223(3)
W(1)-C(2)#6	214.6(8)	N(1)-C(2)	116.4(12)
W(1)-C(2)#7	214.6(8)	N(2)-C(1)	116.5(12)
Fe(2)-O(2A)	210(3)	C(1)-W(1)#9	214.4(9)
Fe(2)-O(2B)	212(2)	O(1A)-O(1B)	114(3)
O(2A)-O(2B)	106(3)		
C(1)#1-W(1)-C(1)#2	72.7(2)	C(1)#4-W(1)-C(2)#6	139.1(4)
C(1)#1-W(1)-C(1)#3	113.8(5)	C(2)-W(1)-C(2)#6	113.5(5)
C(1)#2-W(1)-C(1)#3	72.7(2)	C(2)#5-W(1)-C(2)#6	72.5(2)
C(1)#1-W(1)-C(1)#4	72.7(2)	C(1)#1-W(1)-C(2)#7	81.0(4)
C(1)#2-W(1)-C(1)#4	113.8(5)	C(1)#2-W(1)-C(2)#7	146.2(4)
C(1)#3-W(1)-C(1)#4	72.7(2)	C(1)#3-W(1)-C(2)#7	139.1(4)
C(1)#1-W(1)-C(2)	146.2(4)	C(1)#4-W(1)-C(2)#7	76.6(4)
C(1)#2-W(1)-C(2)	139.1(4)	C(2)-W(1)-C(2)#7	72.5(2)
C(1)#3-W(1)-C(2)	76.6(4)	C(2)#5-W(1)-C(2)#7	113.5(5)
C(1)#4-W(1)-C(2)	81.0(4)	C(2)#6-W(1)-C(2)#7	72.5(2)
C(1)#1-W(1)-C(2)#5	139.1(4)	O(2A)-Fe(2)-O(2B)	29.2(9)
C(1)#2-W(1)-C(2)#5	76.6(4)	O(2A)-Fe(2)-N(1)	101.7(7)
C(1)#3-W(1)-C(2)#5	81.0(4)	O(2B)-Fe(2)-N(1)	81.0(7)
C(1)#4-W(1)-C(2)#5	146.2(4)	O(2A)-Fe(2)-N(1)#8	101.7(7)
C(2)-W(1)-C(2)#5	72.5(2)	O(2B)-Fe(2)-N(1)#8	81.0(7)
C(1)#1-W(1)-C(2)#6	76.6(4)	N(1)-Fe(2)-N(1)#8	88.8(6)
C(1)#2-W(1)-C(2)#6	81.0(4)	O(2A)-Fe(2)-N(2)	80.0(7)
C(1)#3-W(1)-C(2)#6	146.2(4)	O(2B)-Fe(2)-N(2)	100.9(6)

*Annexe 2 - Tables cristallographiques*

---

N(1)-Fe(2)-N(2)	178.2(5)	N(2)-Fe(2)-O(1B)	100.9(7)
N(1)#8-Fe(2)-N(2)	91.7(4)	N(2)#8-Fe(2)-O(1B)	100.9(7)
O(2A)-Fe(2)-N(2)#8	80.0(7)	O(1A)-Fe(2)-O(1B)	29.9(9)
O(2B)-Fe(2)-N(2)#8	100.9(6)	C(2)-N(1)-Fe(2)	164.3(10)
N(1)-Fe(2)-N(2)#8	91.7(4)	C(1)-N(2)-Fe(2)	162.8(11)
N(1)#8-Fe(2)-N(2)#8	178.2(5)	N(1)-C(2)-W(1)	174.8(12)
N(2)-Fe(2)-N(2)#8	87.8(6)	N(2)-C(1)-W(1)#9	176.2(12)
O(2A)-Fe(2)-O(1A)	151.3(11)	O(1B)-O(1A)-Fe(2)	78(2)
O(2B)-Fe(2)-O(1A)	179.5(10)	O(1A)-O(1B)-Fe(2)	72.0(19)
N(1)-Fe(2)-O(1A)	98.7(7)	O(2B)-O(2A)-Fe(2)	76(2)
N(1)#8-Fe(2)-O(1A)	98.7(7)	O(2A)-O(2B)-Fe(2)	75(2)
N(2)-Fe(2)-O(1A)	79.5(7)		
N(2)#8-Fe(2)-O(1A)	79.5(7)		
O(2A)-Fe(2)-O(1B)	178.8(12)		
O(2B)-Fe(2)-O(1B)	149.7(11)		
N(1)-Fe(2)-O(1B)	77.5(7)		
N(1)#8-Fe(2)-O(1B)	77.5(7)		

---

symétries utilisées pour générer les atomes équivalents :

#1  $x-1/2, y-1/2, z-1/2$  #2  $y-1/2, -x+1/2, z-1/2$  #3  $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

#4  $-y+1/2, x-1/2, z-1/2$  #5  $-y, x, z$  #6  $-x, -y, z$

#7  $y, -x, z$  #8  $x, y, -z+1$  #9  $x+1/2, y+1/2, z+1/2$

**\* Table 17 : Données cristallographiques du composé [TTF]<sub>9</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O à 120 K.**

Formule empirique	C <sub>35</sub> H <sub>16</sub> MoN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>18</sub>	
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1253.76	
Température (K)	120	
λ (Å)	0.71069	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	
Paramètres de maille (Å)	a = 9.7990(7)	α = 79.981(4)°.
	b = 10.6630(5)	β = 89.798(4)°.
	c = 22.9940(18)	γ = 79.013(4)°.
Volume (Å <sup>3</sup> )	2321.5(3)	
Z	2	
Densité calculée	1.794 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	1.14 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1256	
Domaine angulaire de l'enregistrement	0.00 à 22.50°.	
Indices	0 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24	
nb. de réflexions enregistrées	15737	
nb. de réflexions indépendantes	5755 [R(int) = 0.0200]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	4734 / 0 / 372	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.865	
Indice final R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0559	
Indice final R (toutes les données)	wR2 = 0.0483	
Δρ <sub>min</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	- 1.320	
Δρ <sub>max</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	+ 1.770	

**\* Table 18 : Données cristallographiques du composé [TTF]<sub>9</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O à 270 K.**

Formule empirique	C <sub>69</sub> H <sub>32</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>36</sub>	
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	2498.51	
Température (K)	270	
λ (Å)	0.71073	
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	P $\bar{1}$	
Paramètres de maille (Å)	a = 9.9094(2)	α = 75.7910(8)°.
	b = 10.6781(2)	β = 88.6010(9)°.
	c = 23.6086(7)	γ = 78.5250(8)°.
Volume (Å <sup>3</sup> )	2372.50(10)	
Z	1	
Densité calculée	1.749 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficient d'absorption	1.11 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1252	
Domaine angulaire de l'enregistrement	5.11 à 27.49°.	
Indices	0 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 30	
nb. de réflexions enregistrées	22556	
nb. de réflexions indépendantes	10394 [R(int) = 0.0200]	
Méthode d'affinement	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	6103 / 0 / 429	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.082	
Indice final R [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494	
Indice final R (toutes les données)	wR2 = 0.0496	
Δρ <sub>min</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	- 0.700	
Δρ <sub>max</sub> (e / Å <sup>3</sup> )	+ 1.700	



# **Annexe 3**

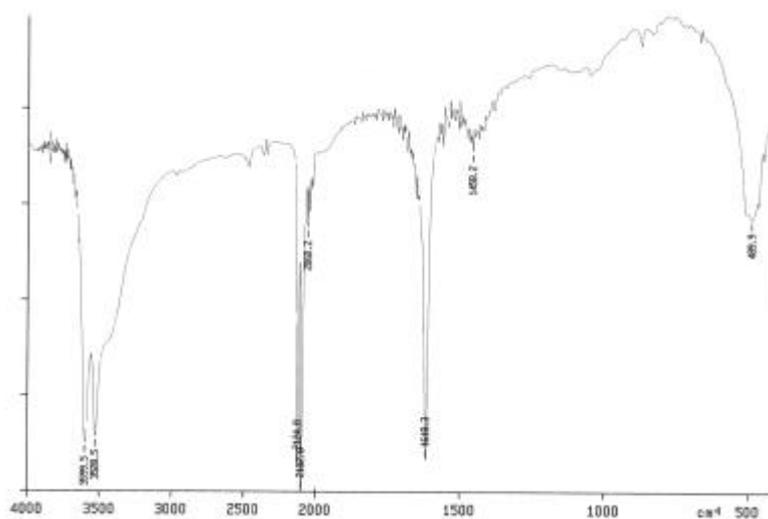


## Annexe 3 - Techniques expérimentales

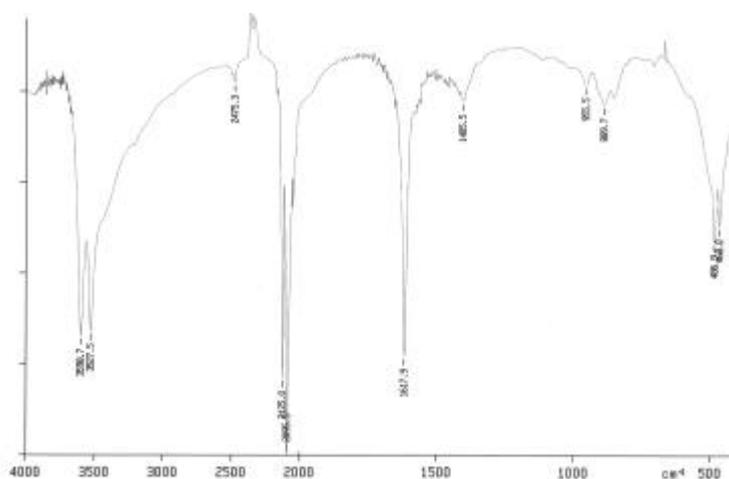
### 1 - Spectroscopie Infra-Rouge

Les mesures de spectroscopie Infra-Rouge ont été réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer - Paragon 1000 à transformée de Fourier sur une gamme allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  dans des pastilles de KBr.

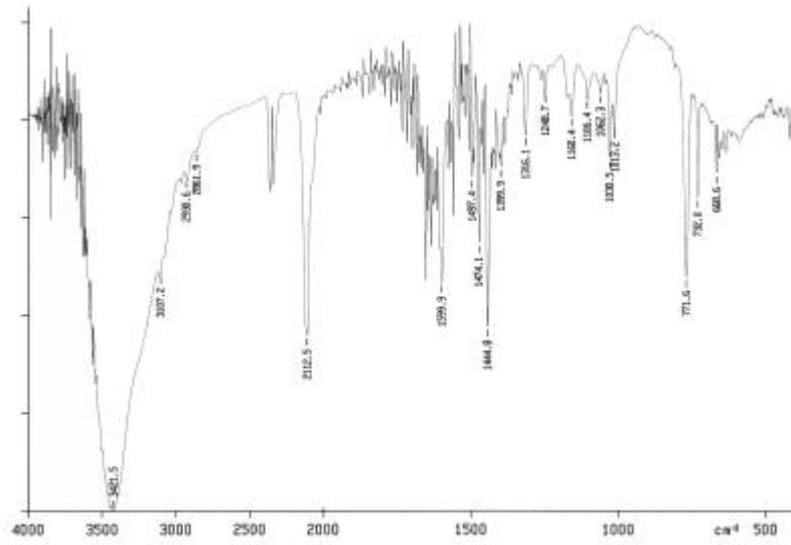
\*  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



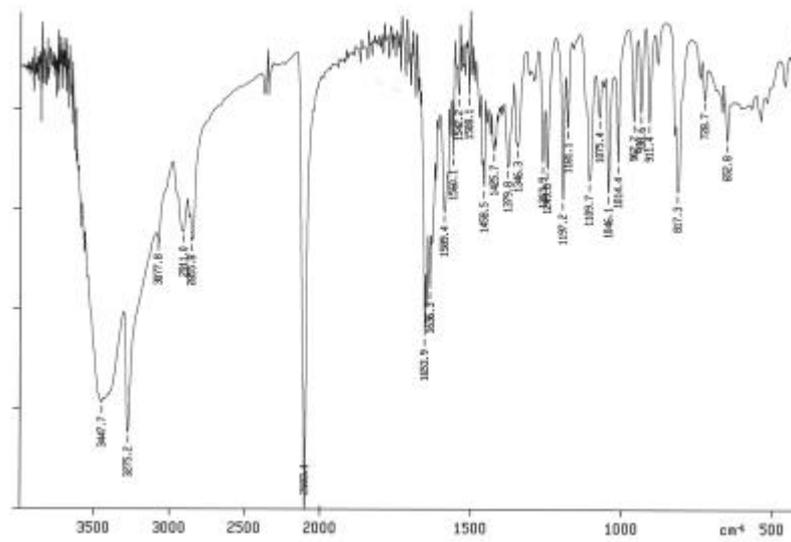
\*  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

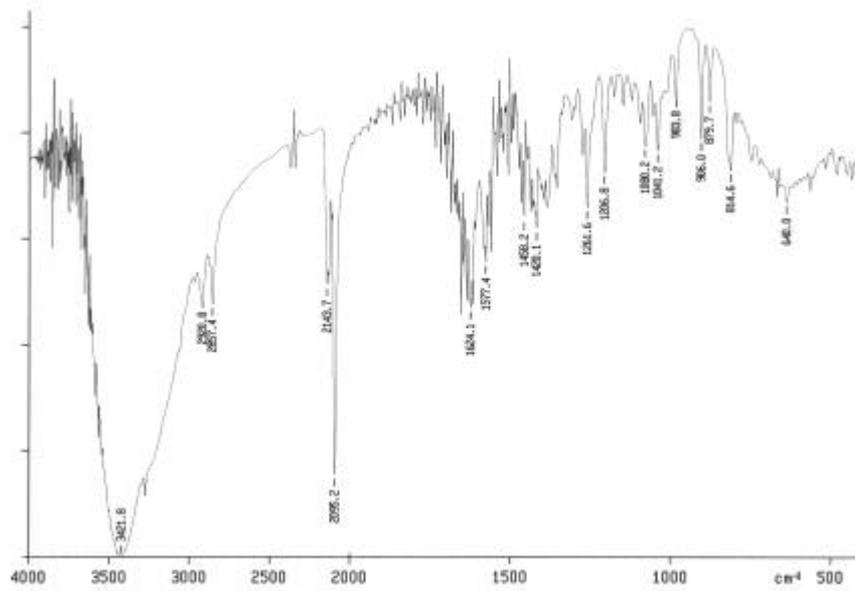
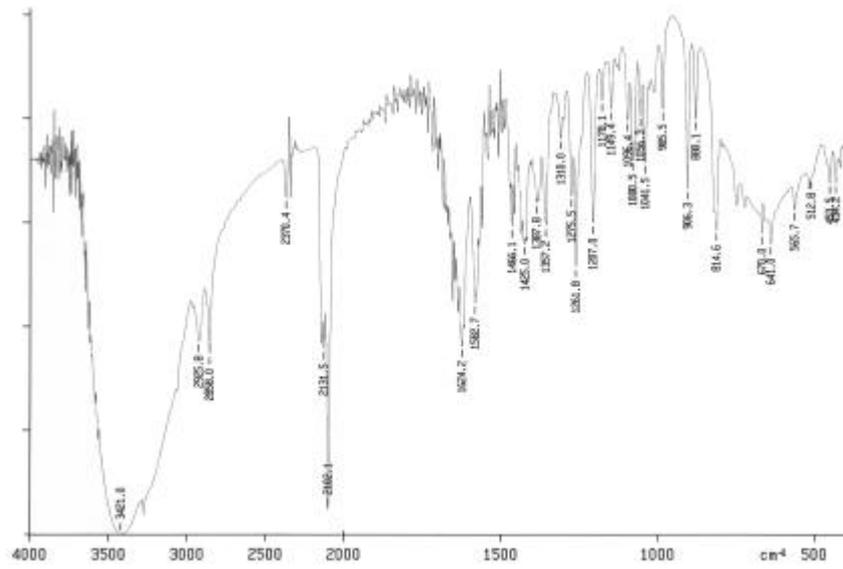


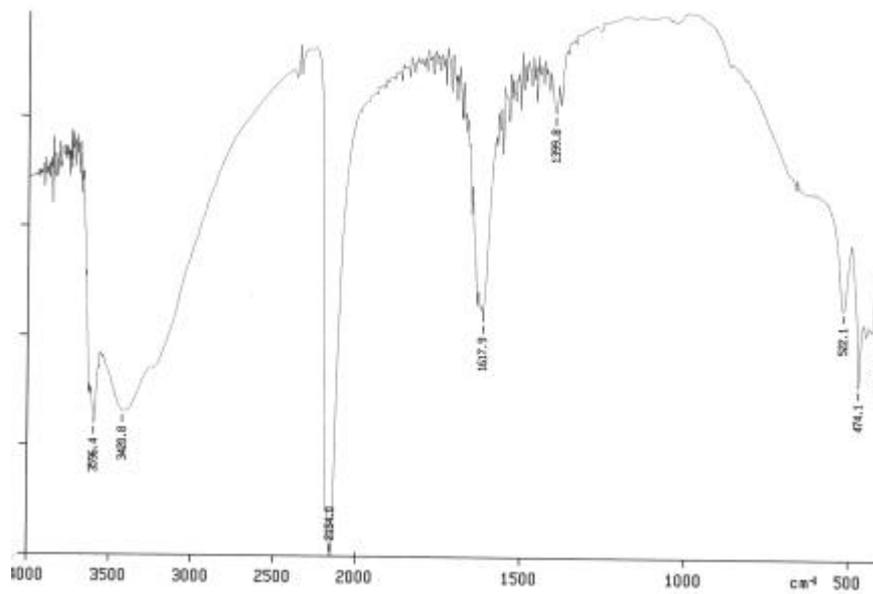
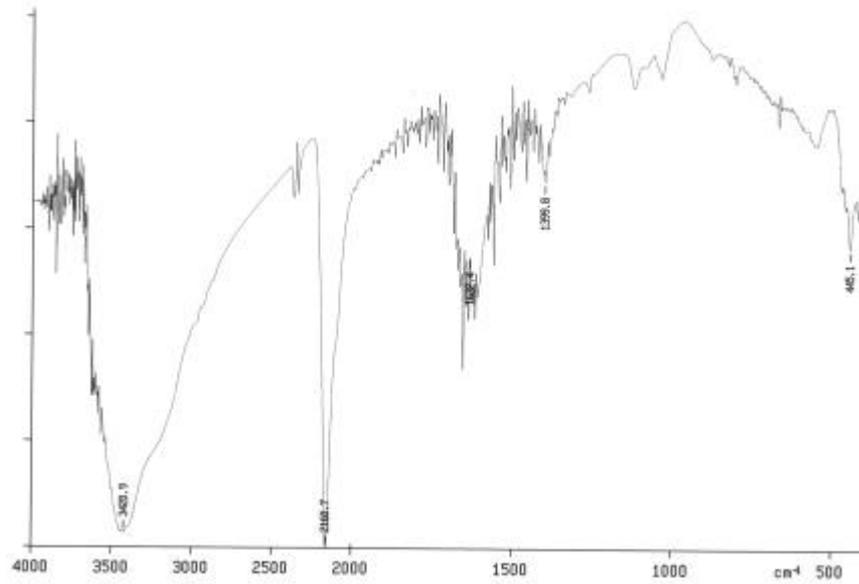
\*  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$



\*  $[\text{Mn}_2(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$







## 2 - Microanalyse chimique

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'analyse du CNRS à Vernaison. Les éléments analysés sont le carbone, l'azote, l'hydrogène ainsi que les différents métaux de transition.

Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats obtenus pour les composés décrits au chapitre 2 dans le paragraphe 2.4.2.

\* composés de la famille  $M^{II}/Mo(CN)_8$

	%C	%N	%H	%M	%Mo	Formule
Exp.	17.65	19.20		18.85	16.65	$Mn_2[Mo(CN)_8] \cdot (H_2O)_{9.5}$
Théo.	16.42	19.15		18.78	16.40	
Exp.	20.21	22.85	1.72	24.05	19.63	$Co_2[Mo(CN)_8] \cdot (H_2O)_4$
Théo.	19.45	22.68	1.63	23.86	19.42	
Exp.	19.02	22.03	1.68	22.87	18.82	$Ni_2[Mo(CN)_8] \cdot (H_2O)_5$
Théo.	18.78	21.90	1.97	22.95	18.75	
Exp.	16.97	19.79	2.67	22.44	16.94	$Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot (H_2O)_{7.5}$
Théo.	19.27	19.65	2.30	22.45	17.03	
Exp.	21.12	23.94	0.77	27.54	20.26	$Zn_2[Mo(CN)_8] \cdot (H_2O)_2$
Théo.	20.41	23.80	0.86	27.77	20.37	

\* composés de la famille  $M^{II}/W(CN)_8$

	%C	%N	%H	%M	%W	Formule
Exp.	14.76	16.55	2.18	16.53	26.81	$Mn_2[W(CN)_8] \cdot (H_2O)_{10}$
Théo.	14.09	16.43	2.96	16.11	26.96	
Exp.	14.1	15.60	2.75	16.32	24.37	$Co_2[W(CN)_8] \cdot (H_2O)_{13}$
Théo.	12.91	15.06	3.52	15.84	24.71	
Exp.	14.75	16.41	2.55	15.80	26.20	$Ni_2[W(CN)_8] \cdot (H_2O)_{10.5}$
Théo.	13.76	16.04	3.03	16.81	26.32	

Exp.	16.24	18.16	1.47	20.90	30.27	$\text{Cu}_2[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$
Théo.	15.77	18.39	1.65	20.86	30.18	
Exp.	18.40	20.46	0.25	24.30	32.90	$\text{Zn}_2[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})$
Théo.	17.77	20.72	0.37	24.18	33.00	

### 3 - Spectroscopie UV-Visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été réalisées sur un Cary 5<sup>E</sup>. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'une sphère de réflexion diffuse sur une gamme allant de 300 à 1000 nm avec des pastilles de KBr. La sphère de réflexion diffuse fonctionne en mode double faisceau, l'un étant la référence, l'autre sondant l'échantillon.

### 4 - Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été enregistrées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Super QUantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de température allant de 2 à 300 K avec un champ magnétique allant jusqu'à 50 kOe. Les corrections diamagnétiques des atomes ont été estimées à l'aide des constantes de Pascal.

La valeur théorique du produit  $\chi_M T$  correspondant à la loi de Curie est donnée par l'équation :

$$(\chi_M T)_{\text{th.}} = \frac{1}{8} \times g^2 \times S(S+1) \quad (\text{en unité c.g.s.})$$

### 5 - Mesures photomagnétiques

Les expériences de photomagnétisme sont réalisées à l'aide d'un magnétomètre à SQUID couplé à un laser Krypton dont le faisceau est guidé à l'intérieur de la cavité par une fibre optique standard.

Le tableau ci-dessous donne les différentes longueurs d'onde accessibles avec les puissances efficaces correspondantes (sur l'échantillon) par rapport à la puissance indiquée sur le contrôleur.

	337 - 356 nm	413 nm	530 nm
P source (mW/cm <sup>2</sup> )	P eff. (mW/cm <sup>2</sup> )	P eff. (mW/cm <sup>2</sup> )	P eff. (mW/cm <sup>2</sup> )
30	~ 0.9	~ 1	~ 3
60	~ 1.5	~ 2	~ 5
90	~ 3	~ 3.5	~ 7
120	—	—	~ 9
150	—	~ 5	—
180	—	~ 7	—

## 6 - Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les mesures RPE ont été réalisées avec un spectromètre Bruker EMX fonctionnant en bande X (9.46 GHz) équipé avec un cryostat à hélium Oxford ESR-900 (4,2-300 K) contrôlé par une unité Oxford ITC4.

## 7 - Diffraction des rayons X sur poudre

Les expériences de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820 avec une géométrie Bragg-Bentano ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire s'étend de 5 à 60° en théta avec un pas de 0.02° et une acquisition par pas de 1 ou 10 secondes.

L'indexation des pics de diffraction a été réalisée à l'aide des logiciels TREOR97<sup>1</sup> et DICVOL91.<sup>2</sup> Les deux méthodes donnant les mêmes résultats. Les groupes d'espace ont été recherchés avec le programme FULLPROF en mode d'affinement des profils.

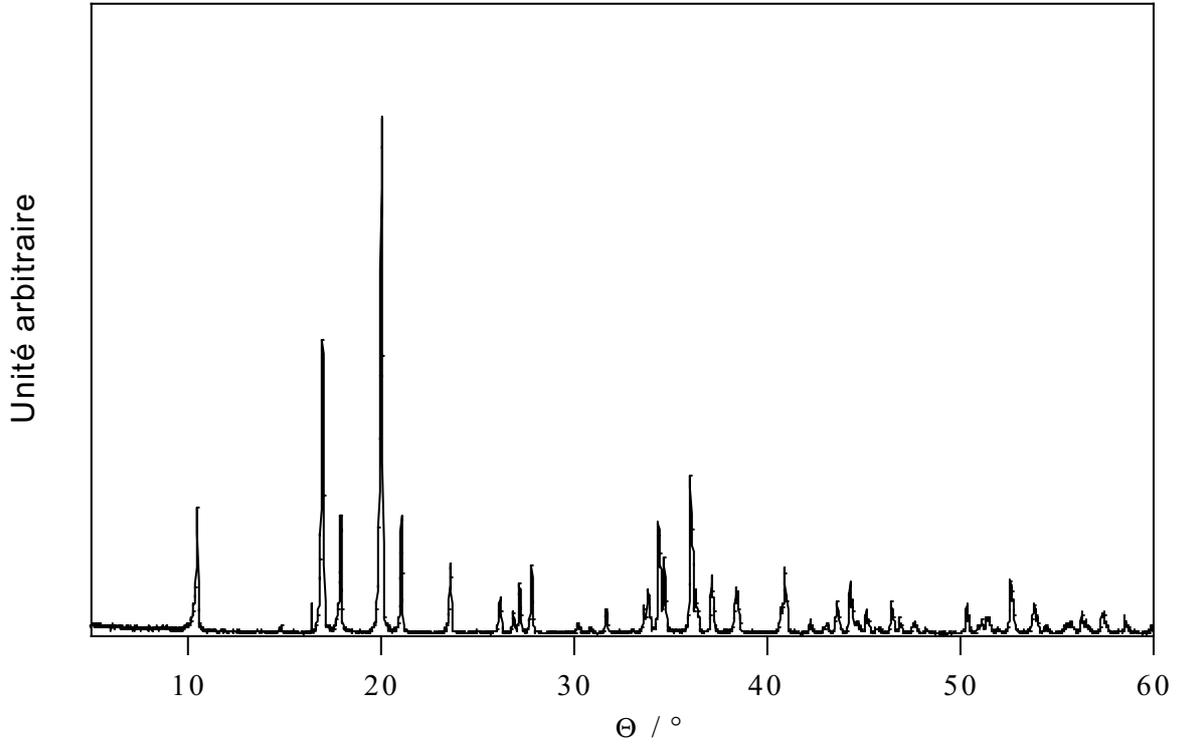
L'équation du facteur de qualité de De Wolff est :

$$M_{20} = \left[ \frac{Q_{20}}{2 \times |\Delta Q|} \right] \times \left[ \frac{1}{20} \right]$$

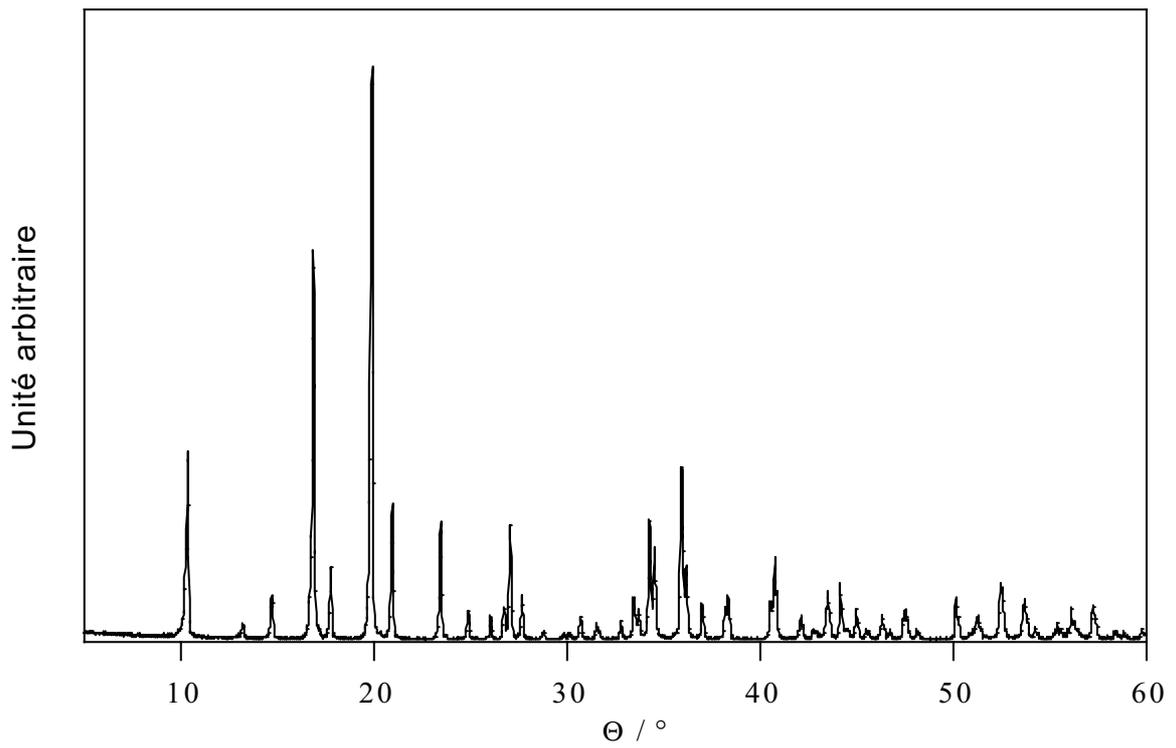
<sup>1</sup> P. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 367

<sup>2</sup> A. Boulouf and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, 24, 987\*

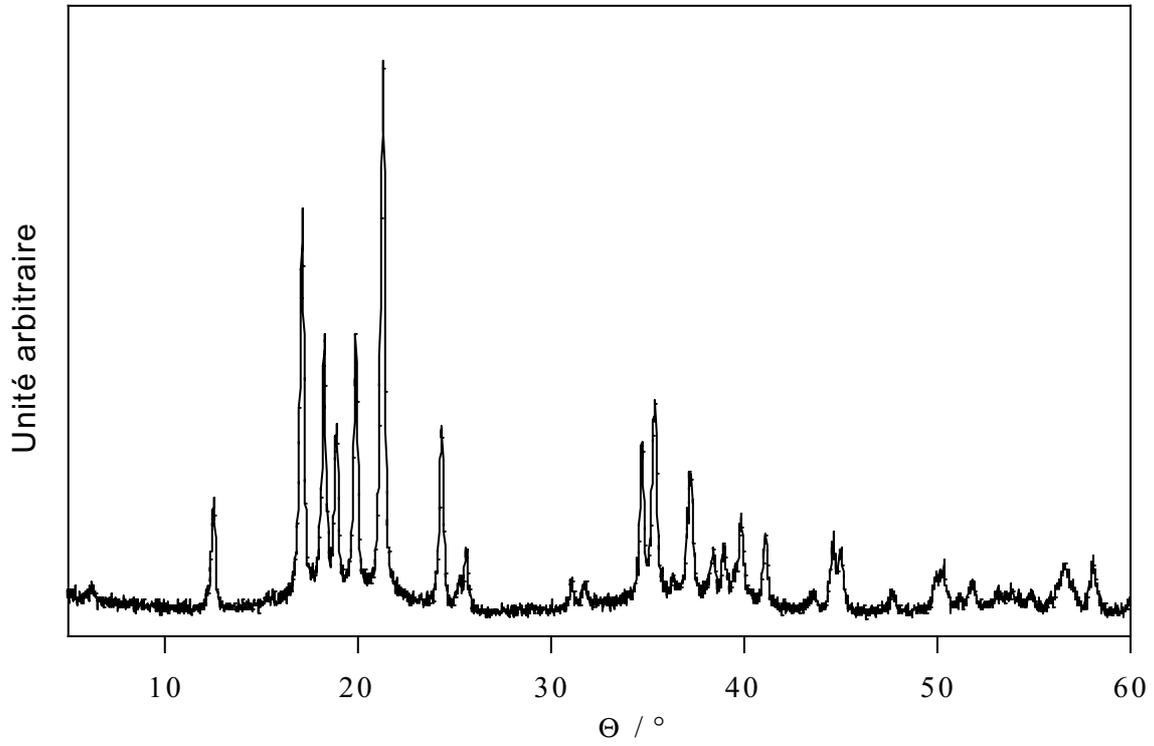
\* diffractogramme du composé Mn-Mo



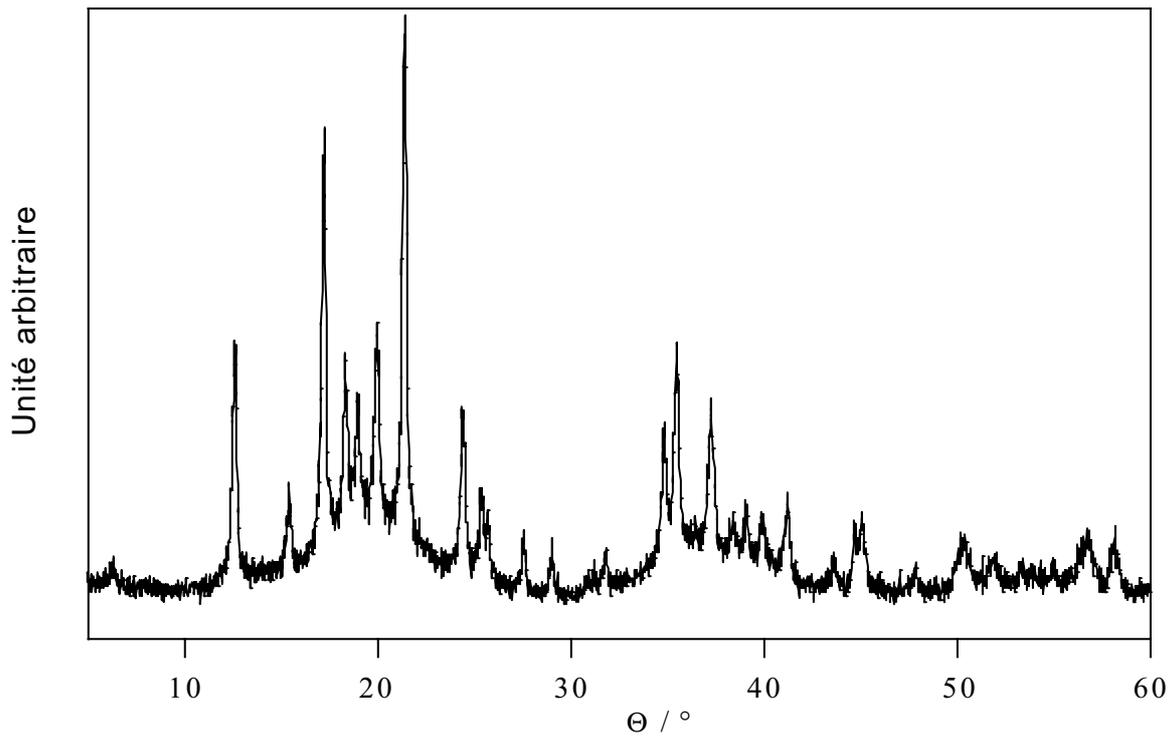
\* diffractogramme du composé Mn-W



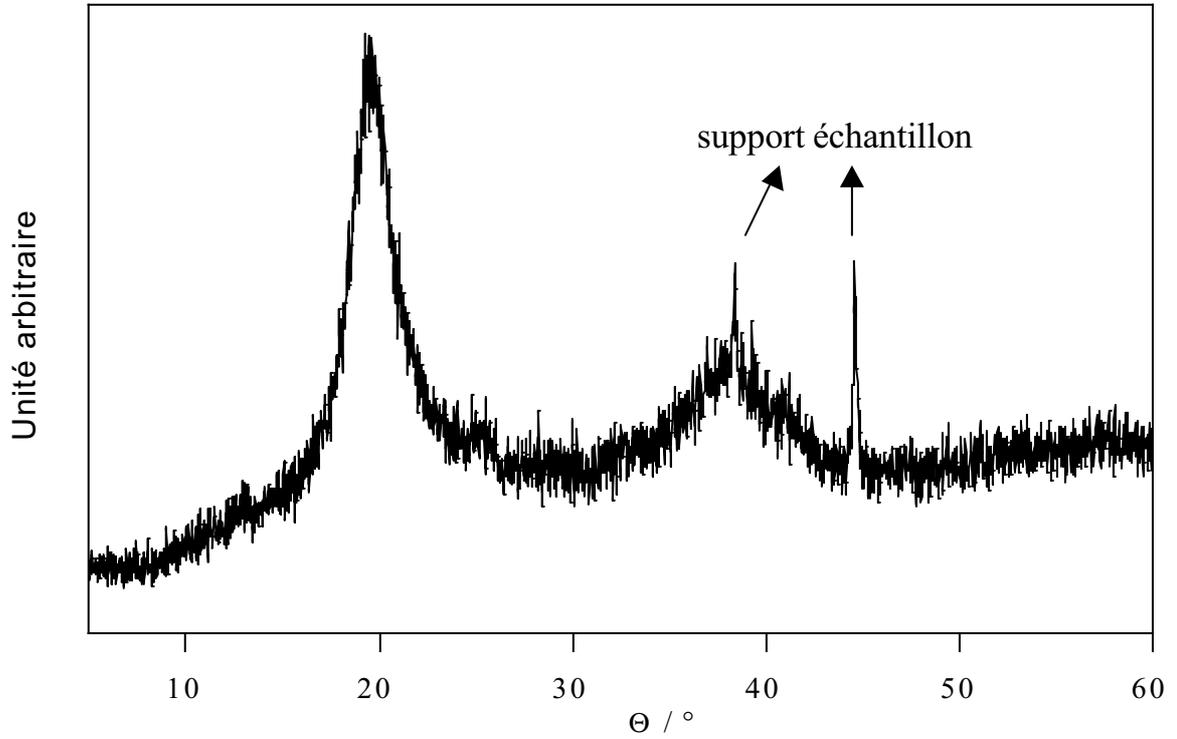
\* diffractogramme du composé Ni-Mo



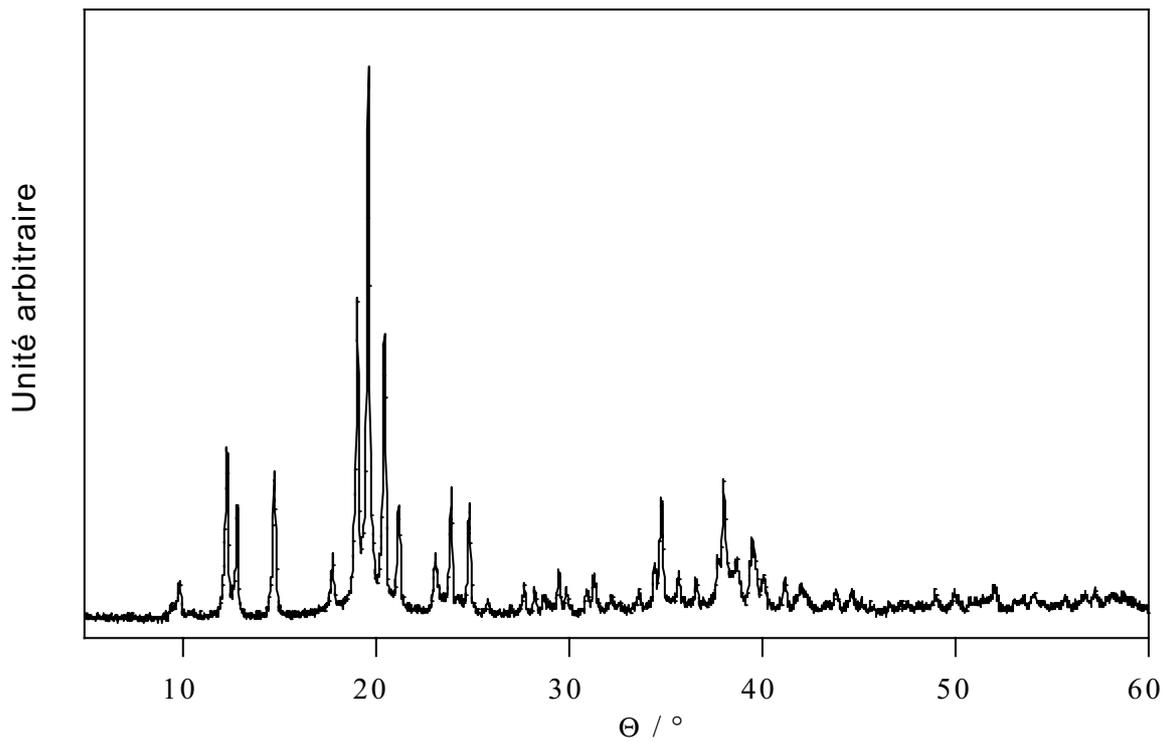
\* diffractogramme du composé Ni-W



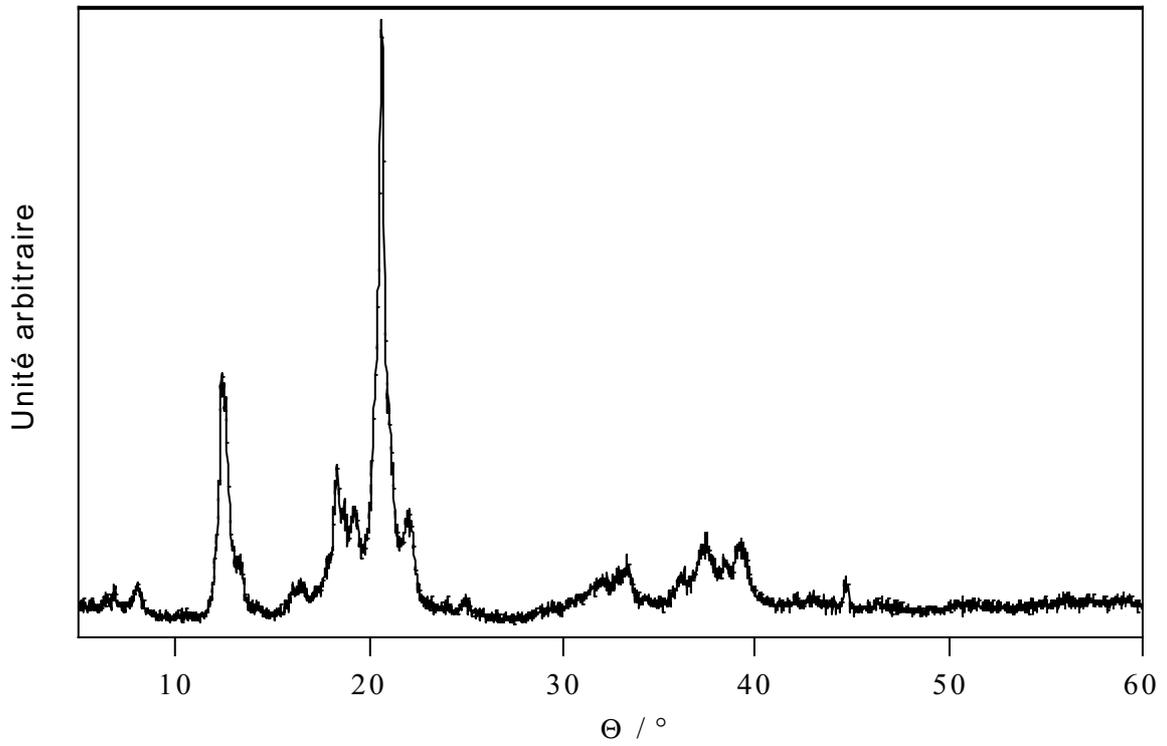
\* diffractogramme du composé Cu-Mo



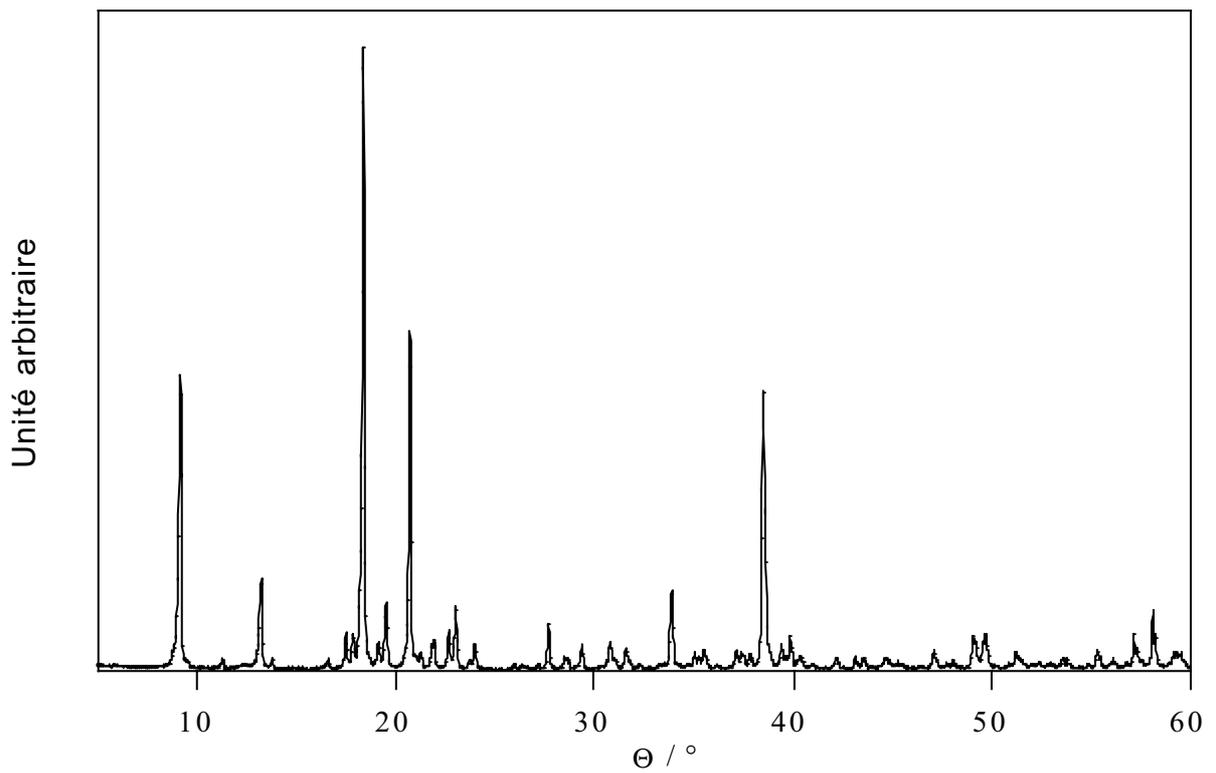
\* diffractogramme du composé Cu-W



\* diffractogramme du composé Zn-Mo



\* diffractogramme du composé Zn-W



## **8 - Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)**

Les poudres sont scellées dans un capillaire de Lindeman. Le spectre de diffusion de l'échantillon irradié avec la radiation  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) est obtenu avec un diffractomètre LASIP. Le spectre de diffusion est corrigé de la diffusion de l'air et du capillaire puis des effets de polarisation et d'absorption. La normalisation est effectuée en suivant la méthode de Norman et Krogh-Moe. Les facteurs de diffusion atomiques sont extraits des Tables Internationales.