



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation et mise en forme de matériaux moléculaires magnétiques

Pauline Grondin

► **To cite this version:**

Pauline Grondin. Synthèse, caractérisation et mise en forme de matériaux moléculaires magnétiques. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : . tel-00267673

**HAL Id: tel-00267673**

**<https://theses.hal.science/tel-00267673v1>**

Submitted on 28 Mar 2008

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

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

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **PAULINE GRONDIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

**SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

---

**SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET MISE EN FORME DE MATÉRIAUX  
MOLÉCULAIRES MAGNÉTIQUES**

---

*Soutenue le 9 Novembre 2007*

*Après avis de :*

M. MARC FOURMIGUÉ	Directeur de Recherche, Université Rennes 1	<i>Rapporteur</i>
M. CHRISTOPHE CHASSENIEUX	Professeur, Université du Maine	<i>Rapporteur</i>

*Devant la commission d'examen formée de :*

M. MARC FOURMIGUÉ	Directeur de Recherche, Université Rennes 1	<i>Rapporteurs</i>
M. CHRISTOPHE CHASSENIEUX	Professeur, Université du Maine	
M. PHILIPPE RICHETTI	Directeur de Recherche au CNRS	<i>Examineurs</i>
M <sup>ME</sup> . ANNIE COLIN	Professeur, Université de Bordeaux 1	
M. RODOLPHE CLÉRAC	Maître de Conférence, Université de Bordeaux 1	
M. FRÉDÉRIC FAGÈS	Professeur, Faculté des Sciences de Luminy	
M <sup>ME</sup> . LAURE CATALA	Maître de Conférence, Université Paris-Sud XI	



*à Sabrina et Matteo,  
qui nous quittés trop tôt*



*La rédaction de ces pages clôt une aventure de trois ans qui n'a pas toujours été facile et je tiens à exprimer ma reconnaissance à ceux qui, par leur soutien, leur aide et leur encouragement, ont contribué, de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

*Je remercie tout d'abord Philippe Barois puis Philippe Richetti de m'avoir accueillie au CRPP et d'avoir participé à mon jury de thèse.*

*Je souhaiterais remercier les membres du jury pour m'avoir gratifié de l'intérêt de ce travail :*

- Frédéric Fagès qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse,*
- Marc Fourmigué et Christophe Chassenieux pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit,*
- Laure Catala de l'attention qu'elle a portée à ce travail.*

*De plus, je remercie Annie Colin et Rodolphe Clérac d'avoir encadré cette thèse.*

*L'ensemble de ce travail est tributaire d'un certain nombre de personnes que je souhaite remercier :*

- Olivier Roubeau,*
- Marie-France Achard pour son aide précieuse pour l'étude des mésophases et ces conseils avisés lors de la rédaction et de la préparation de l'oral,*
- Hassan Saadaoui pour m'avoir accordé autant de créneaux pour l'AFM.*
- Sébastien Manneville, toujours volontaire pour étudier des systèmes complexes grâce à sa super technique de vélocimétrie ultrasonore.*

*Merci à ceux avec qui j'ai partagé de bons moments que ce soit au sein du labo ou en dehors pour certains:*

- Nadine, si tu n'existais pas, il faudrait t'inventer ! Un grand merci pour tout ce que tu m'as apporté.*
- Véronique, merci pour ta grande gentillesse (Vive l'Alsace !),*
- Marie-Edith, « sœur d'armes » (What else?),*
- Nelly et Florent, merci pour TOUT.*
- Les nombreux colocs de bureau : Ana (un rayon de soleil au cours de ma rédaction), Lollita (merci pour tes encouragements), le trio gagnant : Gaël, Cyril et Greg...*
- Et les autres : Eric (rhéo-man), les deux blonds : Pascal (Youki !!!) et Elo, Etienne, Florence*

- *Les futurs docteurs : Mathieu, Sami, je suis contente d'avoir échangé quelques rires avec vous. Bon courage pour la suite !*

*Il ne faut pas oublier les incontournables copains de soirée : Docteur Bacquart (futur membre platinium « Flying blue » - madeleines à volonté !); Yann (le basque), Virginie (la végétarienne spécialiste du fois-gras), Aurélie (la « Beyonce » du Torito).*

*Merci à Isabelle,*

*Enfin, je remercie chaleureusement l'ensemble de ma famille et particulièrement mes sœurs : Nathalie, Reine-Guy, Lorenza et Emilie ainsi que mes parents.*







# **TABLE DES MATIÈRES**



## Introduction générale

### CHAPITRE 1 : Vers la mise en forme de polymères de coordination

Introduction.....	I.3
1 Les matériaux à conversion de spin.....	I.5
1.1 La conversion de spin.....	I.5
1.1.1 Généralités .....	I.5
1.1.2 Différentes courbes de conversion de spin – notion de coopérativité .....	I.8
1.2 Les polymères de coordination.....	I.11
1.2.1 Vers des matériaux plus coopératifs .....	I.11
1.2.2 Les chaînes 1D $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	I.12
1.2.3 Propriétés modulables de la conversion de spin à l'échelle moléculaire.....	I.13
1.2.3.1 Effet du ligand .....	I.13
1.2.3.2 Effet du contre-ion .....	I.15
1.2.3.3 Effet du solvant.....	I.16
1.2.4 Intérêts de tels systèmes .....	I.16
1.2.4.1 Les dispositifs de mémoires .....	I.16
1.2.4.2 Dispositifs d'affichage.....	I.17
1.2.4.3 Autres applications .....	I.18
1.3 Vers la mise en forme de ces polymères de coordination .....	I.19
2 Les cristaux liquides .....	I.20
2.1 Qu'est-ce qu'un cristal liquide ? .....	I.20
2.2 Les cristaux liquides thermotropes.....	I.21
2.2.1 Forme de la molécule .....	I.21
2.2.2 Nature des mésophases .....	I.21
2.2.2.1 La phase nématique N .....	I.22
2.2.2.2 Les phases smectiques S.....	I.22
2.2.2.3 La phase cholestérique N*.....	I.23
2.2.2.4 Les phases colonnaires .....	I.24
2.3 Les métallomésogènes.....	I.25
3 Les gels.....	I.26
3.1 Qu'est qu'un gel ? .....	I.26

3.1.1	Définitions .....	I.26
3.1.2	Les interactions intervenant dans les gels.....	I.27
3.1.2.1	Les interactions de Van der Waals .....	I.27
3.1.2.2	La liaison Hydrogène.....	I.28
3.1.2.3	La liaison covalente .....	I.29
3.1.3	Classification des gels .....	I.29
3.2	Mécanismes de gélification .....	I.30
3.2.1	Gélification par formation de liaisons covalentes : gels chimiques .....	I.31
3.2.2	Gélification par changement de conformation .....	I.31
3.2.3	Gélification par interaction .....	I.32
3.3	Propriétés rhéologiques des gels .....	I.33
3.3.1	Définition rhéologique des gels.....	I.33
3.3.2	Définition de la thixotropie.....	I.33
3.4	Les organogels.....	I.34
4	Stratégie.....	I.36
5	Bibliographie .....	I.40

## **CHAPITRE 2 : Comment caractériser des cristaux liquides et des gels magnétiques ?**

Introduction.....		II.3
1	Caractérisation des polymères de coordination .....	II.5
1.1	Spectroscopie infrarouge .....	II.5
1.2	Thermogravimétrie .....	II.5
1.3	Analyse élémentaire .....	II.6
1.4	Mesures magnétiques .....	II.6
1.4.1	Quelques définitions .....	II.7
1.4.1.1	La susceptibilité magnétique .....	II.7
1.4.1.2	Diamagnétisme .....	II.8
1.4.1.3	Paramagnétisme.....	II.8
1.4.2	Mesures de susceptibilités magnétiques .....	II.9
1.5	Diffusion de la lumière.....	II.10
1.5.1	Principe.....	II.10

1.5.2	Préparation des échantillons .....	II.11
2	La caractérisation des mésophases .....	II.13
2.1	Analyse enthalpique différentielle.....	II.13
2.2	Microscopie optique en lumière polarisée.....	II.14
2.2.1	Quelques définitions .....	II.14
2.2.1.1	La polarisation de la lumière .....	II.14
2.2.1.2	La biréfringence.....	II.15
2.2.2	Principe d'un microscope optique à lumière polarisée.....	II.16
2.3	La diffraction des rayons X .....	II.16
3	Caractérisations des gels.....	II.18
3.1	Microscopie .....	II.18
3.1.1	AFM .....	II.18
3.1.1.1	Introduction .....	II.18
3.1.1.2	Rappel sur les forces interatomiques .....	II.18
3.1.1.3	Principe général d'un microscope à force atomique.....	II.19
3.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	II.21
3.2	Rhéologie.....	II.21
3.2.1	Quelques définitions .....	II.22
3.2.2	Rhéologie linéaire.....	II.23
3.2.2.1	Définitions .....	II.23
3.2.2.2	Un modèle viscoélastique : le fluide de Maxwell.....	II.24
3.2.3	Rhéologie en température .....	II.26
3.2.3.1	Montage expérimental .....	II.26
3.2.3.2	Calibration .....	II.28
3.2.4	Rhéologie non linéaire.....	II.30
3.2.4.1	Principe.....	II.30
3.2.4.2	Différents types d'écoulement.....	II.30
3.2.5	Méthode de mesures : les différentes géométries .....	II.31
3.2.5.1	Géométrie cône-plan.....	II.32
3.2.5.2	Cellule de Couette .....	II.33
3.2.6	Vélocimétrie ultrasonore .....	II.35
3.2.6.1	Description du dispositif.....	II.35
3.2.6.2	Principe de la mesure.....	II.36

3.2.6.3	Procédure de calibration et conversion de la vitesse .....	II.37
3.2.7	PIV (Particle image velocimetry) dans les microcanaux.....	II.40
3.2.7.1	Protocole expérimental .....	II.40
3.2.7.2	Exploitations des résultats .....	II.42
4	Conclusion .....	II.43
5	Bibliographie .....	II.44

## **CHAPITRE 3 : Synthèse et propriétés de polymères de coordination du type $[M^{II}(C_n\text{trz})_3]A_2$**

Introduction.....	III.3
1 Synthèse et analyses structurales des polymères de coordination .....	III.5
1.1 Synthèse des ligands, des sels et des polymères de coordination .....	III.5
1.1.1 Les ligands triazoles .....	III.5
1.1.1.1 Synthèse.....	III.5
1.1.1.2 Caractérisations .....	III.6
1.1.2 Synthèse de sels $M(\text{ptol})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	III.8
1.1.3 Les polymères de coordination.....	III.9
1.1.3.1 Synthèse.....	III.9
1.1.3.2 Spectroscopie infrarouge .....	III.10
1.1.3.3 ATG et analyses élémentaires .....	III.11
1.2 Structure de ces polymères de coordination.....	III.12
1.3 Récapitulatif .....	III.14
2 Les composés $ZnC_n\text{Cl}$ diamagnétiques avec des propriétés de cristaux liquides.....	III.15
2.1 Cas du composé $ZnC_{18}\text{Cl}$ .....	III.15
2.1.1 Mesures d'AED .....	III.15
2.1.2 Analyses microscopiques .....	III.16
2.1.3 Diffraction des rayons X.....	III.17
2.2 Autres composés de la famille $ZnC_n\text{Cl}$ .....	III.19
2.2.1 Mesures d'AED .....	III.19
2.2.2 Microscopie optique polarisée.....	III.22
2.2.3 Diffraction des rayons X.....	III.23

2.2.4	Evolution des propriétés cristal liquide en fonction de la longueur de chaîne n	III.23
2.3	Récapitulatif	III.26
3	Les composés $\text{FeC}_n\text{Cl}$ : vers des composés à conversion de spin avec des propriétés de cristaux liquides	III.27
3.1	Propriétés magnétiques	III.27
3.2	Propriétés de cristal liquide thermotrope	III.29
3.2.1	Cas du $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$	III.29
3.2.1.1	Mesures d'AED	III.29
3.2.1.2	Diffraction des rayons X	III.32
3.2.2	Autres composés de la famille $\text{FeC}_n\text{Cl}$	III.33
3.3	Récapitulatif	III.35
4	Les composés $\text{FeC}_n\text{ptol}$ : vers des propriétés de gélifiant	III.36
4.1	Propriétés magnétiques	III.36
4.2	Mesures en diffusion dynamique de la lumière (DLS)	III.39
4.3	Mesures d'AED	III.41
4.3.1	Cas du $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$	III.41
4.3.2	Autres composés de la famille $\text{FeC}_n\text{ptol}$	III.44
4.3.3	Cas du $\text{ZnC}_{18}\text{ptol}$	III.47
4.4	Bilan sur les composés $\text{FeC}_n\text{ptol}$	III.49
5	Conclusion du chapitre 3	III.50
6	Annexes	III.52
6.1	Synthèse / Caractérisations	III.52
6.1.1	Les ligands	III.52
6.1.1.1	Spectroscopie infrarouge	III.52
6.1.1.2	AED	III.53
6.1.2	Sels métalliques	III.54
6.1.3	Polymères de coordination	III.54
6.1.3.1	Les différentes synthèses réalisées	III.54
6.1.3.2	Mesures ATG et analyse élémentaire	III.55
6.2	$\text{FeC}_n\text{Cl}$	III.56
6.2.1	Mesures magnétiques	III.56
6.2.2	AED	III.57



6.3	FeC <sub>n</sub> ptol.....	III.59
6.3.1.1	Mesures magnétiques .....	III.59
6.3.1.2	AED .....	III.60
7	Bibliographie .....	III.63

## CHAPITRE 4 : Formulation et étude physico-chimique de gels magnétiques

	Introduction.....	IV.3
1	Interaction polymère de coordination/solvant : Les différents gels obtenus .....	IV.5
1.1	Exemple de formulation : gels dans le décane .....	IV.5
1.2	Tests de solubilité.....	IV.6
2	Diagrammes de phase et stabilité des gels.....	IV.8
2.1	Gels dans le décane .....	IV.8
2.2	Gels dans des mélanges chloroforme/décane.....	IV.11
2.3	Gels dans le toluène.....	IV.12
2.4	Stabilité des gels.....	IV.14
2.5	Récapitulatif .....	IV.17
3	Caractérisations structurales : rhéologie linéaire et microscopie .....	IV.18
3.1	Caractérisation par microscopie .....	IV.18
3.1.1	Gels dans des mélanges chloroforme / décane .....	IV.18
3.1.2	Gels au toluène .....	IV.20
3.1.2.1	Microscopie AFM.....	IV.20
3.1.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	IV.21
3.1.3	Bilan des expériences de microscopie .....	IV.22
3.2	Caractérisation par rhéologie linéaire.....	IV.22
3.2.1	Etude de la variation de la concentration en précurseur dans le décane et dans le toluène.....	IV.23
3.2.1.1	Détermination du domaine linéaire .....	IV.23
3.2.1.2	Mesures en oscillation à amplitude de contrainte imposée .....	IV.26
3.2.2	Effet de la nature du solvant.....	IV.29
3.2.2.1	Domaine linéaire.....	IV.29
3.2.2.2	Balayages en fréquences.....	IV.31

3.2.3	Effet de la température .....	IV.33
4	Comportement sous écoulement.....	IV.36
4.1	Cas du gel dans un mélange 35 % $\text{CHCl}_3$ / 65 % décane.....	IV.36
4.1.1	Etude par la rhéologie classique .....	IV.36
4.1.2	Etude par vélocimétrie ultrasonore : mise en évidence de fractures à la paroi .....	IV.37
4.1.3	Écoulement du gel dans un microcanal : P.I.V.....	IV.43
4.2	Etude du « gel visqueux » dans un mélange 50 % $\text{CHCl}_3$ / 50 % décane.....	IV.45
4.2.1	Etude par rhéologie classique .....	IV.45
4.2.2	Vélocimétrie ultrasonore : écoulement 3D lié à des instabilités élastiques .....	IV.46
4.2.3	Etude du gel par écoulement dans un microcanal : PIV.....	IV.51
4.3	Conclusion sur la rhéologie non linéaire .....	IV.53
5	Conclusion sur les gels .....	IV.54
6	Annexes .....	IV.55
7	Bibliographie .....	IV.56

## **Conclusion générale**



# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**



Le magnétisme est connu depuis plusieurs millénaires par l'homme. C'est ainsi que dès le 6<sup>ème</sup> siècle avant notre ère, des textes datant de la Grèce antique rapportent l'observation par Thalès de phénomènes magnétiques liés aux pierres de magnétite trouvées en particulier dans la région grecque de Thessalie (Magnésie). Il faut attendre le début du 20<sup>ème</sup> siècle pour que la physique trouve des réponses théoriques aux phénomènes magnétiques observés. Les scientifiques de l'époque, P. Curie, P. Weiss et P. Langevin, ébauchent les bases de la théorie du magnétisme. Jusque dans les années 80, la grande majorité des systèmes magnétiques préparés et étudiés sont des matériaux inorganiques construits autour de métaux ou d'oxydes de métaux. Cependant, dès 1951, B. Guha [Guha, 1951] et ensuite B. Bleaney et K. Bower [Bleaney, 1952] discutent pour la première fois des propriétés magnétiques de composés moléculaires en particulier de complexes dinucléaires d'ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pontés avec des ligands acétates. C'est en quelque sorte la naissance de ce qu'on appelle aujourd'hui communément le *magnétisme moléculaire*, c'est-à-dire le domaine de recherche qui s'intéresse à la synthèse et l'étude des propriétés physiques des matériaux magnétiques à précurseurs moléculaires.

Le développement du magnétisme moléculaire et des matériaux associés a été rapide en particulier dans les années 80 – 90 avec des étapes importantes comme les découvertes du premier aimant « moléculaire »,  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2\text{Cl}$  obtenu en 1967 par H. Wickman et coll. [Wickman, 1967], du premier composé ferrimagnétique construit de façon raisonnée en 1988 par O. Kahn [Kahn, 1988], du premier composé ferromagnétique purement organique en 1991 par M. Tamura et coll. [Tamura, 1991] et aussi des premiers aimants à température ambiante,  $\text{V}(\text{TCNE})_2$  en 1991 par Manriquez et coll [Manriquez, 1991]. On pourrait donc croire aujourd'hui que ces matériaux ont prouvé qu'ils pouvaient faire aussi bien que leurs aînés inorganiques, ce qui n'est pas le cas car il n'existe toujours pas d'aimant à température ambiante qui soit stable à l'air même si plusieurs groupes travaillent activement sur ce projet [Miller, 2006]. Ainsi, en 2007, ces matériaux à précurseurs moléculaires sont encore l'objet d'un effort de recherche important, ce qui se reflète par la création récente du réseau européen d'excellence MAGMANet. Les deux raisons principales qui rendent ces systèmes attractifs et passionnants sont les possibilités quasi-infinies de moduler finement au niveau atomique leurs propriétés en modifiant les précurseurs moléculaires et le fait que ces matériaux possèdent souvent des propriétés physiques qui font défaut aux matériaux inorganiques traditionnels comme la transparence, la faible densité, leur caractère recyclable et aussi leur polyfonctionnalité [Linert, 2003]. En effet, ces matériaux offrent la possibilité aux

scientifiques d'étudier en détail des propriétés magnétiques rares (par exemple les phénomènes de conversion de spin [Gütlich, 2004] ou de photomagnétisme [Decurtins, 1984 ; Sato, 1996]) ou inconnues dans les matériaux inorganiques (par exemple les comportements de molécule-aimant [Ritter S. K., 2004] ou de chaîne-aimant [Coulon, 2006]).

Durant la dernière décennie, un effort considérable de recherche a été dédié à la synthèse de systèmes à l'échelle du nanomètre afin, par exemple dans le domaine du magnétisme, de réduire la taille des unités magnétiques (nanoparticules) permettant le stockage de l'information. Le but est ici à la fois d'augmenter les capacités de stockage dans un minimum de volume. Ainsi, les matériaux moléculaires présentant des propriétés magnétiques originales (par exemple de molécule- ou chaîne - aimant, de conversion de spin) pourraient être utilisés comme unité de mémoire moléculaire dans des dispositifs de stockage de l'information [Kahn, 1998]. Si ces propriétés et leurs potentialités sont bien réelles, il est souvent difficile de passer à l'étape suivante qui consiste à mettre en forme le matériau. Il semble donc aujourd'hui important d'orienter une partie de nos efforts vers l'organisation de ce type de molécules ceci afin de faire un pas vers de possibles applications.

Ce problème de mise en forme des matériaux constitue un axe important de recherche du groupe Matériaux Moléculaires Magnétiques au centre de Recherche Paul Pascal. Deux stratégies ont été développées :

- la chimie de coordination comme par exemple l'organisation contrôlée de molécules-aimants dans des réseaux de coordination, ce qui représente une partie du travail de thèse de L. Lecren [Lecren, 2006]
- la mise en forme de ces matériaux au sein de nouveaux systèmes hybrides inspirée de la « matière molle » (gels, cristaux liquides...).

Depuis l'arrivée d'O. Roubeau, le groupe s'est intéressé aux composés de conversion de spin, plus particulièrement à une famille de composés unidimensionnels  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{triazole})_3]\text{A}_2$ , qui ont été proposés comme potentiels matériaux moléculaires pour le stockage de l'information ou comme futurs composants de systèmes optiques [Kahn, 1998]. En effet, leurs propriétés couplées de conversion de spin thermique et thermochromisme ont permis de développer des prototypes utilisant ces matériaux, sans cependant aboutir à une application de ces systèmes magnéto-optiques. A l'époque, cette stratégie de mise en forme de matériaux magnétiques était complètement inexplorée mis à part le travail réalisé par Y. Galyametdinov [Galyametdinov, 1991]. L'idée a donc été de mettre en forme ces composés en systèmes technologiquement utilisables comme les cristaux liquides ou les gels, ceci en

fonctionnalisant les ligands triazoles de ces composés. Ainsi, la faisabilité de la deuxième stratégie proposée a été démontrée, en 2004, par l'obtention des premiers gels thermochromes à conversion de spin à partir de nouveaux composés  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{R-triazole})_3]\text{A}_2$  [Roubeau, 2004]. C'est donc dans ce contexte que ce travail de thèse a débuté.

Ce mémoire de doctorat est une présentation des résultats obtenus concernant l'étude de matériaux unidimensionnels de type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  possédant des propriétés de cristaux liquides ou de gélifiant de solvants. Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le **chapitre 1** présentera de façon introductive quelques notions concernant la conversion de spin, les cristaux liquides et les gels nécessaires à la lecture des chapitres suivants. Il permettra de replacer le sujet dans le contexte de la recherche actuelle et de définir une stratégie.

Le **chapitre 2** consistera à décrire les diverses techniques de caractérisation utilisées pour les matériaux magnétiques, pour les cristaux liquides et pour les gels.

Dans le **chapitre 3**, en nous focalisant sur 3 familles de composés, nous présenterons leur synthèse, leurs propriétés magnétiques ainsi que leur capacité à développer des phases cristal liquide.

Enfin, dans le **chapitre 4**, nous nous intéresserons à la capacité de ces matériaux à gélifier certains solvants organiques et nous nous focaliserons sur les gels de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{triazole})_3]\text{ptol}_2$  dont les propriétés structurales et rhéologiques seront déterminées.



## Bibliographie

- Bleaney B., Bowers K.D., *Proc. R. Soc. London*, A214: 451-465, (1952)
- Coulon C., Miyasaka H., Clérac R., *Struct. Bond.*, 122: 163-206, (2006)
- Decurtins S., Gütlich P., Köhler C. P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, 105: 1-4, (1984)
- Galyametdinov Y., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütlich P., Haase W., *Angew. Chem. Int.*, 40: 4269- 4271, (1991)
- Guha B. C., *Proc. R. Soc. London*, A206: 353-373, (1951)
- Gütlich P., Goodwin H. A., *Top. Curr. Chem.*, Vol: 233-235, (2004)
- Kahn O., Jay Martinez C., *Science*, 279: 44-48, (1998)
- Kahn O., Pei M., Verdaguer M., Renard J.-P., Sletten J., *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 782-789, (1988)
- Lecren L., *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, (2006)
- Linert W., Verdaguer M., *Molecular Magnets : Recent Highlights*, Springer-Verlag, (2004)
- Manriquez J. M., Yee G. T., McLean S., Epstein A. J., Miller J. S., *Science*, 252: 1415-1417, (1991)
- Miller J. S., *Dalton Trans.*, 2742-2749, (2006)
- Roubeau O., Colin A., Schmitt V., Clérac R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 3283-3286, (2004)
- Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K., *Science*, 272: 704-705, (1996)
- Tamura M., Nakazawa Y., Shiomi D., Nozawa K., Hosokoshi Y., Ishikawa M., Takahashi M., Kinoshita M., *Chem. Phys. Lett.*, 186: 401-404, (1991)
- Wickman H. H., Trozzolo A. M., Williams H. J., Hull G. W., Merritt F. R., *Phys. Rev.*, 155: 563-566, (1967)

# **CHAPITRE 1**

## **Vers la mise en forme des polymères de coordination**



Depuis une vingtaine d'années, les matériaux moléculaires magnétiques ont suscité de nombreuses études de par leurs propriétés physiques originales et aussi le fait qu'on puisse les modifier de façon infinie ou quasi infinie à l'échelle moléculaire. Ainsi, certains matériaux à conversion de spin ont été proposés pour des applications comme le stockage de l'information au niveau moléculaire et des dispositifs d'affichage [Kahn, 1998]. Cependant, bien que les propriétés de ces matériaux moléculaires et leurs applications soient bien souvent mises en valeur, seulement quelques prototypes ont été réalisés sans aboutir à des applications industrielles. En effet, la mise en forme de ces matériaux représente une étape limitante. L'une des solutions consiste en la réalisation de matériaux avec des propriétés de cristaux liquides ou de gélifiant afin d'obtenir des systèmes technologiquement utilisables.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord expliquer le phénomène de conversion de spin en nous intéressant plus particulièrement aux polymères de coordination unidimensionnels. Puis, nous présenterons quelques généralités concernant les cristaux liquides et les gels.



# 1 Les matériaux à conversion de spin

## 1.1 La conversion de spin

Dans la chimie des métaux de transition, il existe une certaine classe de complexes d'ions métalliques pour lesquels l'état de spin de l'atome central peut être modifié sous l'effet d'une perturbation extérieure, comme la température. Ce phénomène de conversion de spin a été découvert dans les années 30 par Cambi et coll. [Cambi, 1931 ; 1933]. Ils ont observé des « propriétés magnétiques anormales » pour une série de complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ tris(dithiocarbamates). A partir des années 60, le développement de la spectroscopie Mössbauer [Mössbauer, 1958] a joué un rôle important dans la compréhension du phénomène de conversion de spin. Ainsi, beaucoup d'études ont été réalisées grâce à cette technique, notamment sur le  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-phénantroline), qui est le premier exemple de conversion de spin d'un système de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  synthétique [Baker, 1964]. Globalement, cette propriété a été retrouvée pour un certain nombre d'ions métalliques, ayant une configuration électronique  $3d^4$  à  $3d^8$  [König, 1987]. Les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  restent sans aucun doute les systèmes les plus étudiés, ce qui s'explique par leur transition paramagnétique-diamagnétique qui ouvre un large domaine d'application.

Tout d'abord, nous allons illustrer la conversion de spin en prenant comme exemple l'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  puis nous présenterons les différents types de conversion de spin en introduisant la notion de coopérativité.

### 1.1.1 Généralités

De par les différentes études réalisées sur les complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , nous savons que pour qu'une conversion de spin soit observée, l'ion métallique doit généralement se trouver dans une symétrie octaédrique et notamment dans un environnement de type  $\text{FeN}_6$  avec des ligands azotés comme la pyridine [Claude R., 1990], les diimines (la 1,10-phénantroline [König, 1966], la 2,2-bispyridine [Gütlich, 1981]...) ou des hétérocycles (le thiazole [Gütlich, 1981], le triazole [Haasnoot, 1996]...).

L'ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  libre a une configuration électronique  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ . Lorsqu'il est coordonné par 6 ligands (dans un environnement octaédrique Oh), la dégénérescence des orbitales d est levée pour former deux niveaux :  $t_{2g}$  de plus basse énergie (regroupant 3 orbitales) et  $e_g$

(composé de deux orbitales) (figure 1-1). La différence d'énergie entre ces niveaux correspond à l'éclatement du champ cristallin  $\Delta = 10 Dq$ , où  $Dq$ , paramètre de force du champ, est défini par :  $Dq \propto \frac{\mu}{r^6}$  avec  $\mu$ , le moment dipolaire et  $r$ , la distance métal – ligand.

La force du champ cristallin dépend donc de la symétrie, de la nature de l'ion métallique ou des ligands [Schläfer, 1969]. Les 6 électrons du  $Fe^{II}$  peuvent alors se répartir de deux façons différentes selon la valeur de  $10 Dq$  (figure 1-2).

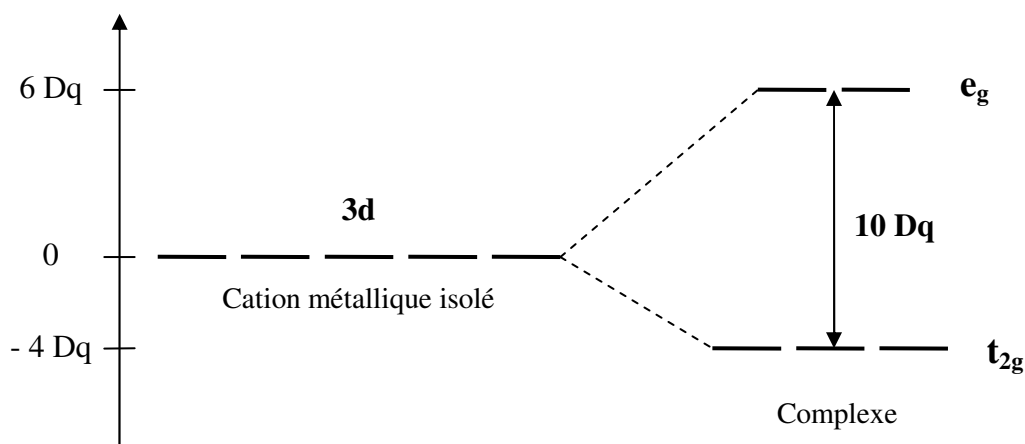


Figure 1-1: Levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des orbitales d de l'ion métallique en présence d'un champ de ligands octaédrique

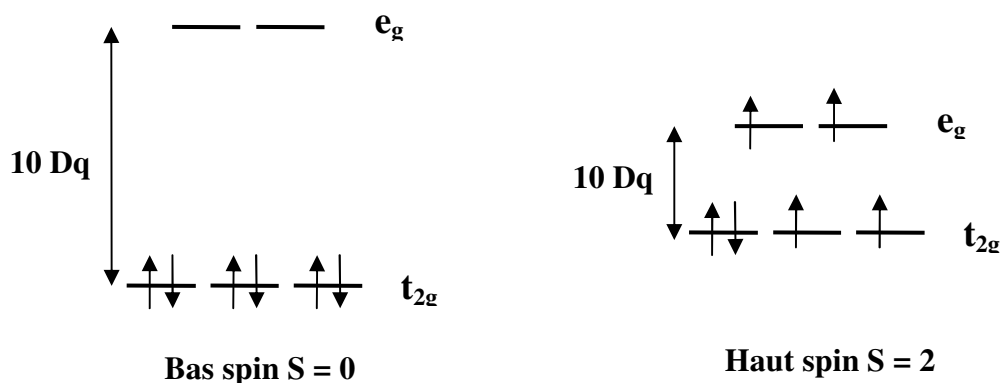


Figure 1-2: Représentation des deux configurations de l'ion  $Fe^{II}$  BS et HS dans un champ de ligands octaédrique

Dans le cas où les ligands exercent une faible influence sur les orbitales du métal, l'écart énergétique  $10 Dq$  est inférieur à l'énergie d'appariement des électrons. Les six électrons sont répartis alors sur les deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$  selon la règle de Hund, en remplissant le maximum d'orbitales et en minimisant ainsi le nombre d'électrons appariés. Le

spin électronique S résultant vaut 2. C'est l'**état haut spin (HS)**, paramagnétique. Cet état a été observé à toute température pour le composé  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  pour lequel le champ cristallin est estimé à  $10Dq^{\text{HS}} = 10400 \text{ cm}^{-1}$  [Jørgensen, 1957].

Lorsque l'influence des ligands sur les orbitales du métal est importante, la règle de Hund n'est plus respectée. L'énergie de couplage des électrons est inférieure à 10 Dq. Les électrons sont appariés et occupent les trois orbitales de plus basse énergie  $t_{2g}$ . La résultante de spin électronique s'annule. C'est l'**état bas spin (BS)**, diamagnétique. Le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  est un exemple d'un composé BS à toutes températures avec un champ cristallin estimé à  $10Dq^{\text{BS}} = 33000 \text{ cm}^{-1}$  [Jørgensen, 1957].

Dans le cas HS, les orbitales antiliantes  $e_g$  sont occupées, ce qui entraîne une augmentation de la distance Fe – ligand et donc une augmentation de volume de la sphère de coordination. Ainsi, dans les complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  coordonnés à des ligands azotés, cette longueur varie de 10 % passant d'environ 2 Å dans l'état bas spin à 2.2 Å à l'état haut spin.

Le diagramme de Tanabe-Sugano [Tanabe, 1954] (figure 1-3) illustre l'ensemble des termes spectroscopiques,  $^{2S+1}L$  (L est une lettre associée au moment orbitaire total), d'un ion  $d^6$  en symétrie octaédrique en fonction du champ cristallin. La conversion de spin  $^1A_{1g} \leftrightarrow ^5T_{2g}$  est observée uniquement lorsque les énergies des états HS et BS sont proches (région entourée dans la figure 1-3). Ainsi, une conversion entre les deux états pourra se produire sous l'effet d'une perturbation extérieure comme une variation de température, de pression, ou par l'excitation d'une onde électromagnétique. Le tableau 1-1 récapitule les domaines de champ cristallin pour les états HS, BS et un état intermédiaire où la conversion est possible.

	<b>HS</b>	<b>HS <math>\leftrightarrow</math> BS</b>	<b>BS</b>
<b><math>10Dq^{\text{HS}} (\text{cm}^{-1})</math></b>	<11000	$\approx 11500-12500$	-
<b><math>10Dq^{\text{BS}} (\text{cm}^{-1})</math></b>	-	$\approx 19000-21000$	>21500

*Tableau 1-1: Domaines de valeur du champ cristallin associé à un état HS ou BS pour l'ion  $\text{Fe}(\text{II})$  [Lindoy, 1967]*

Le phénomène de conversion de spin est observé dans le cas des ions métalliques  $3d^4 - 3d^7$  dans une géométrie Oh. L'ion métallique de configuration électronique  $d^6$  est le seul cas où l'on a une conversion diamagnétique  $\leftrightarrow$  paramagnétique.

Nous allons nous intéresser à des phénomènes de conversion de spin de complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  induits par la température. Néanmoins, d'autres stimuli extérieurs comme une variation de pression, une perturbation optique (effet LIESST – Light-Induced Exited Spin-State



Change [Real, 2205], effet LD-LISC – Ligand Driven Light-Induced Spin Change [Boillot, 1996]) ou l'application d'un champ magnétique ([Qi, 1983]) peuvent induire un changement d'état de spin.

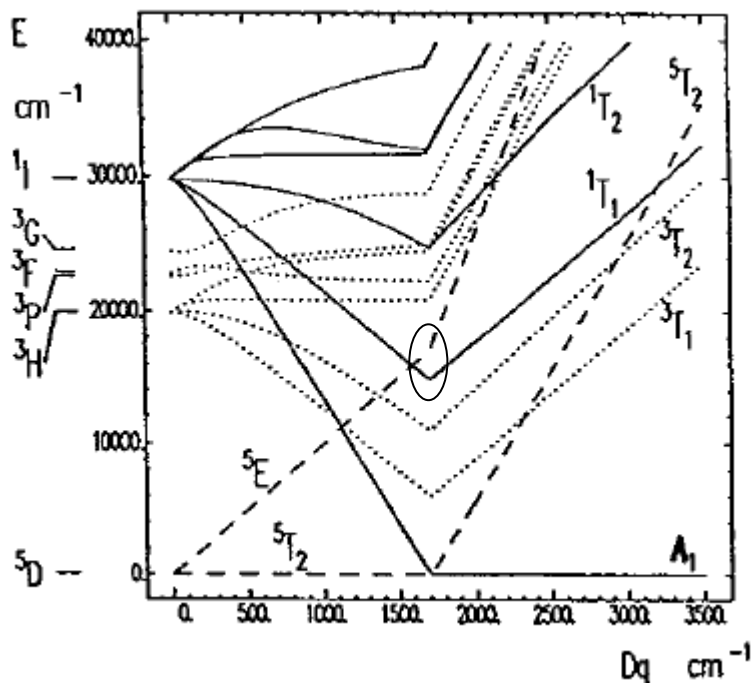


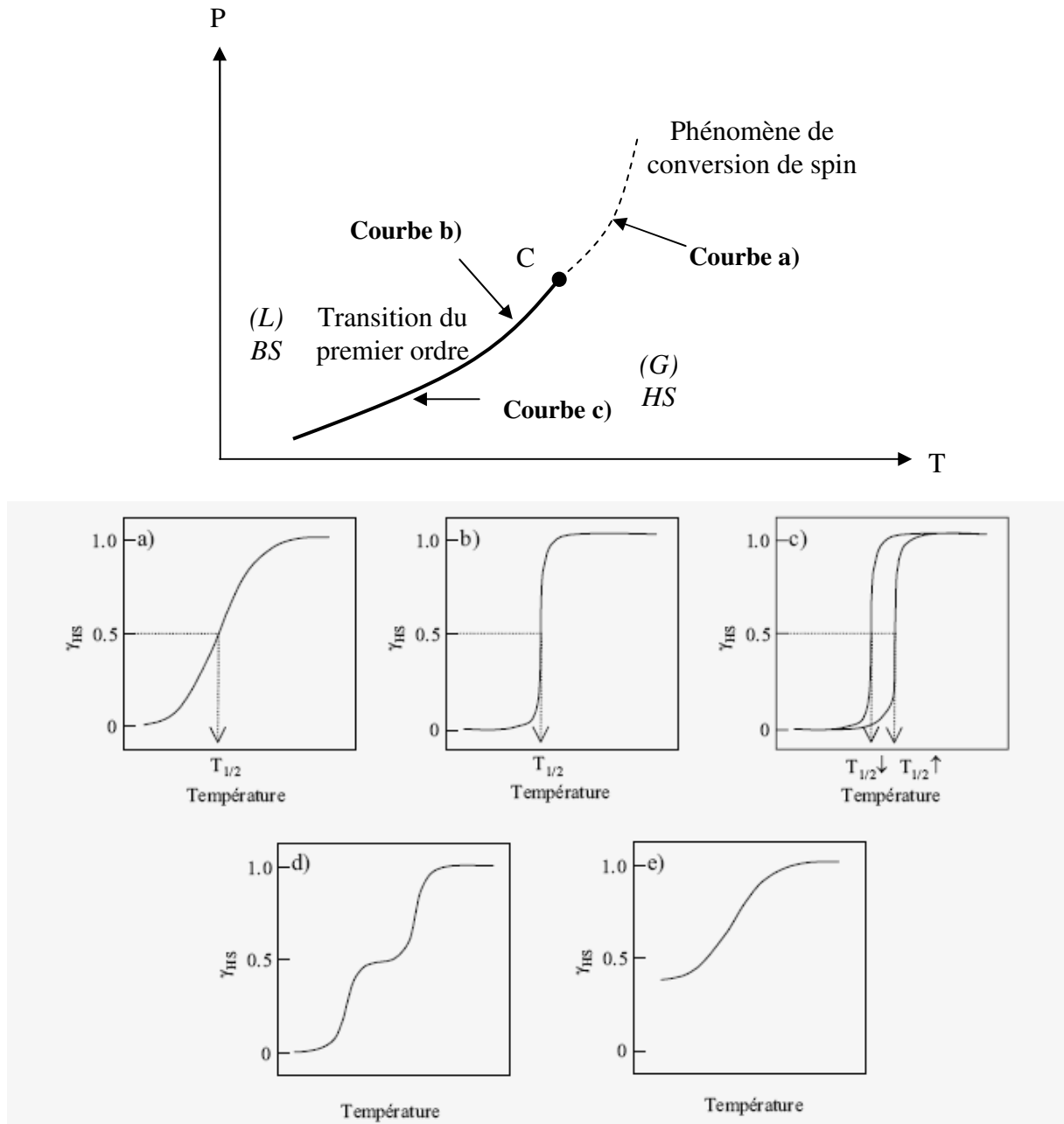
Figure 1-3: Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion  $d^6$  dans un environnement octaédrique

### 1.1.2 Différentes courbes de conversion de spin – notion de coopérativité

Une courbe de conversion de spin thermo-induite est généralement représentée par la fraction de centres HS ( $\gamma_{HS}$ ) en fonction de la température. La température  $T_{1/2}$  correspond à la température où les isomères de spin sont en proportion égale ( $\gamma_{HS} = 0.5$ ).

Avant d'aborder les différentes conversions de spin, nous pouvons définir la *coopérativité* qui correspond à la capacité de propagation de la distorsion moléculaire (l'augmentation de la liaison Fe - ligand due au changement BS-HS) d'un centre métallique à un autre, au sein du solide. Le modèle d'interactions élastiques proposé par Spiering et coll. représente bien ce phénomène [Willenbacher, 1988 ; Spiering, 1989 ; 1999].

La transition BS  $\rightarrow$  HS peut être comparée à une transition liquide  $\rightarrow$  gaz d'un corps pur (comme l'eau ou le  $CO_2$ ). Ainsi, nous pouvons représenter le diagramme de phases dans un plan (T,P) indiquant les domaines de stabilité de l'état BS et de l'état HS, délimité par une ligne de transition de phases se terminant par un point appelé point critique C (figure 1-4).



**Figure 1-4:** Ligne de transition bas spin (BS) – haut spin (HS) par analogie avec la transition liquide (L) – gaz (G) et représentation schématique des courbes associées à différentes conversions de spin thermo-induites : (a) graduelle, (b) abrupte (transition en moins de 10 K), (c) abrupte avec hystérèse, (d) en deux étapes, (e) incomplète [Gütlich, 2004 ; Marcén Murillo, 2003]

Très loin du point critique ( $T_{1/2} > T_c$  et  $P > P_c$ ), la conversion de spin se fait de manière **graduelle** ou **continue** (figure 1-4(a)) sur un large intervalle de température. L'interaction coopérative intermoléculaire est très faible : chaque atome de  $Fe^{II}$  subit la transition de spin indépendamment de son voisin. Plus on s'éloigne du point critique, moins le système est coopératif, plus la transition est douce et plus l'évolution de la fraction en fonction de la

température vérifie une distribution de Boltzmann

Juste en dessous du point critique ( $T_{1/2} < T_c$  et  $P < P_c$ ), la conversion de spin est **abrupte** ou **discontinue** (figure 1-4(b)). La **transition** BS-HS est du premier ordre et généralement associée à une transition structurale. Ce type de comportement est significatif de composés beaucoup plus coopératifs. Chaque centre métallique est fortement associé aux autres et subit l'influence d'état de spin de ses voisins. La première transition de ce type a été observée par Baker et coll. pour le composé  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [Baker, 1964].

En dessous du point critique, la transition de spin présente souvent une **hystérèse thermique** (figure 1-4(c)). Le premier comportement de ce type a été décrit par König et Ritter pour le composé  $[\text{Fe}(4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-phen})_2(\text{NCS})_2]$  [König, 1979]. La présence d'une boucle d'hystérèse peut être liée à un changement de phase cristallographique ou à la présence de fortes interactions à longue portée, ce qui est le cas des systèmes fortement coopératifs [Gütlich, 2004]. Ce type de comportement est déterminant pour le matériau dans le cadre d'applications tels que le stockage de l'information. En effet, cette boucle d'hystérèse confère au système une bistabilité ou en d'autres mots, un effet mémoire.

Notons que la présence d'hystérèse thermique dépend de la dynamique et donc des vitesses de mesures (vitesses de refroidissement ou de chauffe). Ainsi, des hystérèses peuvent être observées lorsque les vitesses sont grandes dans le cas où l'on se situe au-delà du point critique.

La conversion de spin peut aussi se produire en **deux étapes** (figure 1-4(d)). La première description d'une telle transition a été réalisée pour le composé mononucléaire  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$  (2-pic = 2-picolylamine) [Köppen, 1982]. Celle-ci révèle la présence d'un plateau intermédiaire à demi-transition qui a été attribué aux interactions à courte portée. Ce type de phénomène a été aussi observé pour des complexes dinucléaires dont les 2 sites métalliques transitent à une température différente [Real, 1992].

La dernière courbe (figure 1-4(d)) représente une conversion de spin **incomplète**. Dans certains cas, ce comportement peut s'expliquer par un phénomène de « spin freezing », c'est-à-dire un blocage de l'état haut spin par effet de trempe, lié à une cinétique de transition HS  $\rightarrow$  BS particulièrement lente [Bousseksou, 1995]. En augmentant la pression, la transition complète peut être induite [Ksenofontov, 1998]. Ce phénomène est aussi observé pour des systèmes possédant deux centres métalliques différents dont un seul site subit la conversion de spin [Gütlich, 2004].

Ces 5 types de comportements ont été observés pour des composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Ainsi, le

comportement adopté dépend de la force et de la nature des interactions intermoléculaires et donc des propriétés structurales du matériau.

Nous allons nous focaliser plus particulièrement sur les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans un environnement  $\text{FeN}_6$ , présentant une boucle d'hystérèse (liée à une forte coopérativité) proche de la température ambiante, qui présente un intérêt pour des applications comme le stockage de l'information.

## 1.2 Les polymères de coordination

### 1.2.1 Vers des matériaux plus coopératifs

Comme nous venons de le voir, le caractère coopératif du composé est primordial pour observer une transition de spin avec une hystérèse en température. Les premières (et rares) descriptions de ce type de conversion ont été réalisées pour des systèmes mononucléaires (0 D). Leur caractère coopératif a été relié à une transition de phase cristallographique du 1<sup>er</sup> ordre [Gütlich, 1994], à l'existence de nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires [Sorai, 1996 ; Buchen, 1996] ou encore à des interactions  $\Pi$ - $\Pi$  [Létard, 1997].

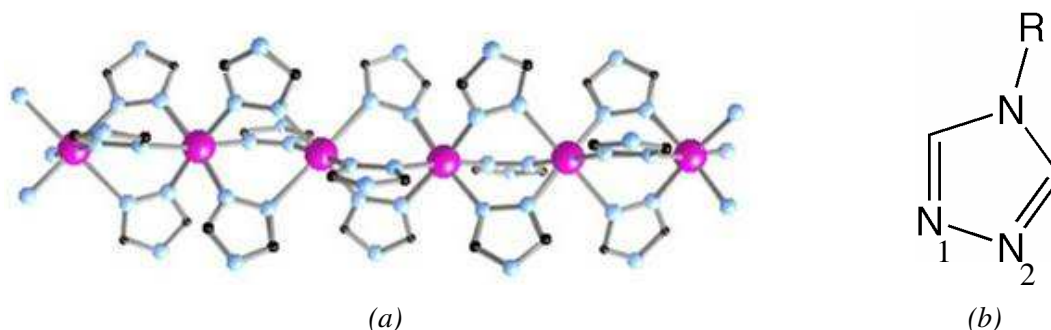
Afin d'accroître la coopérativité, l'idée principale des chercheurs dans ce domaine, a été de synthétiser des composés polymères (1D, 2D, 3D) où les centres métalliques sont liés chimiquement, ce qui requiert des ligands pontants comme par exemple les triazoles. Ainsi, le premier composé de ce genre est le  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans lequel les sites métalliques sont pontés par le ligand 4,4'-bis-1,2,4-triazole [Vreugdenhil, 1990] lui conférant une structure 2D. Pour ce système, une transition abrupte a été observée autour de 133 K avec une hystérèse de 21 K. De plus, ce composé révèle des propriétés thermochromiques liées à la transition de spin. En effet, le composé est violet dans son état bas spin et blanc dans son état haut spin. Cette couleur violette est due à la transition électronique d-d autorisée  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  se situant à 520 nm, la couleur blanche s'explique par la transition de plus basse énergie  ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$  dans le proche infrarouge (850 nm). Cette caractéristique est par exemple intéressante pour des dispositifs d'affichage.

Cependant, pour être utilisable, la boucle d'hystérèse thermique devrait se situer préférentiellement autour de la température ambiante.

### 1.2.2 Les chaînes 1D $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Les systèmes les plus intéressants pour les applications se sont révélés être les composés en chaîne de formule générale  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  où  $\text{Rtrz} = 4\text{-R-1,2,4-triazole}$  (figure 1-5),  $\text{A}^-$  est le contre-ion et les molécules d'eau sont non coordonnées [Haasnoot, 1977 ; Kahn, 1998].

Jusqu'à maintenant, aucun monocristal de ce type de composé n'a été obtenu. Il est donc difficile de déterminer leurs structures par diffraction des rayons X. Néanmoins, l'analyse par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [Michalowicz, 1995] ou par XANES (X-Ray Absorption Near- Edge Structure) ou par WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering) ont permis de donner des informations sur la structure de ces matériaux [Michalowicz, 1995]. Ceux-ci sont constitués d'une chaîne linéaire d'atomes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  liés entre eux par 3 ponts  $\text{N}_1\text{-N}_2$  du 1,2,4-triazole (figure 1-5). Par la suite, cette configuration a été confirmée par la structure d'un composé similaire  $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (hyetrz = 4-2'-hydroxyethyl-1,2,4-triazole) pour lequel un monocristal a été obtenu [Garcia, 2003]. De plus, d'autres analyses ont permis de localiser les molécules de solvants non coordinantes ainsi que les contre-ions entre les chaînes polymères [Garcia, 2004].



*Figure 1-5: (a) Schéma du polymère de coordination : les atomes de fer (en roses) sont liés entre eux par 3 groupements triazoles (les atomes de carbone sont représentés en noir et ceux d'azote en bleu), (b) formule du 4-R-1,2,4-triazole.*

Dans ces composés, les liens entre les  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par des ponts triazoles sont rigides et permettent une transmission performante de la conversion de spin et donc de forts effets coopératifs. En conséquence, des conversions de spin abruptes avec de larges boucles d'hystérèse thermique accompagnées par des effets thermo-chromiques (couleur violette à l'état BS et blanche à l'état HS) ont été observées. Un exemple est le  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  dont la transition de spin présente une hystérèse de largeur d'environ 35 K centrée sur la température ambiante [Lavrenova, 1986]. Ainsi, différentes études ont été réalisées sur les

effets des paramètres moléculaires (nature du ligand, du contre-ion, du solvant) sur la conversion de spin (caractère abrupt, largeur de l'hystérèse et domaine de température).

### 1.2.3 Propriétés modulables de la conversion de spin à l'échelle moléculaire

Les paragraphes suivants décrivent comment les variations de solvants (S), de contre-ions (A) ou de ligands (L) influent sur les propriétés magnétiques des polymères de coordination  $[\text{Fe}(\text{L})_3](\text{A})_2 \cdot \text{S}$ . Ces influences sont généralement associées à une modification de la sphère de coordination de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  induite par un changement à l'échelle moléculaire.

#### 1.2.3.1 Effet du ligand

Pour des composés du type  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (où R est une chaîne n-alkyle), Roubeau et coll. ont étudié l'influence de la longueur n de la chaîne alkyle sur la conversion de spin pour différents contre-ions :  $\text{A}^- = \text{triflate}$  (trifluoromethanesulfonyl), p-toluenesulfonyl (ptol),  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Ce n'est que dans le cas où  $\text{A}^- = \text{BF}_4^-$  qu'ils ont observé une corrélation entre la température de la conversion de spin et n (figure 1-6). De plus, pour de longues chaînes, l'hystérèse disparaît (sauf dans le cas  $\text{A}^- = \text{ptol}^-$ ) et la conversion devient plus graduelle. Cette diminution de coopérativité peut s'expliquer par le fait que lorsque n augmente, la longueur des chaînes de Fe / triazole diminue (ce qui est prouvé par l'augmentation avec n du résidu HS à basse température) [Roubeau, 2001].

Comme dans le cas des contre-ions, un autre type d'alliage composé d'un mélange de ligands a été proposé, le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2)_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dont les températures  $T_c^\uparrow$  et  $T_c^\downarrow$  varient linéairement avec x (figure 1-7). Pour les composés purs  $x = 0$  et  $x = 1$ , les températures de conversion de spin sont respectivement supérieures et inférieures à la température ambiante. En jouant sur la composition de l'alliage (donc sur la valeur de x), la boucle d'hystérèse peut être centrée à volonté sur la température ambiante. Ainsi dans le cas de  $x = 0.015$ , le matériau répond aux critères de certaines applications pour l'affichage [Kahn, 1998].

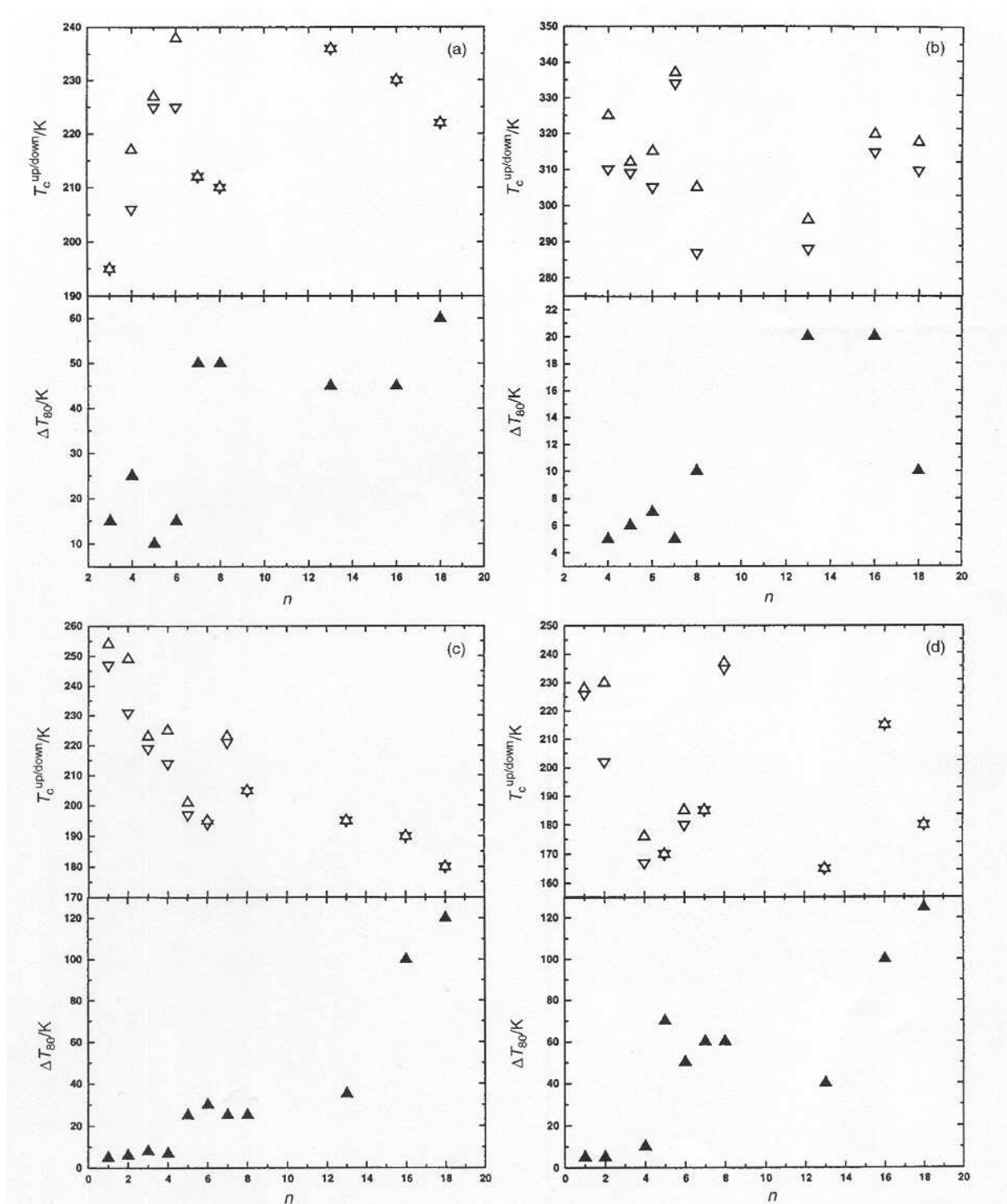
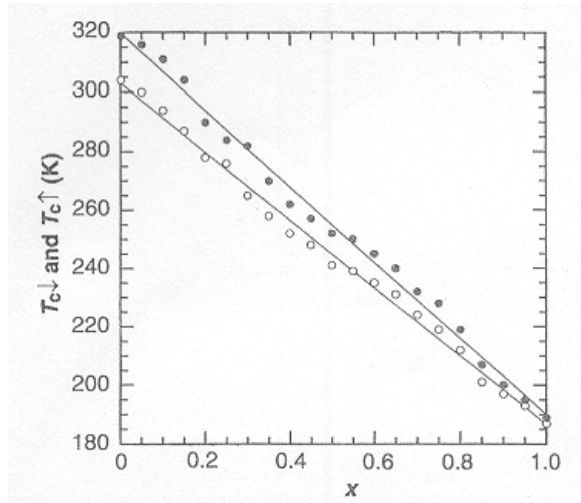


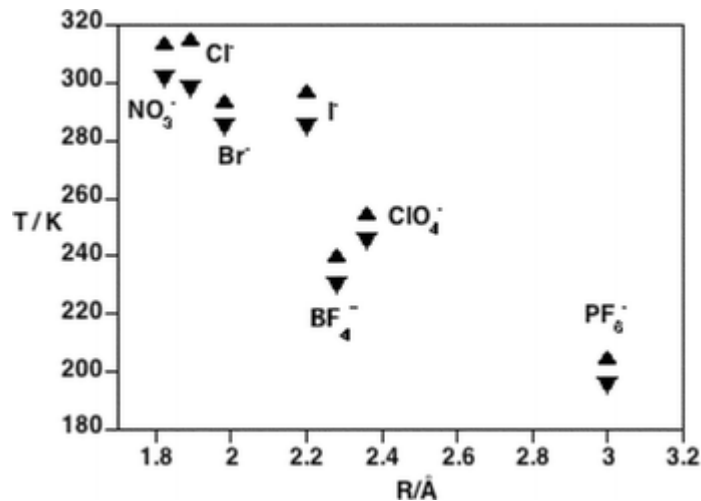
Figure 1-6: Représentation des températures  $T_c^{\uparrow}$  ( $T_c^{\uparrow}$  : triangle pointant vers le haut) et  $T_c^{\downarrow}$  ( $T_c^{\downarrow}$  : triangle pointant vers le bas) et  $\Delta T_{80}$  (le plus petit domaine de température qui couvre 80 % de la conversion de spin) en fonction de  $n$ , la taille de la chaîne alkyle greffée au triazole pour le composé  $[Fe(Rtrz)_3]A_2 \cdot xH_2O$  avec  $A =$  triflate (a), p-tol (b),  $BF_4$  (c) et  $ClO_4$  (d) [Roubeau, 2001]



*Figure 1-7:* Variation de la température de conversion de spin  $T_c^\uparrow$  et  $T_c^\downarrow$  en fonction de  $x$  pour les alliages  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2)_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Kahn, 1998]

### 1.2.3.2 Effet du contre-ion

Une relation directe a été établie entre le diamètre des contre-ions et la température de conversion de spin pour les séries  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{A})_2$  [Lavrenova, 1986 ; Varnek, 1995] et  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$  (hyetrz = 4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole) [Garcia, 1999]. Cette dernière étude est représentée par la figure 1-8. La température de transition de spin varie donc linéairement avec le rayon du contre-ion. L'hystérèse ne semble pas être affectée par le changement du contre-ion.



*Figure 1-8:* Corrélation entre la température de conversion de spin et le rayon de l'anion pour les composés  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$  [Garcia, 1999]



### 1.2.3.3 Effet du solvant

L'insertion de molécules de solvant non coordonnées peut stabiliser l'état bas spin. Par exemple, pour le composé  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrophenylsulfonate})_2 \cdot \text{solvant}$ , sa température de conversion de spin  $T_{1/2}$  dépend de la nature du solvant : 105 K (si solvant = 0) < 145 K (DMA) < 175 K (méthanol) < 235 K (DMF). Si le solvant est de l'eau, le composé est BS à température ambiante [Garcia, 1998].

De plus, dans certains cas comme pour les composés du type  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , l'hystérèse est due à la déshydratation (en montée en température) et à la non – réhydratation (lors de la descente de température). L'hystérèse n'est pas reproductible car après avoir subi un cycle de température, le composé ne peut se réhydrater sans oxyder les  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Cette propriété pourrait être utilisée pour des applications à usage unique [Kahn, 1998].

Nous avons vu dans ce paragraphe qu'il est possible de modifier les propriétés magnétiques de ces matériaux en les modifiant à l'échelle moléculaire, ce qui constitue un réel intérêt concernant les applications.

## 1.2.4 Intérêts de tels systèmes

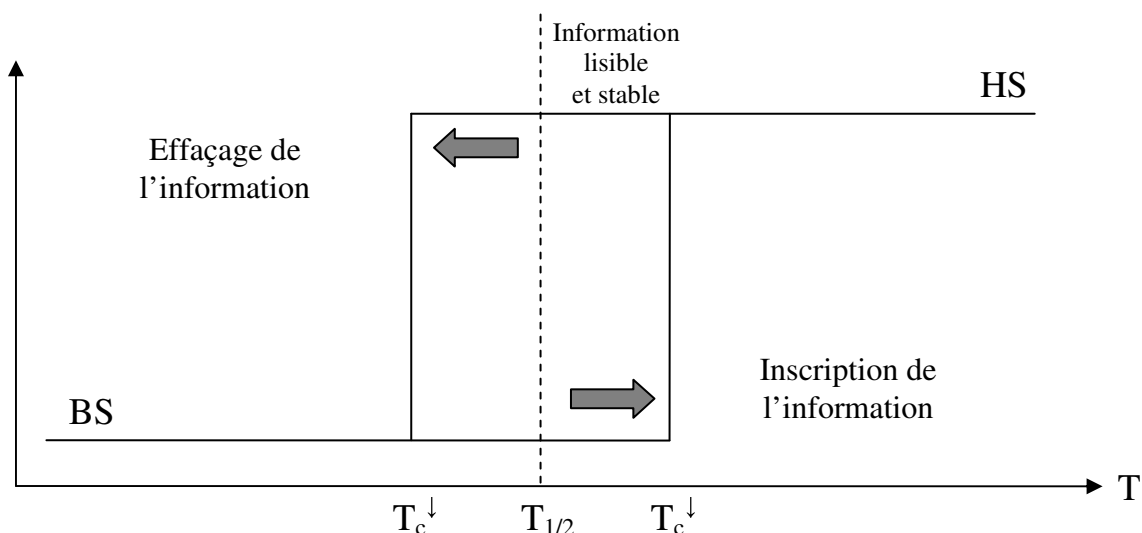
### 1.2.4.1 Les dispositifs de mémoires

Les complexes à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  montrent une transition diamagnétique ( $S = 0$ ) - paramagnétique ( $S = 2$ ) accompagnée d'un changement de couleur : violet (BS)  $\leftrightarrow$  blanc (HS). Les composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , et particulièrement les matériaux à base de chaînes linéaires présentant une conversion de spin avec hystérèse (comme les systèmes 1D  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent détenir des propriétés prérequisées pour des applications dans des dispositifs de stockage de l'information [Kahn, 1992] comme :

- le changement des propriétés électroniques sous l'effet d'une perturbation extérieure (la température, la pression, l'irradiation lumineuse)
- la transition entre 2 états stables doit se produire à 2 différentes valeurs de la perturbation extérieure (en montée et en descente) ; ce qui veut dire qu'il y a bistabilité
- la perturbation (pour les valeurs critiques) doit induire un changement radical et mesurable (de la couleur et du signal magnétique).

Si la perturbation est thermique, la boucle d'hystérèse doit comprendre la température ambiante et doit être étroite (pour éviter de trop chauffer ou refroidir). En terme

d'électronique moléculaire, la couleur et/ou le changement dia-paramagnétique peut être considéré comme un codage binaire (0-1). L'information pourrait être enregistrée en chauffant une matrice contenant un composé à conversion de spin, comme le  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Br}_2$  ( $T_c^\uparrow = 302\text{K}$  et  $T_c^\downarrow = 284\text{K}$ ), à une température au dessus de  $T_c^\uparrow$ . L'information est stable et lisible à température ambiante puis peut être effacée en refroidissant à une température inférieure à  $T_c^\downarrow$  (figure 1-9) [Erenburg, 1997].



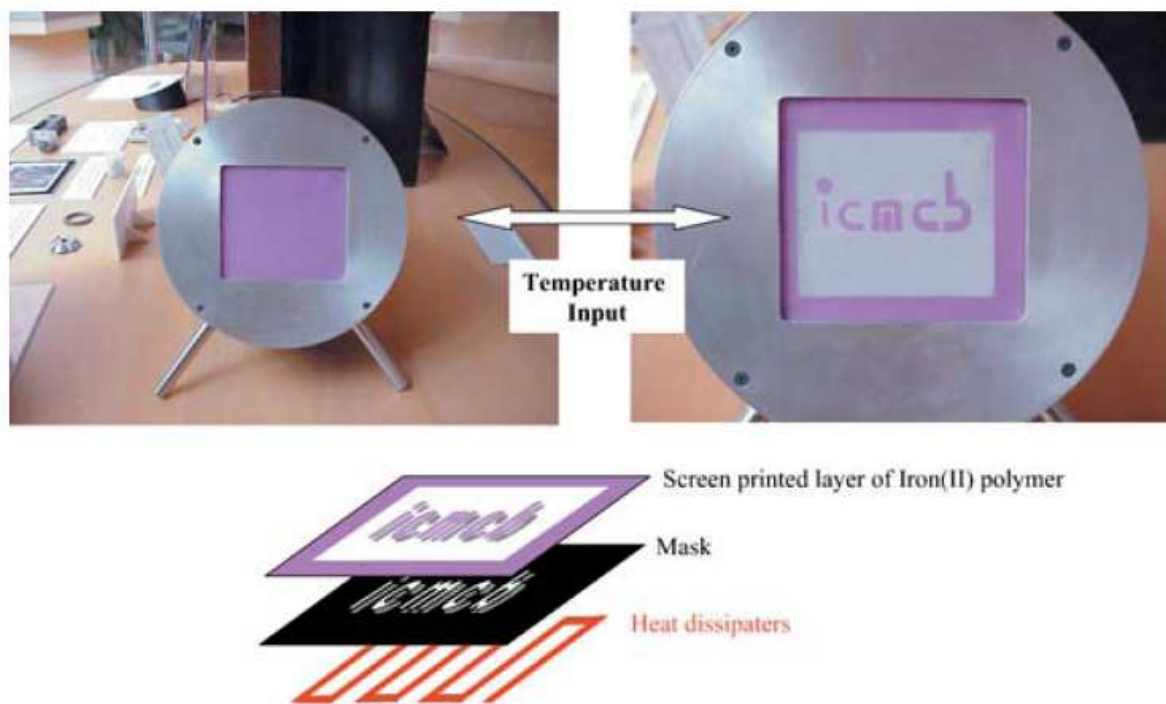
*Figure 1-9: Représentation schématique du principe de dispositif de mémoire pour un matériau à transition de spin avec hystérèse thermique: la boucle d'hystérèse doit se situer autour de la température ambiante*

#### 1.2.4.2 Dispositifs d'affichage

De par leurs propriétés thermochromiques, les composés à conversion de spin à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  peuvent être utilisés dans des dispositifs d'affichage. Olivier Kahn a dressé une liste de critères d'applications dans ce domaine [Kahn, 1992 ; 1998] :

- La conversion de spin doit être abrupte (en quelques K), que ce soit en montée ou en descente de température.
- La courbe  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  doit présenter une hystérèse d'une largeur d'au moins 40 K et centrée, dans l'idéal, sur la température ambiante.
- La transition entre l'état bas spin et haut spin doit être accompagnée par une réponse détectable comme le changement de la couleur.
- La transition doit être complète :  $\gamma_{\text{HS}} = 0$  à basse température et  $\gamma_{\text{HS}} = 1$  à haute température.
- Le système doit être chimiquement stable et supporter plusieurs cycles.

Les chaînes linéaires  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont de bonnes candidates pour ce type d'applications de par leur coopérativité et aussi leurs aspects modulables au niveau moléculaire. Ainsi, Kahn a décrit des alliages qui répondaient au mieux à ces critères :  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(\text{NH}_2)_{3x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (avec  $x = 0.015$ ) et  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_{1.7}(\text{BF}_4)_{0.3}$  [Kahn, 1998].



*Figure 1-10: Représentation schématique d'un prototype d'affichage à base de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2$  constitué d'un écran imprimé d'une couche de matériaux à transition de spin, d'un masque et d'un dispositif de chauffage / refroidissement. Si l'on chauffe à une température supérieure à  $T_c^\uparrow$ , la partie de l'écran en contact avec la plaque chauffante se décolore : le logo est visible. Si on refroidit à une température inférieure à  $T_c^\downarrow$ , la partie blanche transite à la couleur violette : le logo est effacé.*

Un prototype de dispositif d'affichage à base de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]\text{A}_2$  (figure 1-10) a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (figure) [Létard, 2004].

#### 1.2.4.3 Autres applications

Muller et coll. ont suggéré que ce type de matériaux pouvait être utilisé comme agent de contraste en IRM pour le traitement par hyperthermie des tumeurs, une des conditions étant que la boucle d'hystérèse comprenne la température physiologique. Pour cela, en étudiant une série d'alliages  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{3-3x}(4\text{-NH}_2)_{3x}](\text{ClO}_4)_2$ , ils ont trouvé une composition répondant à ce critère  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.92}(4\text{-NH}_2)_{0.06}](\text{ClO}_4)_2$  [Muller, 2003].

De plus, quelques études se sont focalisées sur le couplage de la conversion de spin

avec d'autres propriétés comme :

- celles de cristal liquide (on pourrait imaginer des cristaux liquides thermochromiques),
- la porosité : les polymères à conversion de spin poreux et fonctionnels pour la catalyse, la séparation et le stockage dans lequel les propriétés magnétiques changent lorsqu'on insère ou on substitue la molécule centrale [Real, 2005].

### 1.3 Vers la mise en forme de ces polymères de coordination

Les chaînes polymères de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_2$  sont intéressantes pour être utilisées dans certains dispositifs (stockage de l'information, affichage) de par leur caractère modulable : on peut adapter notre composé à l'échelle moléculaire en fonction des critères voulus. Cependant, ces matériaux sont très peu cristallins et donc difficiles à mettre en forme, ce qui représente une étape limitante. Ainsi, des prototypes ont été développés sans malheureusement parvenir à une application industrielle [Kahn, 1998] (cf. paragraphe précédent). De ce fait, nous nous sommes focalisés sur des chaînes polymères de  $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]A_2$  qui présentent soit des propriétés thermotropes de cristaux liquides soit la possibilité de gélifier certains solvants organiques afin d'obtenir des systèmes technologiquement utilisables (cristaux liquides, gels, films...).

## 2 Les cristaux liquides

Les premières observations de phases cristal liquide effectuées pour des systèmes biologiques remontent au 19<sup>e</sup> siècle. Ce fut O. Lehmann en 1889, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, qui introduisit le terme cristal liquide pour définir ces nouveaux états de la matière [Lehmann, 1889]. Plus de 30 ans après, G. Friedel proposa une nomenclature des différentes phases cristal liquide, qu'il nomme mésophases [Friedel, 1922]. Depuis les années 60 où les premiers cristaux liquides de synthèse apparurent, la discipline connaît un essor important, permettant ainsi la conception de nombreuses applications comme le LCD (Liquid crystal display) [Oswald, 2000].

### 2.1 Qu'est-ce qu'un cristal liquide ?

L'état cristal liquide est un état particulier de la matière. En effet, il constitue un état intermédiaire entre :

- le *solide cristallin* qui possède une structure discontinue mais périodique et ordonnée
- l'*état liquide*, homogène et *isotrope*, qui est désorganisé et dans lequel les molécules sont libres de se déplacer.

A l'état cristal liquide, les molécules sont libres de se déplacer comme à l'état liquide, tout en gardant une certaine tendance à s'organiser afin de conserver une orientation selon une direction privilégiée. Celles-ci ne sont pas orientées de manière parfaite comme dans le solide cristallin mais elles ont en moyenne un axe d'orientation préférentiel  $\vec{n}$ .

Il existe deux types de phases cristal liquide : les mésophases *thermotropes* et celles appelées *lyotropes*.

- Les phases cristal liquide thermotropes sont générées par une variation de température et sont généralement composées de molécules (mésogènes) qui ont une forme anisotrope et sont constituées d'une partie rigide et une partie flexible.
- Les mésophases lyotropes sont formées par l'action d'un solvant. Elles proviennent de façon générale des propriétés d'auto-organisation de molécules amphiphiles en solution en une variété de microstructures (micelles, phase lamellaire).

Par la suite, nous allons nous intéresser particulièrement aux cristaux liquides thermotropes.

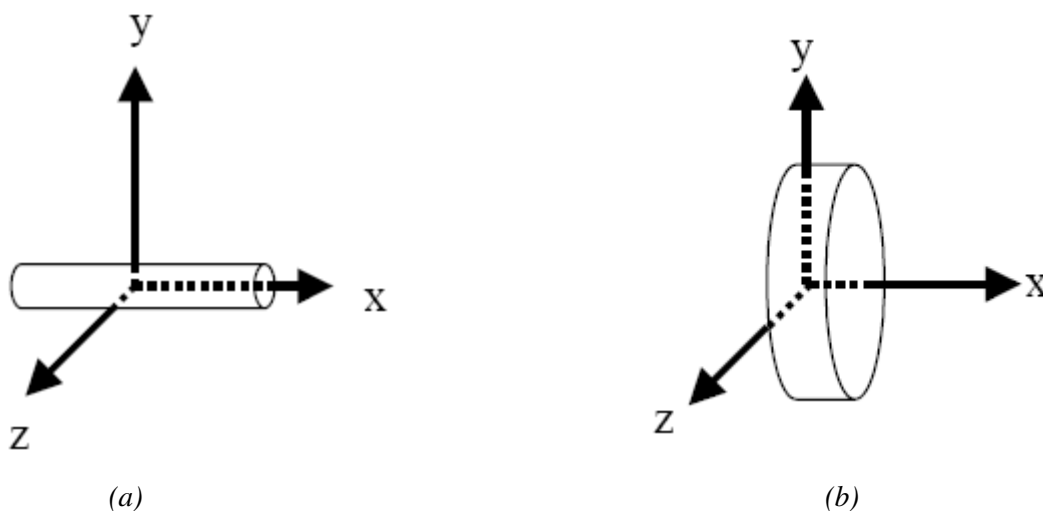
## 2.2 Les cristaux liquides thermotropes

### 2.2.1 Forme de la molécule

Pour les cristaux liquides thermotropes, il existe, de façon générale, 2 types de composés :

- les *calamitiques* en forme de cylindre allongé avec une forte anisotropie (la composante axiale est beaucoup plus grande que la composante radiale)
- les *discotiques* en forme de disque (la composante axiale est beaucoup moins grande que la composante radiale) (figure 1-11).

Globalement, ces molécules comportent une partie rigide (par exemple des noyaux aromatiques) et une partie flexible (comme des chaînes alkyles).



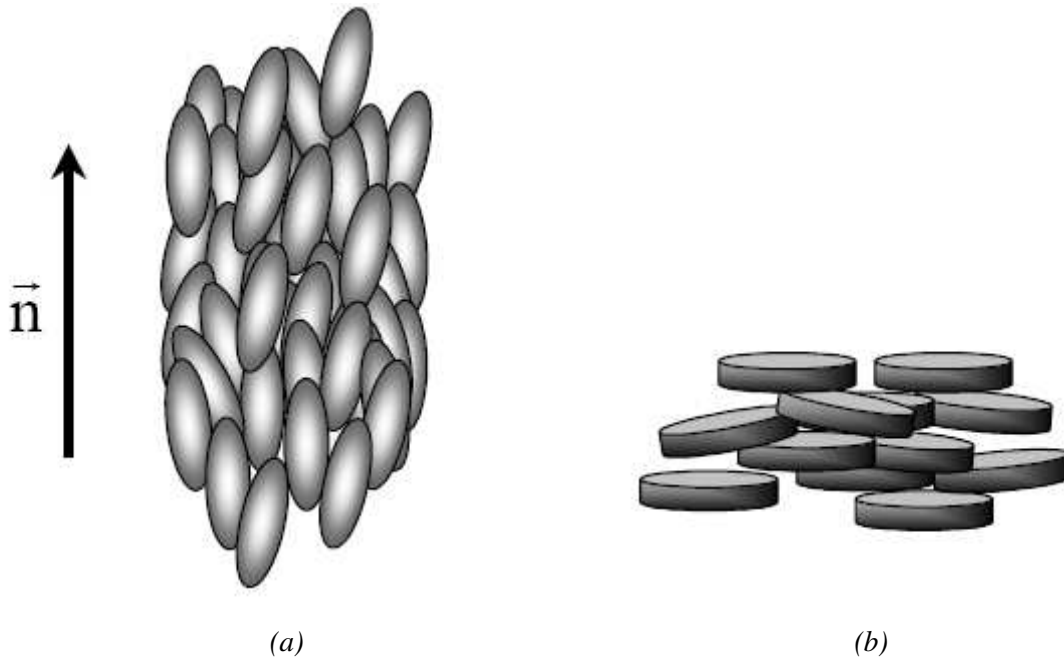
*Figure 1-11: Anisotropie structurale de molécules calamitiques (a) et discotiques (b)*

### 2.2.2 Nature des mésophases

Nous présenterons 4 classes principales de phase cristal liquide : la nématique, les smectiques, les cholestériques et les colonnaires. Dans les descriptions suivantes, les briques élémentaires peuvent être des molécules ou un groupe de molécules.

### 2.2.2.1 La phase nématique N

La phase nématique (que l'on retrouve pour les deux types de molécules) est la mésophase la moins ordonnée et la plus proche de l'état liquide. Elle est caractérisée par une orientation moyenne des molécules suivant une direction privilégiée que l'on appelle directeur ( $\vec{n}$ ) (figure 1-12). Par contre, la distribution des centres de gravité des molécules est aléatoire. Il y a donc un ordre orientationnel mais pas d'ordre de position.



*Figure 1-12: Représentation d'une phase nématique dans le cas de composés calamitiques (a) et dans le cas de composés discotiques (b)*

### 2.2.2.2 Les phases smectiques S

La caractéristique principale des phases smectiques est l'organisation lamellaire. Ces mésophases, que l'on rencontre dans le cas de molécules calamitiques, sont plus organisées que la phase nématique. En effet, les molécules sont toujours orientées suivant une direction privilégiée mais aussi réparties en moyenne dans des couches parallèles et équidistantes : il existe donc dans ces mésophases un ordre de position en plus de l'ordre orientationnel.

Bien qu'une dizaine de phases smectiques, différenciées par l'organisation des molécules à l'intérieur des lamelles, existent, nous nous limiterons aux smectiques A et C.

- Dans la phase smectique A ( $S_A$ ), les molécules sont orientées en moyenne perpendiculairement aux couches, ce qui confère au milieu un caractère optique uniaxe.
- Dans la phase smectique C ( $S_C$ ), le vecteur  $\vec{n}$  n'est plus parallèle à la normale au

plan des couches, notée  $\bar{z}$ . Les molécules dans les couches sont inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à  $\bar{z}$ , ce qui confère au milieu un caractère biaxe.

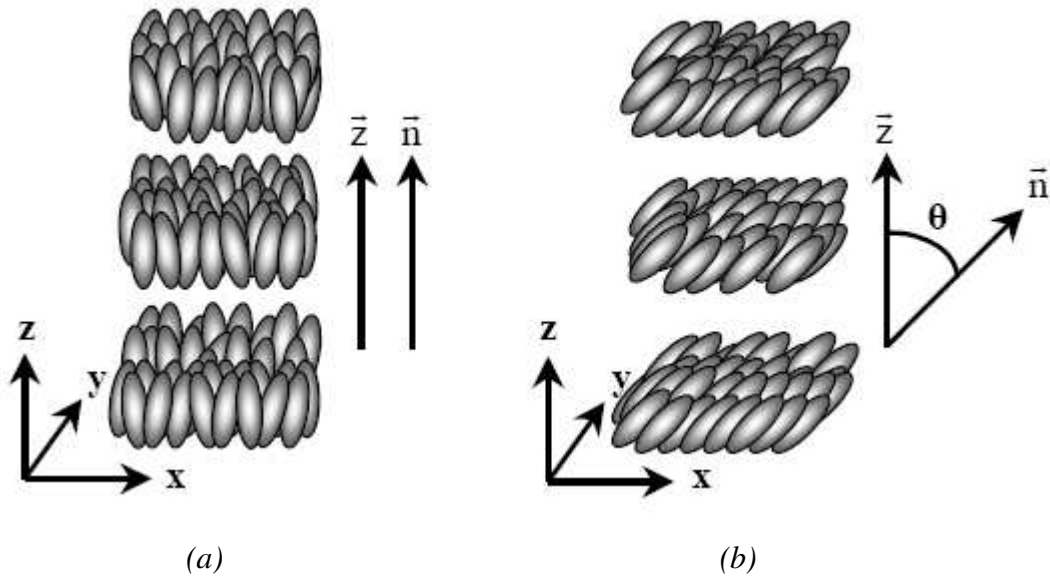


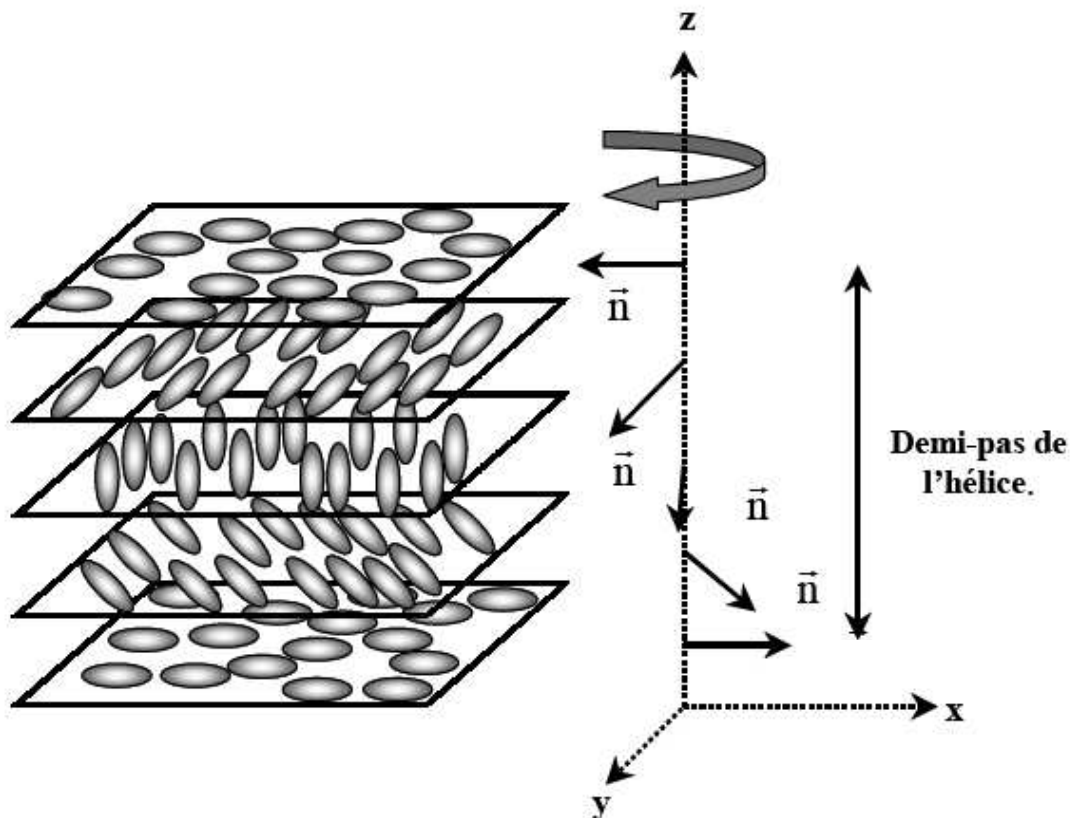
Figure 1-13: Représentation schématique de la phase smectique A (a) et la phase smectique C (b)

L'introduction d'un centre chiral dans les molécules conduit à des extensions des phases précédentes, les phases hélicoïdales : la phase cholestérique N\* (ou phase nématique chirale) ou des phases smectiques torsadées (que nous ne décrivons pas ici).

### 2.2.2.3 La phase cholestérique N\*

La mésophase cholestérique est représentée dans la figure 1-14. L'ordre local reste nématique : les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres selon le vecteur  $\bar{n}$  comme dans la phase nématique mais le vecteur  $\bar{n}$  pivote progressivement en décrivant une hélice d'axe z. Le pas correspond à la distance parcourue selon z lorsque  $\bar{n}$  a effectué une rotation de 360°. Le pas et le sens de rotation de l'hélice sont deux paramètres caractéristiques de ce type de mésophase.



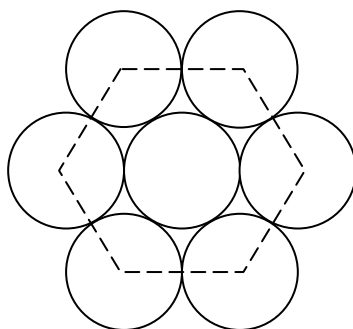


*Figure 1-14: Représentation schématique d'un demi-pas d'hélice d'une phase cholestérique. Il faut retenir que les plans dessinés sur cette figure n'existent pas et ne font que faciliter la représentation graphique.*

#### 2.2.2.4 Les phases colonnaires

On trouve les phases colonnaires pour les composés discotiques dont la forme permet un empilement en colonnes parallèles entre elles. Les différentes phases colonnaires se distinguent par leurs types d'arrangement des colonnes entre elles selon un réseau hexagonal (figure 1-15) ou rectangle et également par l'organisation des molécules au sein d'une colonne de manière ordonnée ou désordonnée.

Après avoir présenté les phases cristal liquide les plus communes, nous allons nous intéresser particulièrement aux composés métallomésogènes.



*Figure 1-15: Projection de phases colonnaires hexagonales dans le cas de molécules de forme discoïde*

## 2.3 Les métallomésogènes

Un métallomésogène est un composé mésomorphe (pouvant induire une phase cristal liquide) contenant au moins un centre métallique. L'intérêt de tels composés est la combinaison des propriétés cristal liquide avec les propriétés physiques de ions métalliques (magnétisme, couleur...). En effet, les métallomésogènes paramagnétiques peuvent être alignés par un champ magnétique beaucoup plus faible que dans le cas des cristaux liquides organiques (diamagnétiques) [Real, 2005 ; Hayami, 2005]. La stratégie mise en œuvre dans l'élaboration de métallomésogènes, développée depuis une vingtaine d'années, consiste en la fonctionnalisation de molécules organiques mésogènes par des groupements coordinants afin d'accrocher l'ion métallique. Les matériaux métallomésogènes les plus intéressants sont certainement ceux à bases d'ions magnétiques de terres rares qui ont permis, grâce à leur anisotropie paramagnétique, de faciliter l'orientation des mésophases sous champ magnétique [Binnemans, 2000].

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermotropes des composés pouvant induire une phase cristal-liquide. Dans la partie suivante, nous allons nous focaliser sur la capacité de ces composés à former une phase gel dans un solvant.

### 3 Les gels

Les gels sont utilisés depuis l'Antiquité sous forme de confitures ou d'empois d'amidon. De par leurs propriétés, on les retrouve de nos jours dans divers domaines. Ainsi, en agroalimentaire, les exemples de gels sont nombreux, citons comme exemple la gelée, les yaourts. En effet, l'intérêt de tels systèmes dans ce secteur repose sur la tenue agréable des aliments ainsi que l'immobilisation d'éléments nutritifs dans le réseau. Les principes actifs peuvent être dispersés dans des gels, en cosmétique ou en pharmacie, comme les gels de douche, les gels coiffants et les crèmes. Les gels sont utilisés dans la vie quotidienne mais aussi dans des domaines spécifiques comme la chromatographie (le gel de silice permet de séparer des particules de différentes dimensions en fonction de leur temps de rétention), la décontamination nucléaire (par exemple S. Barguès a travaillé sur la formulation de gels organo-minéraux pulvérisables pour la décontamination de surfaces métalliques [Barguès, 1998]). Nous allons, dans cette partie, présenter des généralités sur les gels comme leurs définitions, leurs classifications, leurs mécanismes de formation et introduire la notion d'organogels.

#### 3.1 Qu'est qu'un gel ?

##### 3.1.1 Définitions

La définition d'un gel n'est pas si simple. C'est au 19<sup>ème</sup> siècle que T. Graham inventa le terme *gel* pour définir « les matériaux dont les solutions prennent en masse » en les recensant (amidon, gommes végétales, gélatine, alumines hydratées, gels de silice) [Graham, 1861]. Plus tard, D. J. Lloyd déclara qu' « un gel est plus difficile à définir qu'à reconnaître ». En effet, un gel est généralement constitué de deux composés : un liquide et un solide gélifiant qui a la possibilité de gélifier. Il est très reconnaissable par une propriété commune avec le solide : « il ne s'écoule pas sous l'effet de son propre poids mais se déforme sous l'effet d'une contrainte ». Lloyd expliqua cette rigidité mécanique par une phase solide fixe et une phase liquide migrante dans le gel [Lloyd, 1926]. En se focalisant sur les particules colloïdales, Hermans donna une définition de gel, restant toutefois empirique, sous forme de 3 conditions :

- a. « Un gel est un système de particules colloïdales dispersées, composé d'au moins

deux constituants. »

- b. « Un gel a des propriétés mécaniques caractéristiques d'un état solide. »
- c. « Le milieu dispersé et le milieu dispersant occupent tout le volume pour former un réseau continu à travers tout le système. » [Hermans, 1949]

Une des définitions encyclopédiques actuelles est « réseau de polymères branchés gonflés par un liquide » [Tanaka, 1987].

Ainsi, les scientifiques ont donné diverses définitions d'un gel selon leur type sans pour autant aboutir à une définition générale du terme gel. En s'inspirant de celles-ci, on peut dire qu'un gel est un réseau 3D infini formé par des particules ou molécules piégeant le solvant (en quantité majoritaire).

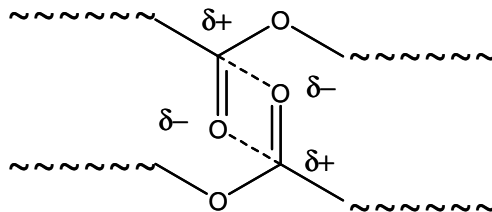
### 3.1.2 Les interactions intervenant dans les gels

La structure interconnectée du gel est due à la formation de liaisons covalentes ou de liaisons physiques intermoléculaires. Nous allons présenter les différents types d'interactions qui assurent la cohésion du réseau : les interactions de Van der Waals, les liaisons Hydrogène et les liaisons covalentes [Fontanille, 2002].

#### 3.1.2.1 Les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des forces attractives entre dipôles pouvant avoir différentes origines.

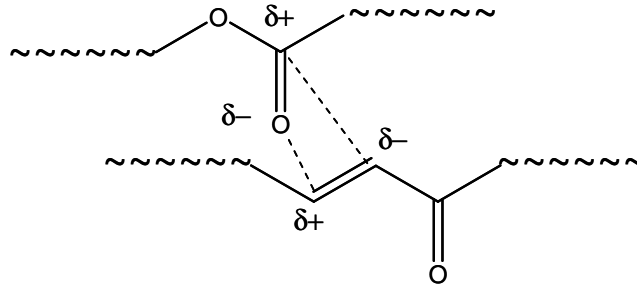
- Les *forces de Keesom* correspondent à l'attraction réciproque entre deux dipôles permanents. On les rencontre dans les molécules possédant des groupements polaires (figure 1-16). L'énergie associée à ce type d'interaction varie de 8 à 12  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



*Figure 1-16: Interaction de Keesom dans un polyester linéaire*

- Les *forces de Debye* sont liées à l'attraction d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement polarisable voisin. L'énergie de cohésion

correspondante est de l'ordre de 4 à 6 kJ.mol<sup>-1</sup>. La figure 1-17 représente un exemple d'une telle interaction.

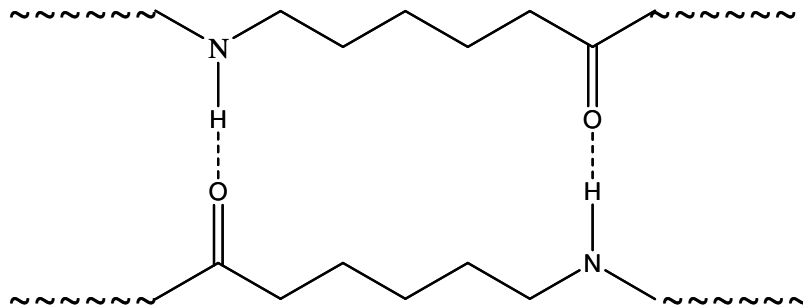


*Figure 1-17: Interaction de Debye dans un polyester insaturé*

- Les *forces de London* (ou forces de dispersion) résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. Celles-ci interviennent principalement pour les composés apolaires comme le polyéthylène et sont de faibles énergies (1 à 2 kJ.mol<sup>-1</sup>).

### 3.1.2.2 La liaison hydrogène

Les forces intervenant dans les liaisons hydrogène sont plus fortes que celles de Van der Waals. Ces interactions se développent entre un atome d'hydrogène porté par un atome fortement électronégatif (comme l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un groupement moléculaire contenant aussi un atome fortement électronégatif. L'énergie de la liaison hydrogène peut atteindre 40 kJ.mol<sup>-1</sup>. La figure 1-18 donne un exemple de liaison hydrogène qui résulte de la forte polarisation d'une liaison O-H, ce qui entraîne la présence de charge partielle importante sur les atomes O et H.



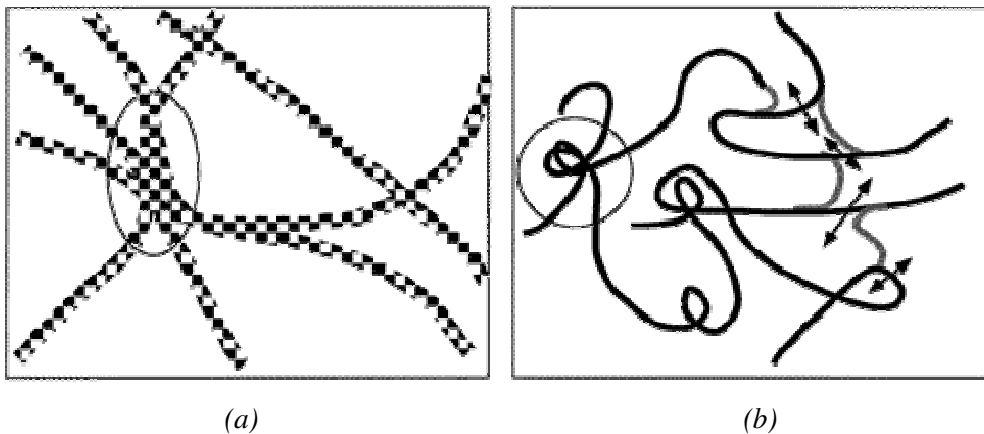
*Figure 1-18: Liaison hydrogène dans le polycaprolactame*

### 3.1.2.3 La liaison covalente

La liaison covalente intervient entre 2 atomes qui se partagent un ou plusieurs électrons afin de compléter leur couche électronique extérieure. L'énergie d'une liaison covalente est comprise entre 300 et 1500 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui explique que cette liaison soit généralement irréversible.

### 3.1.3 Classification des gels

Plusieurs classifications de gels ont été réalisées. De manière générale, ils sont classés en deux catégories : les gels *chimiques* et les gels *physiques*. Hardy fut le premier à définir ces deux familles qu'il nomma, respectivement, gels non thermoréversibles, rigides et « insolubles » (comme la silice dans l'eau) et gels thermoréversibles et élastiques (la gélatine dans l'eau) [Hardy, 1899]. En effet, les gels chimiques dont les points de réticulation formés par réaction chimique, ne peuvent être dissous que par dégradation alors que les gels physiques composés de liaisons faibles peuvent être liquéfiés en modifiant les conditions physiques (température, pH, agitation mécanique) [Adam, 2002]. Terech les a différenciés selon leur force : les gels durs avec un comportement mécanique solide et viscoélastique et les gels faibles qui ont un comportement mécanique viscoélastique avec une élasticité aux temps courts et dont le réseau est éphémère (figure 1-19) [Terech, 1997].



*Figure 1-19:* (a) Gel dur avec un réseau permanent « solide » dans lequel les nœuds sont des micro-domaines (pseudo)cristallins étendus dans l'espace et (b) gel faible avec un réseau éphémère (ne montrant pas un comportement élastique aux temps longs) dans lequel les nœuds sont des enchevêtrements ou des « petits » micro-domaines [Terech, 1997]

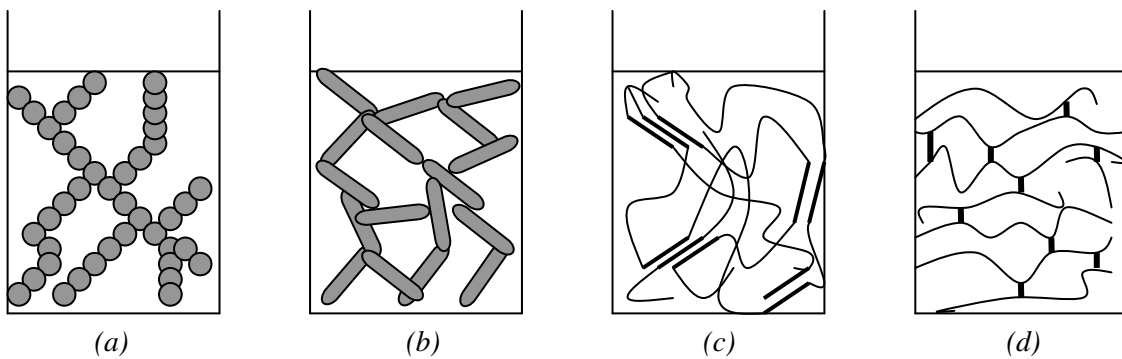
Les gels peuvent être aussi classés selon leur structure constituée soit de particules colloïdales (agrégats cristallins ou amorphes de petites molécules) ou de particules anisotropes (bâtons, fibres). Ainsi, Hermans a défini 4 types de réseaux pouvant induire des

gels (figure 1-20) [Hermans, 1949]:

- a. les particules sphériques en interaction les unes avec les autres s'organisant de façon plus ou moins linéaire
- b. les particules en forme de baguettes formant un réseau continu
- c. les macromolécules linéaires formant un réseau continu consistant en des chaînes moléculaires avec des points de jonction de nature cristalline
- d. la formation du gel par des liaisons chimiques entre les macromolécules linéaires dissoutes.

Une classification plus axée sur les aspects structuraux a aussi été proposée par Flory [Flory, 1974] :

- les structures lamellaires bien ordonnées
- les réseaux covalents de polymères, complètement désordonnés
- les réseaux polymères formés à partir de l'agrégation physique, désordonnés principalement mais avec des régions à ordre local
- les structures désordonnées de particules.



*Figure 1-20: Représentations schématiques des 4 types de structures de gel [Hermans, 1949]*

La caractérisation physico-chimique des gels (texture, température de gélification, transition sol-gel, paramètres chimiques) a été développée intensivement contrairement à la description microscopique qui est plus délicate (paramètres énergétiques et d'interaction, modélisation de l'interface solide-liquide).

### 3.2 Mécanismes de gélification

Hermans a énoncé deux conditions fondamentales afin de former un gel à partir d'une solution:

- « La substance solide doit se séparer de la solution sous forme d'un état colloïdal dispersé,
- Les particules solides ne doivent pas se déposer sous l'effet de la gravité ni subsister dans la suspension colloïdale avec un mouvement brownien mais prendre en masse en formant un réseau cohérent et continu. » [Hermans, 1949]

Il existe cependant différents types de mécanismes de gélification.

### **3.2.1 Gélification par formation de liaisons covalentes : gels chimiques**

Les gels chimiques de polymères doivent leur cohésion à des liaisons covalentes formées par réaction chimique. Ces gels sont irréversibles. Ils peuvent se déformer sous l'action d'une contrainte mais retrouvent leur forme initiale lorsque la contrainte est stoppée.

Ces gels ont des structures branchées irréversibles qui peuvent être obtenues par plusieurs types de réactions [De Gennes, 1979] :

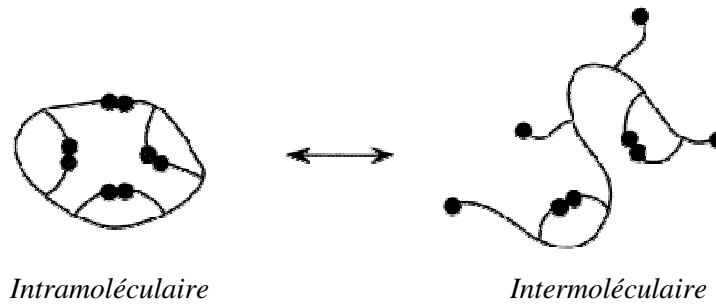
- la *réaction de condensation*: une molécule avec 3 (ou plus) groupes fonctionnels réagit avec un polymère ramifié.
- la *réaction de polymérisation par addition*: réaction radicalaire entre des monomères contenant au moins deux doubles liaisons afin d'obtenir des polymères branchés.
- l'ajout d'un lien chimique entre des polymères linéaires [Flory, 1953].

### **3.2.2 Gélification par changement de conformation**

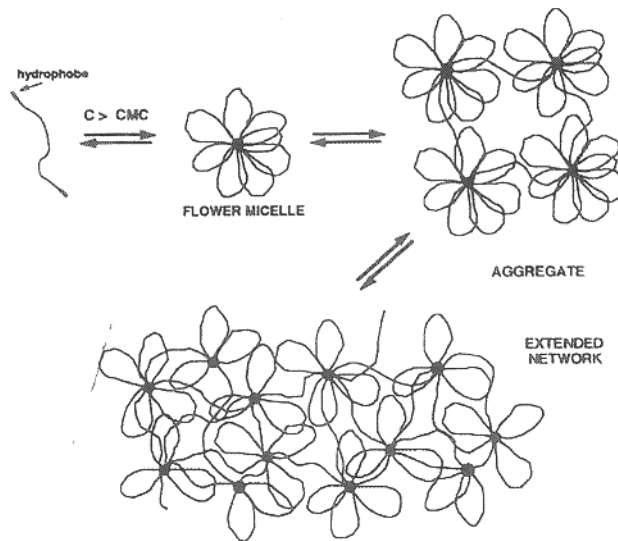
La gélification par changement de conformation est due au fait que des liaisons intramoléculaires deviennent intermoléculaires. Ce type de mécanisme est connu pour des biomolécules hydrosolubles en forme d'hélices (agarose,  $\kappa$ -carrageenan), des protéines globulaires (l'ovalbumine) (figure 1-21), des polymères associatifs (polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes) [Tanaka, 2000] et en particulier pour des polymères téléchéliques associatifs (dérivés uréthanes : éthoxy-uréthane hydrophobe) [Winnik, 1997]. Décrivons le mécanisme de gélification pour ces systèmes (figure 1-22). Aux faibles concentrations, les chaînes sont isolées. Au-delà de la CMC (concentration micellaire critique), des micelles en forme de fleurs sont générées par l'association des chaînes. Pour une concentration intermédiaire, des ponts se créent entre les micelles pour former des agrégats de tailles finies jusqu'à obtention d'un réseau par percolation des ponts à très hautes



concentrations.



*Figure 1-21: Gélification par changement de conformation par passage de liaisons intramoléculaires à des liaisons intermoléculaires pour les protéines globulaires [Tanaka, 2000]*



*Figure 1-22: Modèle d'association de polymères téléchéliques en fonction de la concentration [Winnick, 1997]*

### 3.2.3 Gélification par interaction

P. Poulin a étudié durant sa thèse des gels formés à partir d'émulsions micrométriques [Poulin, 1995]. Celles-ci sont composées de gouttelettes fortement adhésives (de par les forces attractives entre elles) qui s'agrègent pour construire un gel métastable à basse température comme par exemple des émulsions directes monodisperses d'huile de silicone dans un mélange glycérol 30 % / eau (stabilisée avec du SDS et du NaCl,  $[\text{SDS}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{NaCl}] = 0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Il a expliqué la formation de ces gels par le modèle DLCA (acronyme de diffusion limited cluster aggregation) qui signifie agrégation de clusters limitée par la diffusion. D'après celui-ci, la probabilité de collage entre particules ou agrégats est égale à 1 ; la croissance des agrégats n'est limitée que par la diffusion. Si la concentration en particules est suffisante, le volume de l'ensemble des agrégats correspond au bout d'un

certain temps au volume de l'échantillon. Tous les agrégats sont connectés et leur taille n'évolue plus : on a une structure « figée » de gel [Poulin, 1995].

Nous avons présenté quelques mécanismes expliquant comment s'assemblent les molécules ou particules afin de former un gel, ce qui lui confère des propriétés mécaniques ou rhéologiques particulières que nous allons évoquer dans le paragraphe suivant.

### 3.3 Propriétés rhéologiques des gels

#### 3.3.1 Définition rhéologique des gels

K. Almdal a tenté de donner une définition phénoménologique du gel [Almdal, 1993]. Pour cela, il ajoute aux critères de constitution (au moins 2 composants dont un majoritaire : le liquide) et d'« aspect » (mou, solide ou pseudo-solide), un critère sur les propriétés mécaniques dynamiques. Les gels doivent être caractérisés par un module élastique  $G'(\omega)$  qui présente un plateau (s'étendant sur une gamme de fréquences dont le minimum est de l'ordre du Hz) et un module de perte  $G''(\omega)$  qui est considérablement plus petit que  $G'(\omega)$  dans la région du plateau. Par exemple, certaines solutions de polymères de très grandes masses molaires peuvent être considérées comme des gels. Le lecteur pourra se reporter au chapitre 2 pour avoir les définitions de  $G'$  et de  $G''$  (page II.24).

#### 3.3.2 Définition de la thixotropie

Deux types de comportement peuvent être observés dans le cas d'un écoulement permanent de gels :

- soit le gel s'écoule et est détruit par l'écoulement (gel de particules de noir de carbone [Weitz, 2001]),
- soit le gel s'écoule et retrouve, après suppression de la contrainte et un temps de repos suffisant, sa structure initiale, on dit qu'il est *thixotrope*.

Beaucoup de matériaux présentent des propriétés dépendant du temps et/ou de la thixotropie : peintures, ciments, encres, fluides agroalimentaires. En effet, ces propriétés sont utiles pour leur fabrication industrielle et leur utilisation ou consommation.

### 3.4 Les organogels

Les organogels sont composés de molécules gélifiantes, les LMOG (« Low molecular organo-gelator » de masse molaire inférieure à  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), en petite quantité ( $< 2 \%$  en masse) dissoutes dans un solvant organique [Terech, 1997]. Ces gels physiques sont obtenus en chauffant l'agent gélifiant dans un solvant organique jusqu'à dissolution complète puis en refroidissant le mélange à une température en dessous de la température de gélification. Ainsi, les molécules s'assemblent grâce à des interactions de type liaisons Hydrogène ou liaisons de Van der Waals en brins, fibres ou rubans qui forment un réseau en encapsulant le solvant [Abdallah, 2000]. De nombreuses catégories de molécules ont la capacité de gélifier des solvants organiques. La majorité d'entre elles a été recensée par Terech comme les dérivés d'acides gras, les dérivés d'acides aminés [Terech, 1997].

Les organogels présentent de réels intérêts de par leur diversité de structures à l'échelle mésoscopique et à l'échelle macroscopique, leur thermoréversibilité et leur sensibilité chimique. De plus, des organogels « intelligents », capables de répondre à un stimulus extérieur, ont été développés comme des gels sensibles au pH [Pozzo, 1998] ou magnéto-sensibles [Li, 1999]. Beaucoup d'articles sur les organogels sont répertoriés dans la littérature. Ceux-ci sont basés particulièrement sur la compréhension de la gélification et les facteurs influençant les propriétés de l'organogel.

- Lorsqu'on augmente la concentration en LMOG, les températures de gélification et de fusion de l'organogel augmentent [Placin, 1997] ainsi que la densité de fibres ou d'agrégats [Mukkamala, 1996].
- Les comportements mécaniques, cinétiques et thermodynamiques dépendent du type de solvant utilisé. Par exemple, Terech a constaté des différences au niveau du diagramme de phase, de l'aspect et de la rhéologie pour des gels d'acide 12-hydrostéarique dans différents solvants (le dodécane, le nitrobenzène et le toluène) [Terech, 2000].
- La structure de la molécule gélifiante influe aussi sur les gels obtenus. De façon générale, les LMOG ont une structure appropriée à développer des liaisons hydrogène (acides gras, aromatiques) mais dans certains cas, les forces de London, moins énergétiques, sont suffisantes pour former un gel n-alcanes/n-alcanes [Abdallah, 2000]. Ainsi pour une famille de LMOG de type  $\text{H}((\text{CH}_2)_n)_4 \text{Y}^+, \text{X}^-$  (où

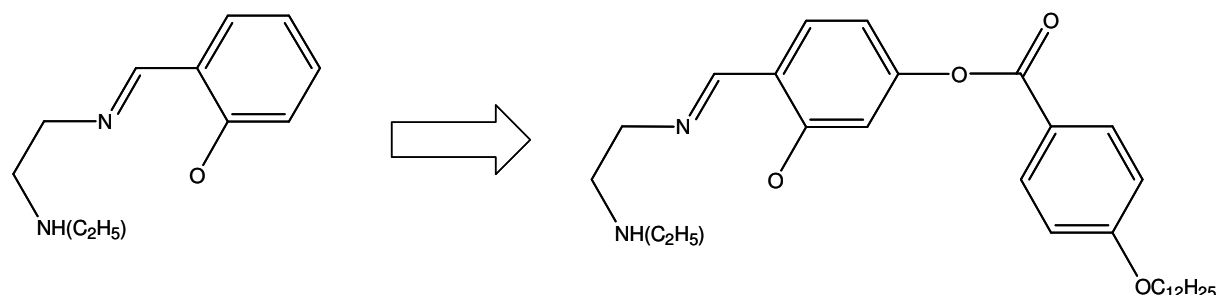
Y= N ou P), la force du gel augmente avec la longueur n des chaînes du LMOG.

## 4 Stratégie

Les matériaux à conversion de spin présentent des propriétés magnétiques originales et font l'objet de nombreuses recherches principalement motivées par leurs applications potentielles en nano-technologie. En effet, certains de ces composés pourraient être utilisés comme unités de mémoire moléculaire dans des dispositifs de stockage de l'information ou être inclus dans des dispositifs d'affichage de par leur caractère thermochromique [Kahn, 1998]. Bien que ces propriétés et leurs potentialités soient bien réelles, il est souvent difficile de passer à l'étape suivante qui consiste à mettre en forme le matériau. En effet, ceux-ci se présentent le plus souvent sous l'aspect d'une poudre alors que les dispositifs technologiques nécessitent plutôt des fibres, des particules, des films ou encore des phases « fluides » comme des cristaux liquides ou des gels.

La stratégie déployée est de modifier les matériaux moléculaires connus en fonctionnalisant leur partie organique comme le ligand pour induire des phases cristal liquide ou des gels. Le but est donc de donner au composé lui-même des propriétés de gélifiant de solvants ou des propriétés de cristaux liquides.

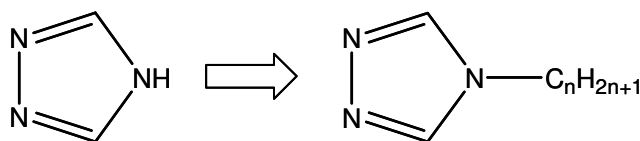
Le premier exemple de cette approche a été décrit par Y. Galyametdinov et coll. [Galyametdinov, 1991] en 1991 en modifiant le ligand d'un complexe à conversion de spin  $[\text{Fe}^{\text{II}}(3\text{-OCH}_3\text{-salEen})]\text{PF}_6$  (figure 1-23) décrit auparavant par M. Haddad [Haddad, 1981]. Le composé ainsi modifié conserve ses propriétés de conversion de spin tout en s'organisant dans une phase cristal liquide smectique A.



*Figure 1-23: Fonctionnalisation du ligand 3-OCH<sub>3</sub>-SalEen [Galyametdinov, 1991]*

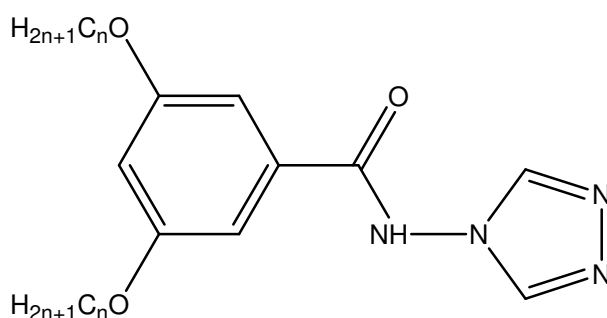
Cette approche a été élargie à d'autres matériaux magnétiques et en particulier à la famille de composés  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{R-triazole})_3]\text{A}_2$ . En s'inspirant de ce qui est bien établi pour certains cristaux liquides et gels [Terech, 1997], Roubeau et coll. ont réalisé la

fonctionnalisation des ligands triazoles en greffant de longues chaînes alkyles ( $R = C_nH_{2n+1}$ ) flexibles, qui peuvent conférer aux matériaux des propriétés de cristaux liquides thermotropes ou des propriétés gélifiantes (figure 1-24) [Roubeau, 2004].



*Figure 1-24:* Fonctionnalisation du ligand triazole par une chaîne alkyle [Roubeau, 2001]

Il faut noter que les équipes de A. B. Gaspar [Seredyuck, 2006] et T. Aida [Fujigaya, 2003] ont réalisé récemment des études sur ces systèmes 1D en utilisant le ligand fonctionnalisé (**1**) représenté à la figure 1-25. Ceux-ci montrent l'existence de phases cristal liquide sans établir clairement la nature et les caractéristiques de ces phases. La seule démonstration complète d'existence de mésophases (comprenant des mesures d'AED, de microscopie polarisée et de diffraction des rayons X) pour des composés à conversion de spin a été réalisée par Hayami et coll. qui a prouvé l'existence d'une phase smectique pour un monomère de  $Fe^{II}$  présentant une conversion de spin photo-induite (figure 1-26) [Hayami, 2005 ; 2007].



*Figure 1-25:* Ligand triazole fonctionnalisé par des bi-chaînes, le 3,5-dialcoxy-N-4H-1,2,4-triazol-4-ylbenzamide (noté **1**) [Seryeduck, 2006]

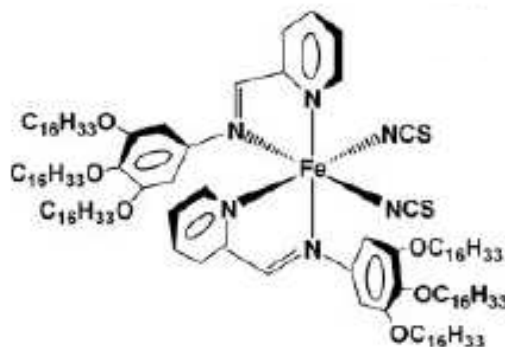


Figure 1-26: (a) Structure du complexe  $[Fe(3C16-L)_2(NCS)_2]$  : l'ion  $Fe^{II}$  est entouré des 6 atomes d'azote des 2 ligands 3C16-L et des 2 groupes NCS en position cis [Hayami, 2005 ; 2007].

De plus, ces systèmes possèdent des propriétés de gélifiants très intéressantes. Ainsi, O. Roubeau et coll. ont mis en évidence le premier gel physique thermochrome à conversion de spin dans les systèmes de  $[Fe^{II}(R\text{-triazole})_3] ptol_2$  ( $ptol^-$  = para-tolylsulfonate) dans le décane, dodécane et des mélanges d'alcane et de chloroforme [Roubeau, 2004].

Des travaux similaires ont été réalisés plus récemment par T. Fujigaya et coll. en changeant le contre-ion du système  $[Fe^{II}(1)_3][(C_nH_{2n+1})SO_3]_2$  [Fujigaya, 2003 ; 2007] et par N. Kimizuka en utilisant des ligands triazoles fonctionnalisés par un groupe azobenzène chromophore, ce qui donne au gel obtenu un caractère photosensible [Kume, 2006]. De plus, d'autres systèmes gélifiants avec d'autres métaux ont été étudiés comme par exemple les gels à bases de  $[Co^{II}(C_{16}H_{33}\text{-triazole})_3]Cl_2$  présentant une transition liquide / gel inverse et thermochrome jamais observée précédemment. En effet, le changement de symétrie de la sphère de coordination de  $Co^{II}$  (octaédrique / tétraédrique) permet au matériau liquide à 20 °C de gélifier à 25°C [Kuroiwa, 2004].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les composés unidimensionnels du type  $[M^{II}(C_nH_{2n+1}\text{-triazole})_3]A_2$  et leur mise en forme grâce à leurs propriétés de cristaux liquides ou de gélifiants.

Ainsi, le chapitre 2 consistera en la présentation des différentes techniques de caractérisation de ces matériaux que ce soit sous forme solide, cristal liquide ou gélifiée.

Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons à la synthèse et la caractérisation de ces composés en nous focalisant plus particulièrement sur 3 familles de composés :

- Les  $[Zn^{II}(C_nH_{2n+1}\text{-triazole})_3]Cl_2$  diamagnétiques avec des propriétés de cristaux liquides.
- Les  $[Fe^{II}(C_nH_{2n+1}\text{-triazole})_3]Cl_2$  présentant des propriétés de conversion de spin

proche de la température ambiante mais ne développant pas de réelles mésophases.

- Les  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-triazole})_3]\text{ptol}_2$  présentant des propriétés de conversion de spin proche de la température ambiante et de gélifiant de solvants.

Le chapitre 4 sera basé sur le 2<sup>ème</sup> moyen de mise en forme : l'obtention de phases gels. Ainsi, nous discuterons de la capacité qu'ont certains de ces matériaux à former des gels et développeront les études réalisées sur les gels de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-triazole})_3]\text{ptol}_2$  concernant leur structure et leur comportement sous écoulement.



## 5 Bibliographie

- Abdallah D. J., Weiss R. G., *Adv. Mater.*, 12: 1237-1247, (2000)
- Adam M., Delsanti M., *Encyclopédie Universalis*, 10: 172-175, (2002)
- Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O., *Polymer Gel and Network*, 1: 5-17, (1993)
- Baker W. A., Bobonich H. M., *Inorg. Chem.*, 3: 1184-1188, (1964)
- Barguès S., *Thèse Université Montpellier 2*, (1998)
- Binnemans K., Galyametdinov Y. G., Van Deun R., Bruce D. W., Collinson S. R., Polishchuk A. P., Bikchantaev I., Haase W., Prosvirin A. V., Tinchurina L., Litvinov I., Gubajdullin A., Rakhmatullin A., Uytterhoeven K., Van Meervelt L., *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 4335-4344, (2000)
- Boillot M. L., Roux C., Audière J. P., Dausse A., Zarembowitch J., *Inorg. Chem.*, 35: 3975-3980, (1996)
- Bousseksou A., Constant - Macuada H., Varret F., *J. Phys. I Fr.*, 747-760, (1995)
- Buchen T., Gütllich P., Köhler C. P., Sugiyarto K. H., Goodwin H. A., *Chem. Eur. J.*, 2: 1134-1138, (1996)
- Cambi L., Szegö L., *Berichte d. D. Chem. Gesell.*, 10: 2591-2598, (1931)
- Cambi L., Szegö L., *Berichte d. D. Chem. Gesell.*, 66: 656-661, (1933)
- Claude R., Real J. A., Zarembowitch J., Kahn O., Ouahab L., Grandjean D., Boukheddaden K., Varret F., Dworkin A., *Inorg. Chem.*, 29: 4442-4448, (1991)
- Erenburg S. B., Bausk N. V., Lavrenova L. G., Varnek V. A., Mazalov L. N., *Solid State Ionics*, 101-103:571-577, (1997)
- Flory P. J., *Disc. Faraday Soc.*, 57, (1974)
- Friedel G., *Annales de physique*, 18 : 273, (1922)
- Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Dunod : Paris, (2002)
- Fujigaya T., Jiang D.-L., Aida T., *Chem. Asian J.*, 2: 106-113, (2007)
- Fujigaya T., Jiang D.-L., Aida T., *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 14690-14691, (2003)
- Galyametdinov Y., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütllich P., Haase W., *Angew. Chem. Int.*, 40: 4269- 4271, (1991)

- Garcia Y., Niel V., Muñoz M. C., Real J. A., *Top. Curr. Chem.*, 233: 229-257, (2004)
- Garcia Y., *Thèse de l'Université de Bordeaux 1*, (1999)
- Garcia Y., Van Koningsbruggen P. J., Bravic G., Chasseau D., Kahn O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 356-362, (2003)
- Garcia Y., Van Koningsbruggen P. J., Lapouyade R., Fournés L., Rabardel L., Kahn O., Ksenofontov V., Levchenko G., Gütlich P., *Chem. Mater.*, 10: 2426-2433, (1998)
- Gütlich P., Goodwin H. A., *Top. Curr. Chem.*, 233: 1-47, (2004)
- Gütlich P., Hauser A., Spiering H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33: 2024-2054, (1994)
- Gütlich P., *Structure and Bonding*, 44: 83, (1981)
- Graham T., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 15 : 183-224, (1861)
- Haasnoot J. G., *Z. Naturforsch. Teil B*, 32: 1421-1430, (1977)
- Haasnoot J. G., *Magnetism: A Supramolecular Function*, Kluwer Academic Publishers: Dordrech (Les Pays-Bas), Ed.: KAHN O., 29, (1996)
- Haddad M. S., Lynch M. W., Federer W. D., Hendrickson D. N., *Inorg. Chem.*, 20: 123-131, (1981)
- Hardy W.B., *J. Physiol.*, 24: 288-304, (1899)
- Hayami S., Danjobara K., Miyazaki S., Inoue K., Ogawa Y., Maeda Y., *Polyhedron*, 24: 2821-2827, (2005)
- Hayami S., Danjobara K., Miyazaki S., Inoue K., Ogawa Y., Matsumoto N., Maeda Y., *Adv. Mater.*, 16: 869-872, (2005)
- Hermans P. H., *Colloid Science*, 2: 483-651, (1949)
- Kahn O., Jay Martinez C., *Science*, 279: 44-48, (1998)
- Kahn O., Krober J., Jay Martinez C., *Adv. Mater.*, 4: 718-728, (1992)
- Kume S., Kuroiwa K., Kimizuka N., *Chem. Comm.*, 2442-2444, (2006)
- Kuroiwa K., Shibata T., Takada A., Nemoto N., Kimizuka N., *J. Am. Chem Soc.*, 126: 2016-2021, (2004)
- König E., *Progress in Inorganic Chemistry*, 35: 527-622, (1987)
- König E., Ritter G., *Sol. State Comm.*, 18: 279-282, (1976)
- Köppen H., Muller E. W., Köhler C. P., Spiering H., Meissner E., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, 91: 348-352, (1982)

- Ksenofontov V., Levchenko G., Spiering H., Gütlich P., Létard J.-F., Bouhedja Y., Kahn O., *Chem. Phys. Lett.*, 6: 545-553, (1998)
- Jørgensen C. K., *Thèse de l'Université de Copenhague*, (1957)
- Lavrenova L. G., Ikorski V. N., Varnek V. A., Oglezneva I. M., Larionov S. V., *Koord. Khim.*, 12: 207-215, (1986)
- Lehmann O., *Zs. Phys. Ch.*, 4: 462, (1889)
- Létard J. -F., Guionneau P., Codjovi E., Lavastre O., Bravic G., Chasseau D., Kahn O., *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 10861-10862, (1997)
- Létard J. -F., Guionneau P., Goux – Capes L., *Top. Curr. Chem.*, 235: 221-245, (2004)
- Li S., John V. T., Rachakonda S. H., McPherson G. L., O'Connor C.J., *J. Appl. Phys.*, 85: 5965-5967, (1999)
- Lindoy L. F., Livingstone S.E., *Coord. Chem. Rev.*, 2: 173-193, (1967)
- Lloyd D. J., *Colloid chemistry*, 1: 767-782, (1926)
- Marcén Murillo S., *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, (2003)
- Michalowicz A., Moscovici J., Ducourant B., Cracco D., Kahn O., *Chem. Mat.*, 7: 1833-1842, (1995)
- Mössbauer R. L., *Naturwissenschaften*, 45: 538-539, (1958)
- Mössbauer R. L., *Z Physik*, 151: 124-143, (1958)
- Mukkamala R., Weiss R. G., *Langmuir*, 12: 1474-1482, (1996)
- Muller R. N., Vander Elst L., Laurent S., *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 8405-8407, (2003)
- Oswald P., Pieranski P., *Les cristaux liquides: concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences*, Contemporary publishing international-GB Science publishers : Paris, Tomes 1 et 2, (2002)
- Placin F., Colomés M., Desvergnès J.-P., *Tetrahedron Lett.*, 38: 2665-2668, (1997)
- POULIN P., *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, (1995)
- Pozzo J.-L., Clavaier G.M., Desvergnès J.-P., *J. Mater. Chem.*, 8: 2575-2577, (1998)
- Qi Y., Muller E. W., Spiering H., Gütlich P., *Chem. Phys. Lett.*, 4: 503-505, (1983)
- Real J. A., Bolvin H., Bousseksou A., Dworkin A., Kahn O., Varret F., Zarembowitch J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 4650-4658, (1992)
- Real J. A., Gaspar A. B., Muñoz M. C., *Dalton Trans.*, 2062-2079, (2005)

- Roubeau O., Alcazar Gomez J. M., Balskus E., Kolnaar J. J. A., Haasnoot J. G., Reedijk J., *New J. Chem.*, 25: 144-150, (2001)
- Roubeau O., Colin A., Schmitt V., Clérac R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 3283-3286, (2004)
- Schläfer H. L., Gliemann G., *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience : London, (1969)
- Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Reiman S., Galyametdinov Y., Haase W., Rentschler E., Gütlich P., *Chem. Mater.*, 18: 2513-2519, (2006)
- Sorai M., Ensling J., Hasselbach K. M., Gütlich P., *Chem. Phys.*, 20: 197-208, (1977)
- Spiering H., Kohlaas T., Romstedt T. A., Hauser A., Bruns - Yilmaz C., Kusz J., Gütlich P., *Coord. Chem. Rev.*, 190: 192-629, (1999)
- Spiering H., Willenbacher N., *J. Phys. Condens. Matter*, 1 : 10089-10105, (1989)
- Stauffer D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 72: 1354-1364, (1976)
- Tanabe S., Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, 9: 766-779, (1954)
- Tanaka T., *Encyclopedia of Polymer Science and engineering*, A. Klingsberg & R. Piccininni. John Wiley & Sons: New York , 7: 514, (1987)
- Tanaka F., *Macromolecules*, 33: 4249-4263, (2000)
- Terech P., Weiss R. G., *Chem. Rev.*, 97: 3133-3159, (1997)
- Trappe V., Prasad V., Cipelletti L., Segre P. N., Weitz D. A., *Nature*, 411: 772-775, (2001)
- Varnek V. A., Lavrenova L. G., *J. Struct. Chem.*, 36: 97-103, (1995)
- Verelst M., Sommier L., Lecante P., Mosset A., Kahn O., *Chem. Mat.*, 10: 980-985, (1998)
- Vreugdenhil W., Van Diemen J. H., De Graff R. A. G., Haasnoot J. G., Reedijk J., Van Der Kraan A. M., Kahn O., Zarembowitch J., *Polyhedron*, 9: 2971-2979, (1990)
- Willenbacher N., Spiering H., *J. Phys. C. Solid State Phys.*, 21: 1423, (1988)
- Winnik M.A., Yekta M.A., *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2: 424-428, (1997)



## **CHAPITRE 2**

# **Comment caractériser des cristaux liquides et des gels magnétiques ?**



Le but de cette thèse est d'étudier des composés unidimensionnels du type  $[M^{II}(C_nH_{2n+1}trz)_3]A_2$  qui peuvent, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, posséder des propriétés de cristaux liquides thermotropes et/ou la capacité de gélifier certains solvants organiques. Nous allons présenter dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisations utilisées pour les polymères de coordination, pour les cristaux liquides et pour les gels.

Tout d'abord, ces composés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge, par thermogravimétrie, par analyse élémentaire, ce qui permet de vérifier la coordination des ligands mais aussi la formule brute du composé. A cela, s'ajoutent des mesures magnétiques sur les composés à base de  $Fe^{II}$  et des mesures de diffusion dynamique de la lumière permettant de déterminer la taille des chaînes de polymères de coordination.

De plus, afin de prouver que certains de ces polymères de coordination peuvent développer des mésophases, nous avons réalisé l'étude de ces matériaux grâce à 3 techniques complémentaires : l'analyse enthalpique différentielle, la microscopie optique en lumière polarisée et la diffraction des rayons X.

Enfin, certains de ces composés gélifient quelques solvants organiques. Les gels obtenus ont ainsi été caractérisés par rhéologie et observés grâce à la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage.





## 1 Caractérisation des polymères de coordination

Nous avons réalisé des séries de mesures sur les polymères de coordination afin de vérifier la coordination des ligands, leur nature du polymère et leur formule brute grâce à des techniques de spectroscopie infrarouge, de thermogravimétrie et d'analyse élémentaire. Dans le cas des polymères de coordination à conversion de spin (à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ), des mesures complémentaires de susceptibilité magnétique en température ont été réalisées.

### 1.1 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (de longueur d'onde entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$ ) par l'échantillon analysé. Elle permet d'identifier les fonctions chimiques via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

En effet, comme l'énergie apportée par l'onde électromagnétique est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchie ou transmise diminuera.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie et en particulier de la symétrie de la molécule. Les différents modes de vibrations actifs en infrarouge peuvent être déterminés grâce à la théorie des groupes.

Ainsi, pour un échantillon donné, on obtiendra un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier la nature chimique et la structure du matériau.

Afin de réaliser les spectres infrarouges, nous avons préparé des pastilles de KBr contenant 1 % en masse d'échantillon que nous avons analysées grâce à un spectromètre Nicolet 750 Magna-IR avec une gamme spectrale de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Après avoir étudié les composés par spectroscopie infrarouge, des analyses thermogravimétriques et élémentaires permettent de confirmer la formule brute de l'unité monomère du composé.

### 1.2 Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique (ou ATG) est une technique d'étude macroscopique d'un matériau. Elle permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'une augmentation de température.

Ainsi, dans la gamme de températures de 25 à 150 °C (298 à 423 K), nous pouvons déterminer la perte en masse de solvants : l'eau ( $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$ ) et/ou l'éthanol ( $T_{\text{vap}} = 353 \text{ K}$ ) et en déduire le nombre de molécules de solvants par unité monomère  $[M(C_nH_{2n+1})]A_2$ .

L'analyse de 10 à 30 mg d'échantillon a été réalisée à une vitesse de 3 K/min, sous une atmosphère d'air, à l'aide d'un thermogravimètre Setaram TAG – 1750.

Deux montées en température ont été nécessaires, la deuxième servant à déterminer la dérive purement thermique de l'appareil.

### 1.3 Analyse élémentaire

Afin de déterminer la composition chimique des solides synthétisés (et notamment la quantité de molécules d'eau), nous avons réalisé l'analyse élémentaire permettant de déterminer la quantité en masse des éléments C, H, N et S au sein des différents composés et donc de vérifier la formule brute du composé et de quantifier la quantité d'eau (connaissant le pourcentage massique d'hydrogène).

Le principe de dosage de ces éléments est de provoquer la combustion de quelques milligrammes de composé en le portant à température élevée en présence de dioxygène. Les éléments présents sont récupérés sous forme de produits d'oxydation gazeux, sont séparés physiquement de la matrice et caractérisés par les analyseurs.

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de type Perkin-Elmer 2400 à l'université de Leiden (Pays-bas).

La proportion d'ions métalliques a été déterminée par spectrométrie couplée à l'induction d'un plasma (ICP) grâce à un appareil Varian Vista-MPX.

### 1.4 Mesures magnétiques

Une conversion de spin thermo-induite peut être caractérisée par une courbe de la fraction molaire en haut spin  $\gamma_{\text{HS}}$  en fonction de la température. Différentes techniques de mesures conduisant à  $\gamma_{\text{HS}}$  sont couramment employées comme la spectroscopie Mössbauer, l'infrarouge, la mesure de susceptibilité magnétique... Nous avons employé cette dernière méthode.

## 1.4.1 Quelques définitions

### 1.4.1.1 La susceptibilité magnétique

Si l'on place un échantillon dans un champ magnétique homogène  $\vec{H}$ , il acquiert une aimantation  $\vec{M}$  dépendant du champ magnétique et de la température. L'aimantation est reliée au champ magnétique par la relation suivante qui définit la susceptibilité magnétique :

$$(2.1) \quad \chi_u = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}}$$

où  $\chi_u$ , la susceptibilité magnétique est de manière générale un tenseur d'ordre 2,  $\vec{H}$  et  $\vec{M}$  sont des vecteurs.

Si le champ est assez faible, alors  $\chi$  devient indépendant de H et peut s'écrire sous la forme :

$$(2.2) \quad \chi_u = \frac{M}{H} = \frac{\bar{m}}{H} N_A$$

où  $\bar{m}$  est le moment magnétique moyen par molécule et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Nous utiliserons la susceptibilité molaire définie par :

$$(2.3) \quad \chi = \frac{M_m}{m} \chi_u$$

où m et  $M_m$  sont respectivement la masse et la masse molaire de l'échantillon.

Bien que le système légal d'unité soit le système SI, dans le domaine du magnétisme, le système utilisé est le système cgs-emu dans lequel le champ magnétique  $\vec{H}$  est exprimé en Oersted (Oe) et le champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  en tesla (T) ou en gauss (G) avec 1 T = 1000 Oe. Dans le vide, ces deux valeurs sont liées par l'équation :

$$(2.4) \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} .$$

Dans le système cgs-emu, la perméabilité  $\mu_0$  vaut 1 et H peut donc s'exprimer soit en Oersted, soit en tesla, soit en gauss. L'unité cgs-emu de la susceptibilité magnétique molaire  $\chi_M$  est le  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et celle de l'aimantation est le  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ . M et H sont en  $\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\chi$  sans unité dans le système SI.

De manière générale, la susceptibilité magnétique correspond à la somme de deux contributions, diamagnétique et paramagnétique :

$$(2.5) \quad \chi = \chi^{dia} + \chi^{para} .$$

### 1.4.1.2 Diamagnétisme

Le diamagnétisme est une propriété commune à toutes les substances. Due aux déformations des orbitales atomiques sous l'influence d'un champ magnétique, la contribution  $\chi^{dia}$  a une valeur faible et négative. Généralement estimée par la systématique de Pascal, la susceptibilité diamagnétique est toujours de même ordre de grandeur :  $\chi^{dia} = -0.5 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  [Kahn, 1993].

### 1.4.1.3 Paramagnétisme

Pour les composés possédant un moment magnétique  $\mu$ , il existe une contribution positive  $\chi^{para}$  dépendante de la température (généralement inversement proportionnelle à la température) ; c'est le paramagnétisme.

Plaçons un échantillon composé d'un ensemble de molécules identiques portant chacune un moment magnétique  $\mu$  dans un champ magnétique. Tous ces moments vont s'aligner selon le sens du champ, ce phénomène sera limité par l'agitation thermique qui aura pour effet de les redistribuer uniformément. Dans le cas d'un champ faible, Langevin a démontré, pour le moment magnétique moyen par molécule, la relation suivante [Herpin, 1968 ; Kittel, 1998]:

$$(2.6) \quad \bar{m} = \frac{\mu^2 H}{3k_B T}$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann. Ainsi, en utilisant l'équation 2.2, nous pouvons en déduire la loi de Curie :

$$(2.7) \quad \chi = \frac{\mu^2 N_A}{3k_B T} = \frac{C}{T}.$$

La susceptibilité magnétique molaire est donc inversement proportionnelle à la température. Cette loi est vérifiée si le produit  $\chi T$  est constant, ce qui est le cas de composés constitués de sites paramagnétiques isolés (sans interaction) possédant un spin  $S$ . Ainsi, la constante de Curie  $C$  est donnée par l'expression suivante :

$$(2.8) \quad C = \frac{N_A S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T}$$

avec  $g$ , le facteur de Landé et  $\mu_B$ , le magnéton de Bohr.

Comme  $\frac{N_A \mu_B^2}{3k_B} \approx \frac{1}{8}$  et en prenant  $g = 2$  (dans le cas d'ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ), nous obtenons une

relation simple de la constante de Curie :

$$(2.9) \quad C = \frac{1}{2} S(S+1).$$

Dans le cas des polymères de coordination à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  que l'on étudiera, nous représenterons l'évolution de  $\chi T$  en fonction de la température. Ainsi, cette courbe de conversion de spin évoluera de  $\chi T = 0$  à basse température (état bas spin,  $S = 0$ ) à  $\chi_{\text{MT}} = 3$  à haute température (état haut spin,  $S = 2$ ).

Nous nous situons ici dans le cas d'interactions magnétiques faibles. Si celles-ci sont fortes, des ordres magnétiques peuvent apparaître avec des différents comportements (ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ferrimagnétiques...) [Kahn, 1993].

### 1.4.2 Mesures de susceptibilités magnétiques

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées en mode dc (direct current). Pour cela, nous avons utilisé un magnétomètre – susceptomètre à détection SQUID (Supraconducting Quantum Interference Device). Grâce à un dispositif supraconducteur, cet appareil mesure une tension électrique, aux bornes d'un solénoïde, induite par le mouvement, au sein de ce dernier, de l'échantillon aimanté.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons en poudre contenus dans des capsules (en aluminium) serties de DSC à l'aide d'un magnétomètre SQUID de Quantum Design (MPMS – XL).

Les mesures magnétiques permettent d'accéder à la taille des polymères de coordination à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Les courbes  $\chi T$  en fonction de la température révèlent une fraction résiduelle HS ( $\chi T(\text{BT}) \neq 0$ ) correspondant aux atomes de Fe situés en bout de chaînes qui sont toujours HS même à basse température. Le rapport  $\chi T(\text{BT}) / \chi T(\text{HT})$  correspond à la proportion de Fe en bout de chaînes par rapport au nombre total de Fe. On peut donc en déduire le nombre moyen d'atomes dans une chaîne et sa longueur sachant  $d_{\text{Fe-Fe}} = 3.65 \text{ \AA}$ . Cette longueur peut être aussi déterminée par diffusion dynamique de la lumière.

## 1.5 Diffusion de la lumière

### 1.5.1 Principe

La technique de diffusion dynamique de la lumière a été utilisée pour caractériser les polymères de coordination en solution.

Elle repose sur le phénomène de diffusion élastique de la lumière ou diffusion Rayleigh. En effet, lors d'une expérience de diffusion dynamique de la lumière, un faisceau laser de longueur d'onde  $\lambda$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  irradie l'échantillon qui va donc diffuser le rayonnement monochromatique incident. En raison du mouvement brownien des particules contenues dans l'échantillon, le rayonnement diffusé subit des fluctuations temporelles. L'analyse de celles-ci se faisant grâce à un détecteur et un autocorrélateur permet d'accéder aux propriétés dynamiques des particules et notamment au coefficient de diffusion.

La figure 2.1 représente de manière schématique un montage de diffusion de la lumière. Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est donné par la différence entre le vecteur d'onde du faisceau incident et de celui du faisceau collecté par le détecteur :

$$(2.10) \quad \vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f .$$

et a pour norme :

$$(2.11) \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du solvant de l'échantillon et  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident.

Les mesures sont réalisées pour différents angles  $\theta$  : 70, 80, 90, 100, 110, 120°. Pour chacun d'entre eux, on trace la fonction d'autocorrélation  $c(\tau)$  en fonction de  $t$ . Cette courbe est modélisée par une exponentielle étirée du type :

$$(2.12) \quad y = a + b(\exp(-\frac{t}{\tau})^\alpha)$$

(car nos objets ne sont pas monodisperses) avec  $\tau$ , le temps caractéristique et  $\alpha$ , le coefficient de polydispersité [Badaire, 2004]. Ainsi, nous pouvons trouver pour chacun des angles un temps caractéristique  $\tau$ . Puis, on trace alors  $1/\tau$  en fonction de  $q^2$  qui sera de la forme :

$$(2.13) \quad \frac{1}{\tau} = Dq^2$$

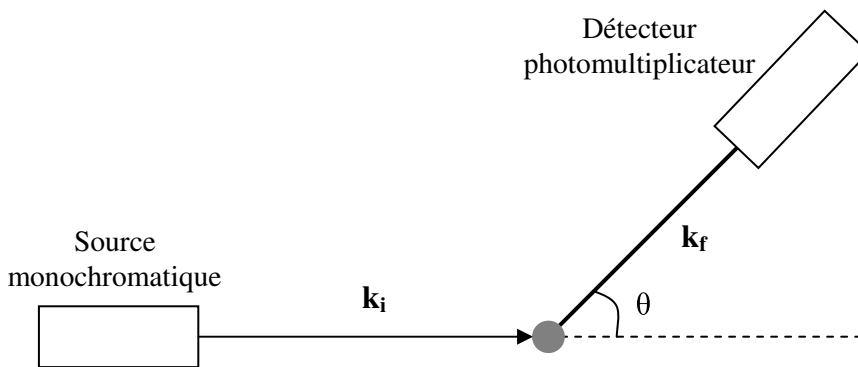
avec  $D$  le coefficient de diffusion qui est lié au diamètre moyen des objets,  $l$ , (que l'on

assimilera dans notre cas à la longueur des polymères de coordination) :

$$(2.14) \quad D = \frac{k_B T}{3\pi\eta l}$$

où  $k$  correspond à la constante de Boltzmann et  $\eta$  à la viscosité du solvant.

Les expériences sur les suspensions de polymères de coordination ont été effectuées à l'aide d'un laser Coherent Innova 90 (Kr-ion) opérant dans le rouge ( $\lambda = 647.1$  nm). Un corrélateur digital Brookhaven BI-9000 AT est utilisé pour calculer la fonction de corrélation temporelle de photons diffusés arrivant sur le détecteur.



*Figure 2-1: Représentation schématique du montage de diffusion de la lumière. La position du détecteur par rapport au faisceau incident définit un angle  $\theta$  que l'on peut faire varier.*

### 1.5.2 Préparation des échantillons

Nous avons préalablement réalisé des mesures sur les poudres dissoutes (0.5 % en masse) dans le chloroforme mais la viscosité (0.5cP) était trop faible et on retrouvait des temps caractéristiques à la limite de la détection du corrélateur soit  $2.5 \cdot 10^{-9}$  s. Nous avons donc étudié nos poudres dissoutes dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane dont la viscosité (mesurée avec un viscosimètre) est de 0.8 cP.

L'échantillon doit contenir le moins de poussière possible (ce qui pourrait fausser la mesure de la taille caractéristique des chaînes) : il faut donc laver rigoureusement les tubes mais aussi filtrer les échantillons. Nous avons d'une part filtré le mélange de solvants puis ensuite le mélange poudre + solvant avec des membranes en polytetrafluoréthylène (PTFE) 0.2 $\mu\text{m}$  (résistantes au chloroforme).



Les différentes techniques présentées en début de ce chapitre permettent de confirmer la nature du composé (coordination, formule brute, longueur de chaînes) ainsi que leur propriété de conversion de spin (dans le cas de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ). Nous allons nous intéresser, par la suite, aux techniques permettant de mettre en évidence des propriétés de cristaux liquides.

## 2 La caractérisation des mésophases

Après avoir analysé les polymères de coordination et défini leur comportement magnétique (dans le cas de composés à base de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ), nous nous sommes demandés si ces composés possédaient des propriétés de cristaux liquides thermotropes. Si cela est le cas, il convient de déterminer la nature de la mésophase.

Pour révéler l'existence d'une mésophase et l'identifier, 3 techniques complémentaires sont nécessaires : l'analyse enthalpique différentielle, la microscopie optique en lumière polarisée et la diffraction des rayons X.

### 2.1 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une technique permettant de déterminer les échanges de chaleur ayant lieu lors des transitions de phase d'un composé en fonction de la température. En effet, elle consiste à mesurer les flux de chaleur qu'il faut apporter à la cellule contenant l'échantillon afin de la maintenir à la même température que la cellule de référence.

Cette étude se fait en 2 étapes : une montée et une descente en température durant lesquelles nous observons des transitions endothermiques ( $\Delta H > 0$ ) et exothermiques ( $\Delta H < 0$ ).

Le thermogramme obtenu représente le flux de chaleur en fonction de la température et peut révéler des anomalies comme des pics qui correspondent à des transitions. La position de ces pics donne la température de la transition et le calcul de leur intégrale, la variation d'enthalpie  $\Delta H$  associée.

Les échantillons sont analysés dans des capsules serties (Perkin Elmer) à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer modèle Pyris 1 avec un contrôleur de température Perkin Elmer CCA7.

Ainsi, grâce à cette technique, nous pouvons détecter la présence d'une phase et son domaine d'existence en température mais nous n'obtenons pas assez d'informations pour l'identifier. Des observations en microscopie optique polarisée et des mesures de diffraction des rayons X sont donc nécessaires dans la gamme de température concernée.

## 2.2 Microscopie optique en lumière polarisée

### 2.2.1 Quelques définitions

#### 2.2.1.1 La polarisation de la lumière

Une onde lumineuse est une onde électromagnétique, c'est-à-dire composée d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{H}$  oscillants. Ces vecteurs perpendiculaires entre eux sont situés dans le *plan d'onde* dont la normale correspond à la direction du faisceau lumineux défini par le vecteur d'onde  $\vec{k}$  (figure 2-2).

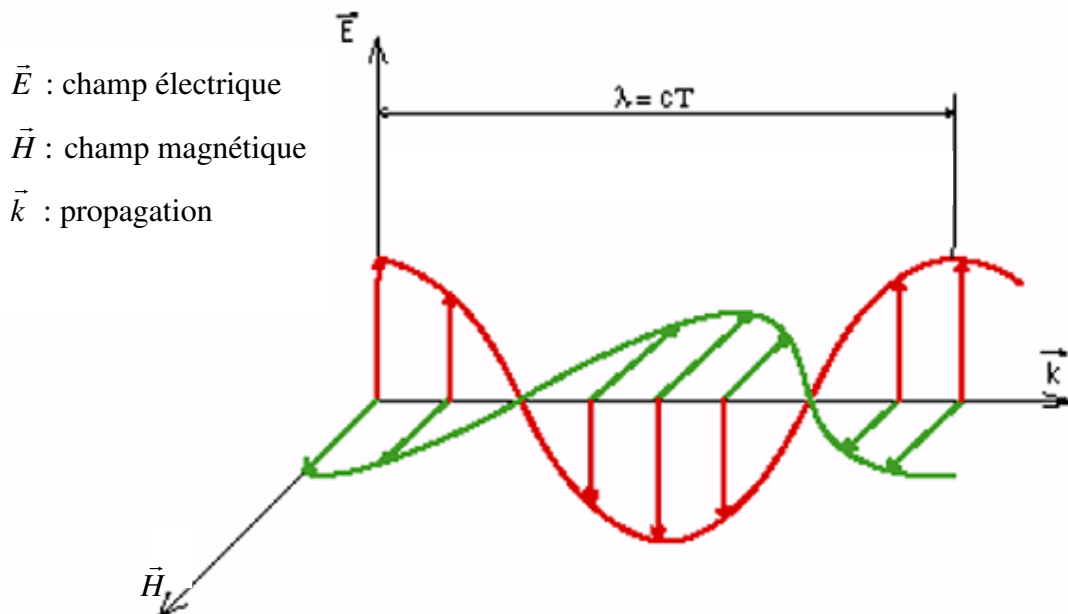


Figure 2-2: Représentation schématique d'une onde lumineuse

La lumière blanche ordinaire est polychromatique et constituée d'ondes lumineuses oscillant dans toutes les directions de l'espace, elle n'est pas *polarisée*. Si la direction de  $\vec{E}$ , que l'on appelle *vecteur lumineux*, est la même en tout point de l'espace, on dit que la lumière est polarisée *rectilignement*. Si l'extrémité du vecteur lumineux décrit une ellipse ou un cercle, il s'agit d'une polarisation *elliptique* ou *circulaire*.

Les polariseurs ont la propriété de transmettre, à partir de la lumière blanche, uniquement la radiation dont le vecteur lumineux est parallèle à l'axe optique du polariseur. Si un faisceau de lumière blanche traverse deux analyseurs dont les axes sont placés parallèlement, alors la lumière issue du premier est polarisée et se propage librement au

travers du second appelé aussi *analyseur*. Par contre, si le deuxième polariseur est placé à  $90^\circ$ , la lumière polarisée en sortie du 1<sup>er</sup> polariseur est éteinte par le second ; on dit que l'analyseur et le polariseur sont croisés (figure 2-3).

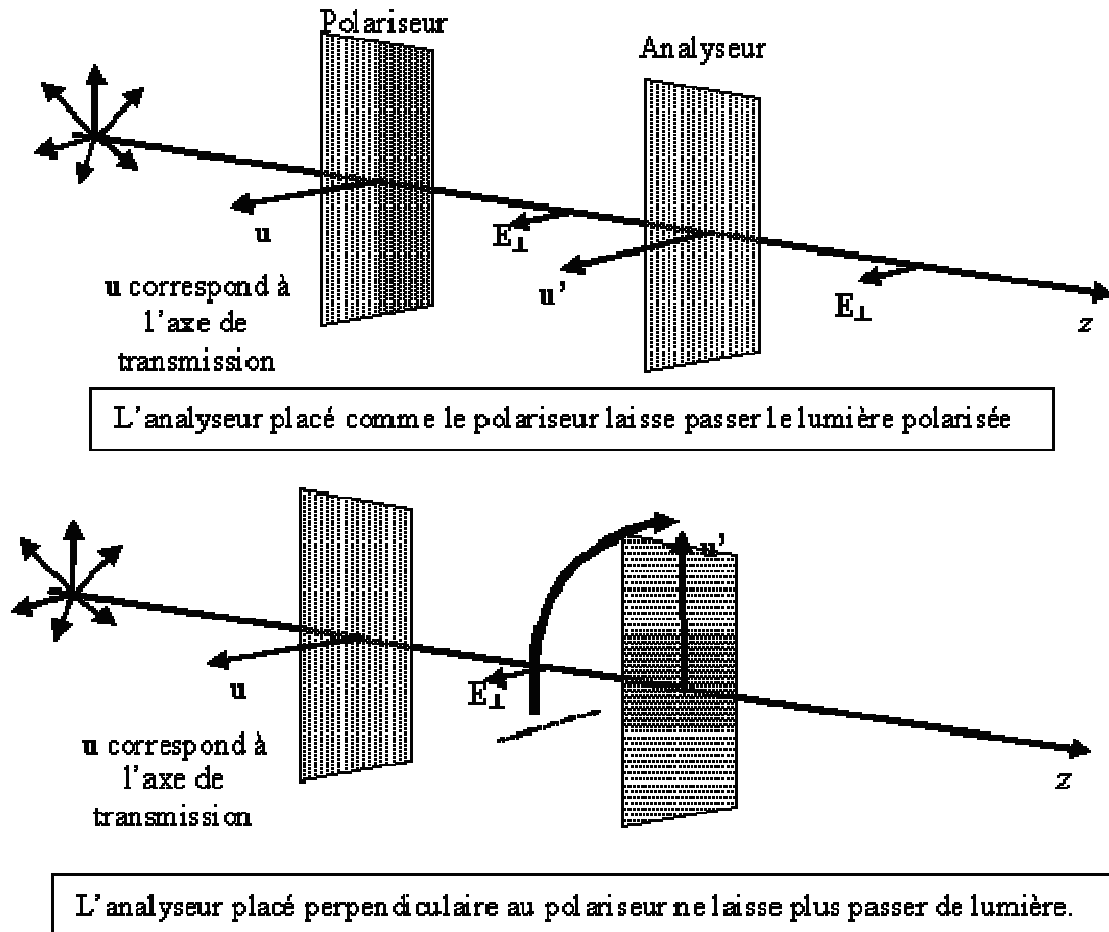


Figure 2-3: Schématisation de l'observation de la lumière blanche lorsque le polariseur et l'analyseur sont alignés et lorsqu'ils sont croisés.

### 2.2.1.2 La biréfringence

Les cristaux liquides ont la particularité, tout comme les structures cristallines, d'être biréfringents. La biréfringence est la capacité d'un composé à produire à partir d'un faisceau incident deux rayons diffractés. Ce phénomène de double réfraction s'explique par l'existence de deux indices de réfraction différents selon la polarisation de la lumière ce qui est dû à l'anisotropie du matériau.

Dans le cas d'un composé isotrope, un rayon incident ne donnera à la sortie qu'un rayon réfracté.

### 2.2.2 Principe d'un microscope optique à lumière polarisée

Un microscope optique à lumière polarisée est constitué d'une source lumineuse et d'un système optique permettant l'observation de l'échantillon qui est placé entre 2 polariseurs croisés à 90°. Ainsi, la lumière incidente polarisée linéairement (grâce au polariseur) frappe l'échantillon. Il en résulte à la sortie de celui-ci, une lumière polarisée elliptiquement dans le cas d'un échantillon biréfringent. Lorsque cette lumière parvient à l'analyseur, une seule composante du vecteur (parallèle à l'axe de l'analyseur) sera transmise. On observe donc des régions éclairées. On parle de *texture* dans le cas de mésophases qui n'existent que dans certains domaines de températures.

L'échantillon solide est placé entre lame et lamelle sur une platine chauffante Mettler FP 52 dont la température est contrôlée par un processeur FP 90 puis observé à l'aide d'un microscope polarisant Diavert. Un traitement particulier de la surface de verre (à base de polyimide brossé) peut obliger les molécules à s'orienter vis-à-vis du substrat.

Cette technique peut permettre de caractériser certaines mésophases mais des mesures de diffraction de RX sont indispensables pour confirmer la nature de la mésophase.

## 2.3 La diffraction des rayons X

Cette technique de caractérisation permet la plupart du temps de définir la structure des mésophases.

Les diffractogrammes des rayons X peuvent contenir de nombreuses informations selon la région de Bragg étudiée : soit aux petits angles ( $\theta < 2^\circ$ ), soit aux grands angles ( $5^\circ < 2\theta < 30^\circ$ ).

Dans la région des petits angles, la position des pics nous informe sur l'arrangement macroscopique (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms) des objets constituant la mésophase. Ainsi, nous pouvons, par exemple, déterminer la distance séparant les couches dans le cas d'une phase smectique ou la distance intercolonnaire dans le cas d'une phase colonnaire hexagonale. Ces distances périodiques  $d$  sont calculables en appliquant la loi de Bragg :

$$(2.15) \quad 2d \sin \theta = \lambda$$

où  $\lambda$  ( $= 1.5418 \text{ \AA}$ ) correspond à la longueur d'onde de la raie  $k \alpha$  du cuivre.

Dans notre cas, nous représenterons le diffractogramme en fonction du nombre d'onde  $q$  :

$$(2.16) \quad q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

Dans la région des grands angles, la position des pics nous renseigne de manière plus précise sur l'arrangement des molécules à courte distance (quelques Å). Ainsi, nous pouvons définir l'organisation des molécules au sein des couches pour une phase lamellaire ou des colonnes pour une phase colonnaire. Nous pouvons de même définir une distance intermoléculaire.

Cette technique est incontournable pour accéder à la nature des mésophases ainsi qu'aux informations précises concernant l'arrangement à l'échelle macroscopique et à l'échelle des objets ou molécules.

Durant cette thèse, les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées à une température choisie (correspondant au domaine d'existence de la mésophase) :

- dans le cas des grands angles, à l'aide d'un appareil de type Philips X'Pert MPD à géométrie Bragg-Brentano  $\theta - \theta$  équipé d'un monochromateur arrière et une anticathode de cuivre équipé d'un four Anton Paar HTK16 à l'ICMCB
- grâce à un montage « maison » au CRPP dans le cas des petits angles [Nguyen, 1992].

Ces polymères de coordination peuvent aussi détenir la propriété de gélifier dans certains solvants. Différentes techniques seront utilisées afin de caractériser les gels obtenus.

### 3 Caractérisations des gels

Afin de définir les propriétés structurales de gels à base de  $[M^{II}(C_nH_{2n+1}trz)_3]A_2$ , nous allons réaliser des observations de microscopie et des mesures rhéologiques.

#### 3.1 Microscopie

Afin d'observer la structure des gels, deux types de microscopie ont été utilisées la microscopie AFM et la microscopie MEB.

##### 3.1.1 AFM

Afin de caractériser la mésostructure des gels, nous avons employé une technique de microscopie à champ proche, la microscopie à force atomique (AFM, « Atomic Force Microscopy »).

###### 3.1.1.1 Introduction

L'AFM doit son invention à G. Binnig et coll. [Binnig, 1986] en 1986. Cette technique est une application directe du concept de microscopie à effet tunnel (STM, « Scanning Tunneling Microscopy ») qu'ils ont développé 4 ans plus tôt [Binnig, 1982] et pour lequel ils ont obtenu le Prix Nobel de Physique en 1986. Contrairement à la STM qui se limite à l'étude de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, l'AFM offre la possibilité d'obtenir la topographie d'un échantillon conducteur ou non, solide ou liquide, aussi bien à l'air que sous atmosphère contrôlée.

###### 3.1.1.2 Rappel sur les forces interatomiques

Le microscope à force atomique utilise les forces d'interactions entre une pointe et la surface de l'échantillon à très courte distance afin de caractériser cette surface [Aigouy, 2006].

Pour expliquer les forces qui sont en jeu, prenons le cas simple de deux atomes séparés d'une distance  $d$ . Leur potentiel d'interaction est donné par la formule de Lennard-Jones (cf. figure 2-4) :

$$(2.17) \quad V(d) = \left( \frac{\alpha}{d^{12}} - \frac{\beta}{d^6} \right).$$

A courte distance ( $d < d_0$ ), les forces répulsives prédominantes s'exercent pour empêcher la compression des nuages électroniques ( $V(d) = \alpha/d^{12}$ ). Pour de plus grandes distances ( $d > d_0$ ), les interactions attractives de type Van Der Waals deviennent prépondérantes ( $V(d) = -\beta/d^6$ ).

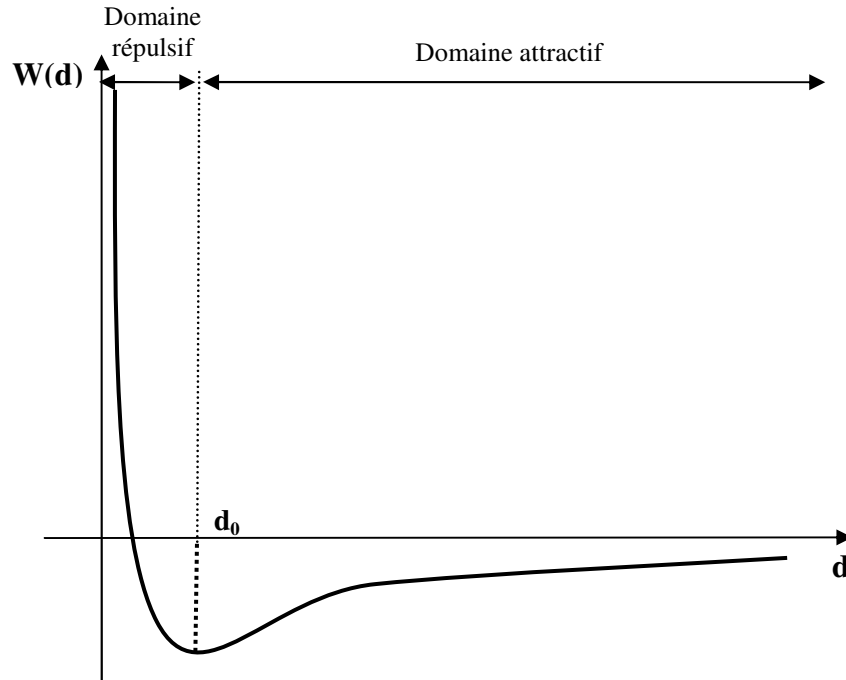


Figure 2-4: Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux atomes séparés d'une distance  $d$

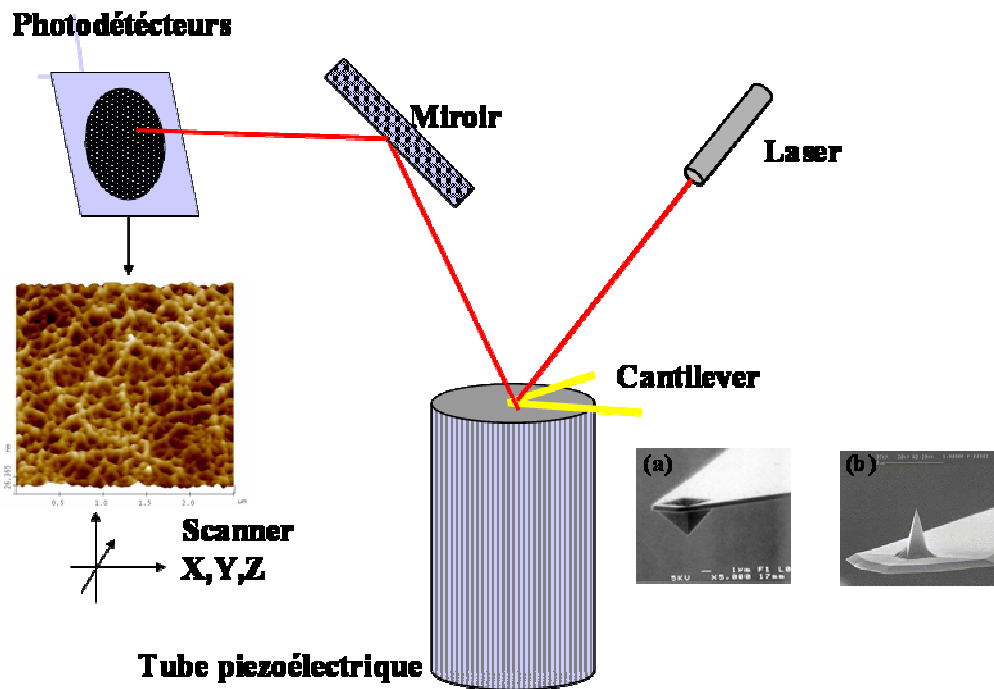
### 3.1.1.3 Principe général d'un microscope à force atomique

La sonde est composée d'une pointe très fine (de quelques nm) montée à l'extrémité d'un ressort lame ou microlevier (appelé plus communément *cantilever*). Elle est mise en « interaction » avec la surface de l'échantillon qui est positionné sur un dispositif piézoélectrique qui permet un déplacement selon les 3 directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Durant la mesure, la pointe va balayer ligne par ligne (latéralement) la surface de l'échantillon afin de reconstituer l'image topographique de celle-ci. Au cours du balayage, les aspérités de la surface et donc les forces d'interactions varient, ce qui entraîne la déflexion du cantilever. Ce mouvement est détecté par l'intermédiaire d'une diode laser focalisée au dessus de la pointe. Réfléchi par l'extrémité du micro-levier puis par un miroir, le faisceau lumineux parvient à un photodétecteur (figure 2-5).

L'AFM peut s'utiliser selon plusieurs modes d'imagerie dont le mode *contact*, le



mode *oscillant* et le mode *tapping*.



**Figure 2-5:** Schéma du principe d'un microscope à force atomique. L'allure générale des sondes est représentée à droite : (a) sonde AFM en nitrure de silicium et (b) sonde AFM en silicium dopée n (renversée).

### A. Le mode contact

En mode contact (qui a été développé en premier), la pointe est mise en contact avec la surface à topographier et sonde les forces répulsives pointe-surface. L'utilisation de l'AFM dans ce mode est simple et rapide mais la pointe peut déformer ou détériorer l'échantillon et donc perturber la qualité de l'image.

### B. Le mode oscillation

Le mode oscillant consiste à déplacer la pointe au dessus de la surface sans qu'elle ne la touche (typiquement à une distance de 5 à 200 nm) et à la faire osciller à sa fréquence de résonance (entre 10 et 500 kHz) avec une faible amplitude (quelques dizaines d'angströms). Les interactions pointe-surface sont dans ce cas, attractives. De par le gradient de ces forces, la fréquence de résonance du microlevier peut être décalée. Ainsi lorsque le cantilever s'approchera de la surface avec une fréquence d'excitation donnée, l'amplitude de cette vibration sera modifiée. Limitant les perturbations de la surface, ce mode peut être utilisé sur des échantillons fragiles. Cependant, il comporte des limites dues aux forces de faible portée.

### C. *Le mode “ tapping ”*

Le mode tapping ou contact intermittent est un mode particulier d'AFM résonant. La sonde oscille mais avec une amplitude plus grande. La pointe est donc amenée périodiquement en contact avec la surface pendant une très courte durée. Les informations obtenues en mode tapping sont uniquement topographiques. Ainsi, en réduisant les forces exercées sur l'échantillon et le temps de contact surface-pointe, ce mode permet d'obtenir des images topographiques de bonne résolution même d'échantillons « mous ». L'AFM en mode « tapping » permet une meilleure résolution qu'en oscillation.

#### **3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction électron – matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, ce qui génère des électrons secondaires, qui sont accélérés vers des détecteurs d'électrons qui amplifient le signal. À chaque point d'impact correspond, un signal électrique dont l'intensité dépend de la nature de l'échantillon en ce point. Ainsi, il est possible en balayant la surface de l'échantillon grâce au faisceau d'électrons d'obtenir une topographie de la zone balayée.

Les supports MEB sont des plots d'aluminium (12 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur) avec une surface polie miroir (le polissage a été fait de manière progressive jusqu'à obtenir une surface miroir afin de ne pas perturber et fausser l'observation de la surface de l'échantillon). Nous avons déposé une goutte de notre échantillon sur cette surface puis nous l'avons observé grâce à un microscope électronique à balayage de type JEOL 840 A.

Après avoir vu comment observer la structure des gels, nous allons nous intéresser aux méthodes permettant de sonder les propriétés mécaniques de ces systèmes.

## 3.2 Rhéologie

La rhéologie, terme inventé par E. C. Bingham en 1928, est définie par « l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière » [Oswald, 2005]. Elle permet de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux en étudiant leurs comportements lorsqu'ils sont soumis à des contraintes extérieures.

### 3.2.1 Quelques définitions

Prenons le cas simple d'une expérience de rhéologie : le fluide est confiné entre deux plans parallèles de surface  $S$ , séparés d'une distance  $e$ . Une force tangentielle constante  $\vec{F}$  est exercée sur l'un des plans (figure 2-6). Le déplacement  $\delta$  et la vitesse de déplacement  $V$  de la plaque mobile sont alors mesurés. De ces valeurs, sont déduits la déformation  $\gamma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  par les relations suivantes :

$$(2.18) \quad \gamma = \frac{\delta}{e} \text{ (sans unité),}$$

$$(2.19) \quad \dot{\gamma} = \frac{V}{e} = \frac{d\gamma}{dt} \text{ (en s}^{-1}\text{).}$$

La contrainte,  $\sigma$  est alors définie comme la valeur de la force exercée par unité de surface :

$$(2.20) \quad \sigma = \frac{dF}{dS} \text{ (en Pa).}$$

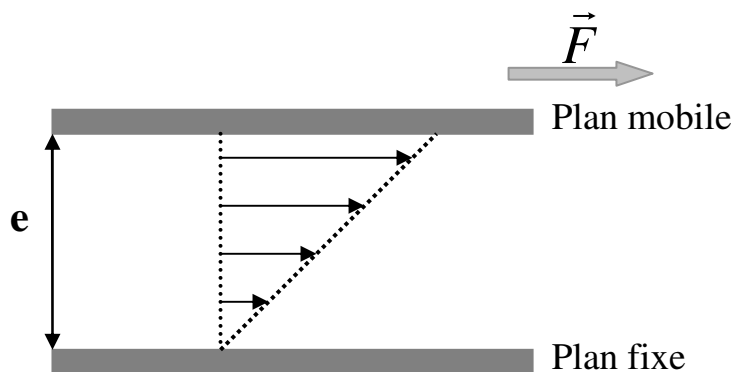


Figure 2-6: Représentation schématique d'une expérience de rhéologie entre deux plans parallèles

Pour les cas limites du solide et du liquide, on observe les comportements caractéristiques suivants [Oswald, 2005].

Si une contrainte est appliquée sur un *solide élastique*, celui-ci se déformera avec une déformation  $\gamma$  proportionnelle à la contrainte exercée. La déformation s'annule lorsqu'on cesse la contrainte. Ce comportement est défini par la loi de Hooke (1678) :

$$(2.21) \quad \sigma = G_0 \cdot \gamma ,$$

où  $G_0$  correspond à l'élasticité et s'exprime en Pascal.

Le *comportement liquide* décrit par Newton en 1687 se caractérise par le fait que lorsque le liquide est soumis à une contrainte, la vitesse  $\dot{\gamma}$  avec laquelle le système se déforme, est proportionnelle à cette contrainte. On définit alors la viscosité du fluide qui s'exprime en Pascal.seconde (Pa.s) :

$$(2.22) \quad \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} .$$

À titre d'exemple, la viscosité de l'eau est de  $10^{-3}$  Pa.s, celle du miel est de 10 Pa.s et celle du bitume est  $10^8$  Pa.s.

On peut réaliser deux types d'expériences :

- dans le domaine des petites déformations où la réponse du matériau, dont la structure n'est pas modifiée, est linéaire ; c'est la *rhéologie linéaire*.
- dans le domaine des grandes déformations, où la structure du matériau évolue ; c'est la *rhéologie non linéaire*.

### 3.2.2 Rhéologie linéaire

#### 3.2.2.1 Définitions

La rhéologie linéaire repose sur des mesures en oscillation où l'on impose une déformation suffisamment faible pour que la structure du matériau ne soit pas modifiée. Dans ce cas-là, la réponse du matériau est linéaire. Les expériences de rhéologie linéaire permettent de déterminer les propriétés viscoélastiques du matériau au « repos ».

Lors d'une telle expérience, une déformation sinusoïdale d'amplitude  $\gamma_0$  et de fréquence  $\omega$  est imposée :

$$(2.23) \quad \gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t .$$

On mesure alors la réponse du matériau, c'est-à-dire la contrainte avec une amplitude  $\sigma_0$  proportionnelle à  $\gamma_0$  et un déphasage  $\delta$  :

$$(2.24) \quad \sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) .$$

La réponse en contrainte peut également s'écrire comme une somme d'un terme en phase et d'un autre en quadrature de phase :

$$(2.25) \quad \sigma(t) = \sigma_0 (\cos \delta \cos \omega t - \sin \delta \sin \omega t) .$$

Ainsi, on définit le module élastique et le module visqueux (ou de perte),  $G'$  et  $G''$  respectivement, pouvant dépendre de la fréquence  $\omega$  des oscillations :

$$(2.26) \quad G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta(\omega)$$

$$(2.27) \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta(\omega).$$

On remarquera que la tangente du déphasage  $\delta$  est donnée par le rapport des modules :

$$(2.28) \quad \tan \delta = \frac{G''}{G'}.$$

La réponse de l'échantillon peut alors s'écrire :

$$(2.29) \quad \sigma(t) = \sigma_0 (G' \cos \omega t + G'' \sin \omega t).$$

Pour les cas limites, nous pouvons alors déterminer les valeurs des modules élastiques et visqueux.

- La contrainte exercée sur le *solide élastique* est proportionnelle à la déformation ( $\sigma = G_0 \cdot \gamma$ ) et donc en phase avec la déformation sinusoïdale appliquée et alors  $G'(\omega) = G_0$  et  $G''(\omega) = 0$ .
- L'équation rhéologique du *liquide visqueux* est  $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$ . Ainsi, la contrainte est en quadrature de phase avec la déformation sinusoïdale imposée et par conséquent  $G'(\omega) = 0$  et  $G''(\omega) = \eta\omega$ .

Un matériau ayant un comportement rhéologique intermédiaire est dit viscoélastique. Il aura plutôt un comportement proche du solide élastique si  $G' \gg G''$  ou plutôt du liquide visqueux si  $G'' \gg G'$ .

### 3.2.2.2 Un modèle viscoélastique : le fluide de Maxwell

La modélisation des comportements des fluides viscoélastiques repose sur l'analogie mécanique. En effet, la description macroscopique de ces systèmes se fait en assemblant en série ou en parallèle deux éléments fondamentaux : le ressort (le solide élastique) et l'amortisseur (le liquide visqueux) [Couarraze, 2003]. Les modèles viscoélastiques élémentaires sont le solide de Kelvin-Voigt et le fluide de Maxwell auquel nous nous intéresserons.

Le fluide de Maxwell est représenté par une association en série d'un ressort de raideur  $G_0$  et d'un amortisseur de coefficient de viscosité  $\eta$  avec comme équations rhéologiques respectives :  $\sigma_R = G_0 \gamma_R$  et  $\sigma_A = \eta \dot{\gamma}_A$  (figure 2-7).

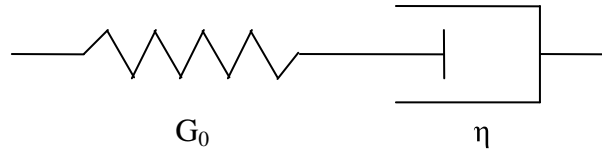


Figure 2-7: Représentation schématique d'un liquide de Maxwell

D'après les lois d'associations, la déformation totale appliquée est égale à la somme des déformations subies par chaque élément ( $\gamma = \gamma_R + \gamma_A$ ) alors que la contrainte est la même pour tous ( $\sigma = \sigma_A = \sigma_B$ ). L'équation rhéologique de ce système est donc :

$$(2.30) \quad \gamma(t) = \frac{\sigma(t)}{G_0} + \frac{1}{\eta} \int_0^t \sigma(t) dt .$$

Si nous remplaçons la déformation et la contrainte grâce aux équations 2-23 et 2-24, nous obtenons :

$$(2.31) \quad \gamma_0 \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{G_0} \cos(\omega t + \delta) + \frac{\sigma_0}{\eta} \frac{\sin(\omega t + \delta)}{\omega}$$

En utilisant les formules d'addition trigonométrique, nous obtenons :

$$(2.32) \quad \gamma_0 \cos \omega t = \frac{\sigma_0}{G_0} (\cos \omega t \cos \delta - \sin \omega t \sin \delta) + \frac{\sigma_0}{\eta \omega} (\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta)$$

Par identification, nous parvenons au système d'équations :

$$(2.33) \quad \begin{cases} \gamma_0 = \frac{\sigma_0}{G_0} \cos \delta(\omega) + \frac{\sigma_0}{\eta \omega} \sin \delta(\omega) \\ 0 = -\frac{\sigma_0}{G_0} \sin \delta(\omega) + \frac{\sigma_0}{\eta \omega} \cos \delta(\omega) \end{cases}$$

Nous recherchons  $G'$  et  $G''$  définis par les équations 2-26 et 2-27. En résolvant ce système et

en posant  $\tau = \frac{\eta}{G_0}$  (qui correspond au temps de relaxation caractéristique de ce système), nous

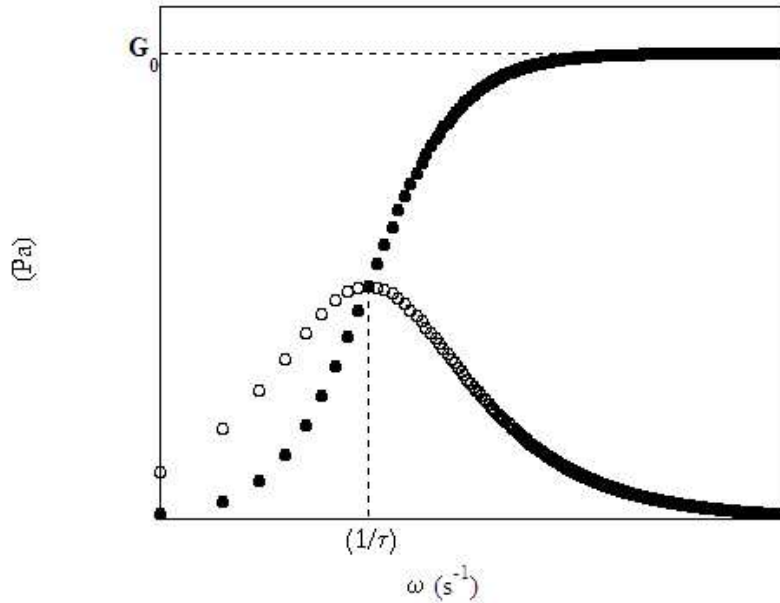
obtenons :

$$(2.34) \quad G' = \frac{G_0 (\omega \tau)^2}{1 + (\omega \tau)^2}$$

$$(2.35) \quad G'' = \frac{G_0 (\omega \tau)}{1 + (\omega \tau)^2}$$

Un tel système défini par un unique temps de relaxation  $\tau$  se comporte comme un liquide visqueux aux basses fréquences (aux temps longs,  $\omega \tau \ll 1$ ) :  $G''$  domine par rapport à

$G'$  et comme un solide élastique aux hautes fréquences (aux temps courts,  $\omega\tau \gg 1$ ) :  $G'$  tend vers  $G_0$  alors que  $G''$  tend vers 0 (figure 2-8).



*Figure 2-8: Evolution des modules élastique  $G'$  (symboles pleins) et visqueux  $G''$  (symboles vides) en fonction de la fréquence  $\omega$  pour le modèle de Maxwell (échelle logarithmique en abscisse)*

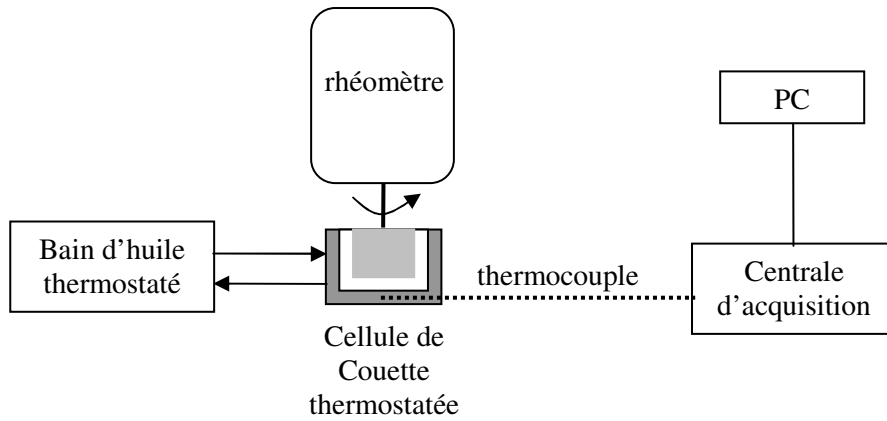
On notera que les polymères téléchéliques [Winnick, 1997] et les micelles géantes [Berret, 1993] peuvent être décrits par ce modèle.

### 3.2.3 Rhéologie en température

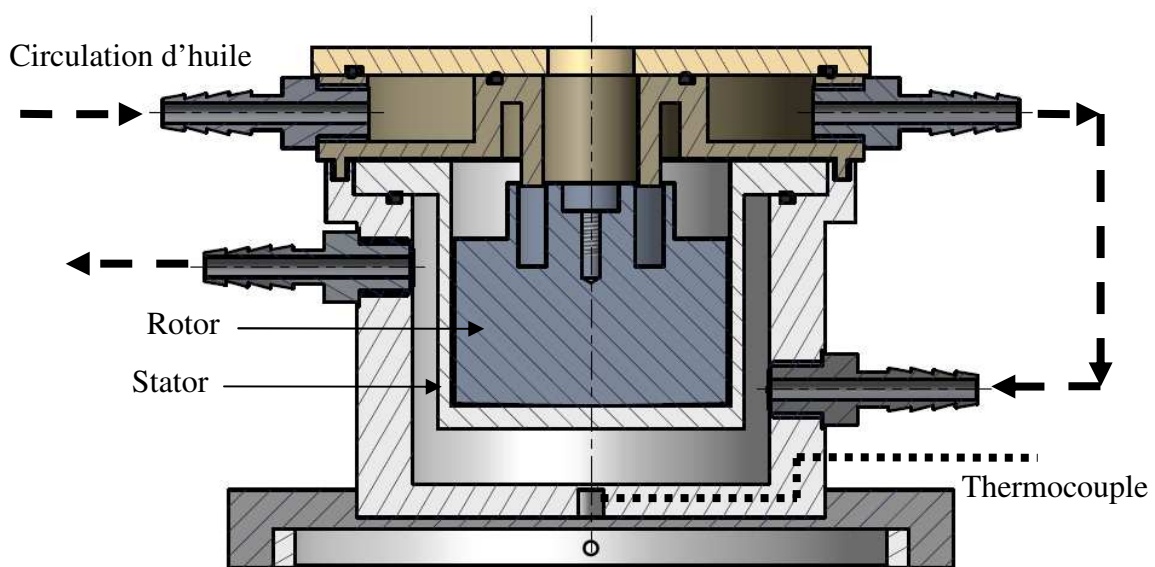
Grâce à une cellule de Couette thermostatée que j'ai élaborée au laboratoire durant cette thèse, nous avons effectué des mesures en oscillation en fonction de la température afin de déterminer le point gel, c'est-à-dire la valeur de la température pour laquelle  $G' = G''$ .

#### 3.2.3.1 Montage expérimental

Le rhéomètre impose un couple de forces et une vitesse de rotation à une cellule de Couette thermostatée grâce à une circulation d'huile et mesure les caractéristiques rhéologiques alors que le thermocouple placé à l'intérieur de la cellule mesure la température intérieure de la cellule. Les données sont enregistrées sur un ordinateur (figure 2-9 et 2-10).



*Figure 2-9: Montage pour les mesures rhéologiques en fonction de la température. Le thermocouple de type J (fer/cuivre-nickel) de précision  $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$  est relié à une centrale d'acquisition Agilent 34970 dotée d'une carte 34901. La cellule de Couette est entourée de mousse isolante afin d'éviter les pertes de chaleur.*



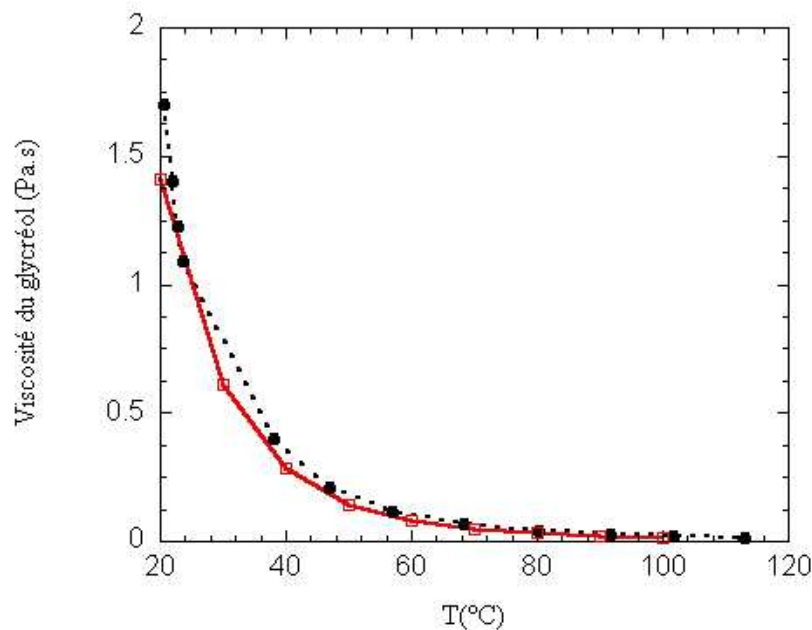
*Figure 2-10: Représentation de la cellule de Couette thermostatée. Les surfaces du rotor, stator et du couvercle (qui sont en contact avec l'échantillon) ont été préalablement traitées par anodisation (Au4G-2017A) afin qu'elles résistent au chloroforme. Le stator et le couvercle anti-évaporation sont reliés en série avec le bain d'huile thermostaté. Afin d'assurer l'étanchéité du système, on ajoute dans l'encoche entre le stator et le couvercle un joint silicone et une huile silicone fluorée (Dow Corning 705).*



### 3.2.3.2 Calibration

#### A. *Corrélation des températures échantillon-thermocouple*

Le thermocouple ne mesure pas directement la température de l'échantillon. Afin de déterminer la correspondance entre la température du thermocouple  $T_t$  et celle de l'échantillon  $T_e$ , nous avons mesuré la viscosité du glycérol en fonction de  $T_t$  dans la cellule de Couette thermostatée. Pour cela, nous avons réalisé une expérience simple de rhéologie : un taux de cisaillement de  $1 \text{ s}^{-1}$  est imposé et la viscosité mesurée pour chaque palier de température (on attend 30 minutes afin que la température de l'échantillon soit homogène). Le gap  $g$  est pris à  $270 \text{ }\mu\text{m}$ . Connaissant la viscosité du glycérol en fonction de la température, nous avons pu corréler la température  $T_t$  avec  $T_e$  (figure 2-11) et tracer l'abaque représenté par la figure 2-12. A partir de la température mesurée par le thermocouple, nous avons pu alors déterminer la température de l'échantillon.



*Figure 2-11: Viscosité du glycérol : en noir, celle mesurée en fonction de la température du thermocouple et en rouge celle donnée par les tables*

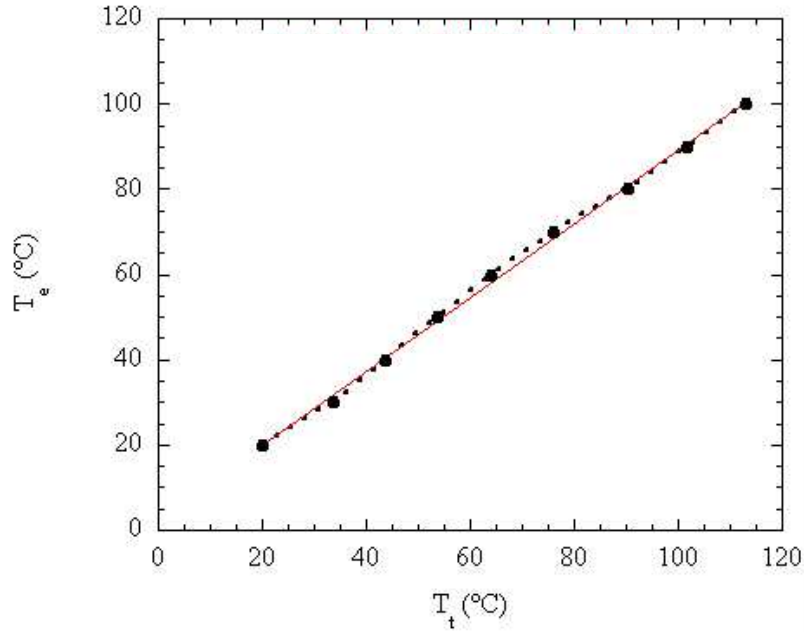


Figure 2-12: Correspondance entre la température de l'échantillon et celle mesurée par le thermocouple. L'équation de la droite de calibration est  $T_e = 2.70 + 0.87T_t$ .

### B. Dilatation de la cellule

De par la dilatation thermique, les dimensions de la cellule de Couette varient en fonction de la température.

Le rotor et le stator ont été préalablement mesurés à température ambiante puis après avoir été placés dans une étuve à 100 °C (tableau 2-1). La dilatation latérale étant inférieure à 2% est négligeable.

<b>T</b>	<b>R<sub>1</sub>(mm)</b>	<b>R<sub>2</sub>(mm)</b>	<b>e = R<sub>1</sub>-R<sub>2</sub> (mm)</b>
20°C	24.505	24.975	0.47
100°C	24.525	25.000	0.475

Tableau 2-1: Mesures des dimensions latérales de la cellule de Couette pour différentes températures

Pour estimer la dilatation longitudinale, c'est-à-dire la variation de la hauteur H de la cellule en fonction de la température, nous avons utilisé le rhéomètre. A 27°C, nous avons “fait le zéro” : le rotor est descendu jusqu’au contact avec le stator et cette position a été prise comme référence ( $z = 0$ ). Le rotor a été ensuite remonté à  $z = 500 \mu\text{m}$ . La cellule a été chauffée à l’aide du bain d’huile réglé à 130°C. Après une attente de 30 min (afin de stabiliser la température de la cellule  $T = 113^\circ\text{C}$ ), le rotor a été lentement descendu jusqu’au contact à

la position  $z = 182 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à un coefficient de dilatation de  $2.02 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ .

Pour nos expériences, nous avons choisi de travailler avec un gap  $g = 270 \mu\text{m}$  afin d'éviter le contact et donc le frottement des parties inférieures du rotor et du stator.

### 3.2.4 Rhéologie non linéaire

#### 3.2.4.1 Principe

Dans les expériences de rhéologie non linéaire, l'échantillon subit une déformation statique plus importante et sa structure peut être modifiée. Dans ce type d'étude, on détermine la relation entre la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , on réalise donc une courbe d'écoulement (ou rhéogramme)  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ , si possible lorsque l'échantillon a atteint un état stationnaire.

#### 3.2.4.2 Différents types d'écoulement

Le fluide *newtonien* possède une viscosité constante  $\eta$  quelle que soit la contrainte  $\sigma$  ou le taux de cisaillement appliqué  $\dot{\gamma}$ . Son rhéogramme est une droite de pente  $\eta$ . Dans le cas contraire, le système est qualifié de *non newtonien*.

Lorsqu'une solution de polymères est cisailée, les molécules de polymères s'alignent selon le vecteur vitesse sous l'action du cisaillement. Ainsi, la viscosité de la solution diminue. Plus la solution sera cisailée, plus la viscosité va décroître ; ce type de comportement est qualifié de *rhéofluidifiant*. Dans le cas où la viscosité augmente avec le taux de cisaillement, le système est dit *rhéoépaississant*. Les équations rhéologiques de ces systèmes sont définies par une loi de puissance avec un coefficient,  $n$ , de rhéofluidification ( $n < 1$ ) ou de rhéoépaississement ( $n > 1$ ) :

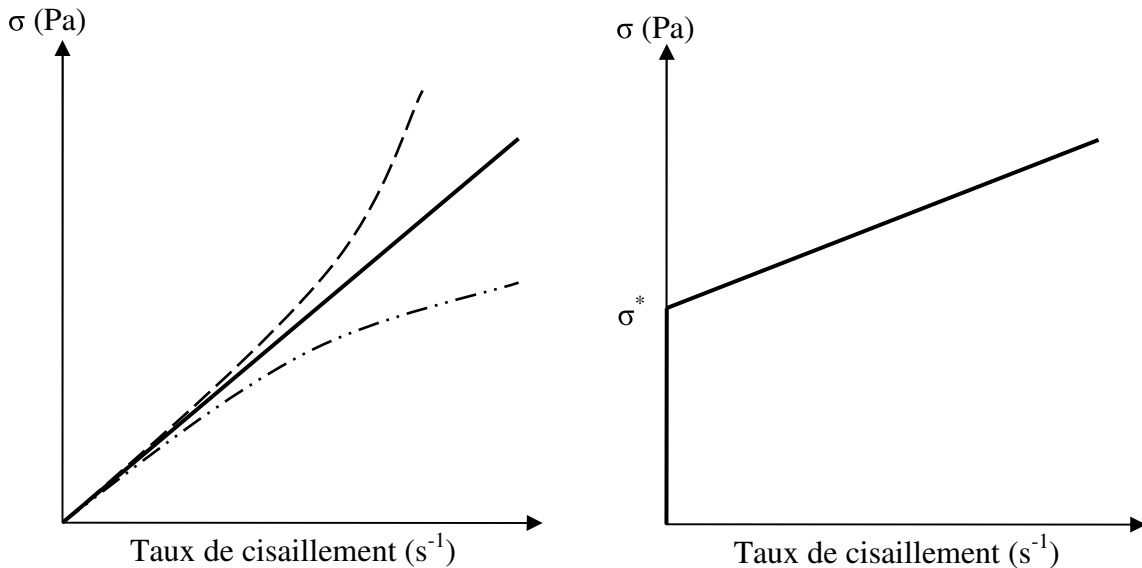
$$(2.36) \quad \sigma = A\dot{\gamma}^n .$$

Un fluide à *seuil* ne s'écoule qu'à partir d'une certaine contrainte,  $\sigma_0$ . Pour des valeurs en contrainte inférieure à  $\sigma^*$ , il se comporte comme un solide élastique. L'équation rhéologique correspondante est :

$$(2.37) \quad \begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{pour } \sigma \leq \sigma^* \\ \sigma = \sigma^* + B\dot{\gamma}^n & \text{pour } \sigma \geq \sigma^* \end{cases}$$

Si  $n = 1$ , cette équation est celle du *fluide de Bingham*. Le cas où  $n < 1$  décrit les matériaux rhéofluidifiants à seuil comme les mousses et les émulsions concentrées.

La figure 2-13 représente les courbes d'écoulements pour ces différents types de comportements.



*Figure 2-13: Rhéogrammes caractéristiques. A gauche : comportement newtonien (trait plein), rhéofluidifiant (pointillés trait-points) et rhéoépaississant (pointillé simple). A droite: le fluide à seuil.*

### 3.2.5 Méthode de mesures : les différentes géométries

Pour les mesures rhéologiques, nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée de marque TA Instruments type AR 1000 et type AR 2000 (pour la vélocimétrie ultrasonore). En fonction de la variable imposée, le rhéomètre impose le couple  $\Gamma$  et mesure la vitesse de rotation du mobile  $\Omega$  adaptée. L'échantillon est confiné dans une cellule de mesure, que l'on appelle aussi géométrie. Il en existe trois types : le plan-plan, le cône-plan et la cellule de Couette. Ces différentes géométries sont constituées d'une partie fixée sur l'axe de rotation, le *rotor* et d'une seconde partie immobile, le *stator*. Le moteur permet d'imposer sur l'axe soit un couple soit une vitesse de rotation. Deux modes opératoires peuvent être réalisés :

- La vitesse de rotation est imposée à l'axe, le cisaillement est donc constant au sein de l'échantillon. Le rhéomètre mesure le couple appliqué sur l'axe afin de définir la contrainte de cisaillement.
- Un couple constant de force est appliqué sur l'axe et donc une contrainte fixe sur l'échantillon. La vitesse de rotation de l'axe est mesurée pour déterminer le cisaillement.

La déduction des mesures globales de la contrainte et du cisaillement à partir de la

vitesse de rotation et du couple de force exercé sur l'axe n'est pas directe et nécessite de nombreuses hypothèses. De façon générale, le glissement à la paroi est négligé, l'écoulement est supposé stationnaire. Pour un fluide newtonien, il est ainsi possible de calculer le champ de vitesse à l'intérieur de la géométrie étudiée et d'en déduire à partir des mesures globales, une mesure de la viscosité. Ces formules dépendent de la géométrie utilisée.

Nous allons les décrire pour la géométrie cône-plan et celle de Couette que nous avons utilisées respectivement pour les mesures de rhéologie classique et pour les mesures de vélocimétrie ultrasonore.

On définit la *viscosité dynamique* d'un fluide comme le rapport de  $\langle \sigma \rangle$  sur  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ . Celle-ci correspond exactement à la viscosité d'un fluide newtonien. Dans le cas d'un fluide complexe, on parle de viscosité équivalente, c'est-à-dire la viscosité qu'aurait un fluide newtonien avec les mêmes conditions (la même vitesse de rotation et le même couple de force).

### 3.2.5.1 Géométrie cône-plan

L'échantillon est placé entre un disque de rayon  $R$ , fixe et un cône tronqué (dont le sommet fictif serait en contact avec le plan). Celui-ci est fixé à l'axe de rotation du rhéomètre (perpendiculaire au plan du disque) (figure 2-14). Le cisaillement est généré par la rotation du cône à la vitesse angulaire  $\Omega$ . La vitesse d'un point du cône à une distance  $r$  du centre est égale à  $r\Omega$ . Comme l'angle  $\alpha$  est suffisamment faible (de l'ordre de quelques degrés), la variation de la vitesse entre le cône et le plan peut être considérée comme linéaire. Le cisaillement est donc constant dans l'échantillon et proportionnel à la vitesse  $\Omega$  :

$$(2.38) \quad \dot{\gamma} = \frac{V}{e} = \frac{r\Omega}{r \tan \alpha} = \frac{\Omega}{\tan \Psi}.$$

La contrainte tangentielle est également homogène au sein de l'échantillon et proportionnelle au couple de force imposé par le rhéomètre :

$$(2.39) \quad \sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi.R^3}.$$

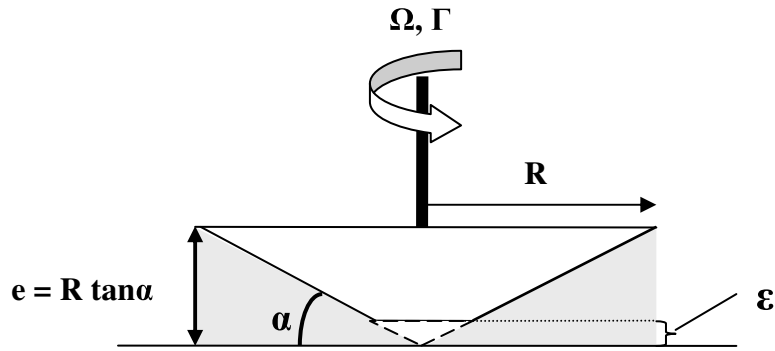


Figure 2-14: Schéma de la cellule cône-plan de rayon  $R$  et d'angle  $\alpha$  avec une troncature  $\varepsilon$

Nous avons utilisé un cône-plan en aluminium ( $R = 20\text{mm}$  et  $\alpha = 2.0^\circ$ ) avec une troncature  $\varepsilon = 56 \mu\text{m}$  et strié afin de limiter les phénomènes de glissement aux parois.

### 3.2.5.2 Cellule de Couette

La cellule de Couette représentée dans la figure 2-15 est constituée de deux cylindres coaxiaux : le cylindre intérieur mobile (de rayon  $R_1$ ) fixé à l'axe du rhéomètre ou rotor et le cylindre extérieur fixe ou stator (de rayon  $R_2$ ) qui ont une hauteur  $H$ . L'espace entre ces deux cylindres (de taille  $e = R_2 - R_1$ ) où est confiné l'échantillon est appelé entrefer [Couarraze, 2003].

Si un couple de forces est appliqué sur l'axe de rotation, la contrainte exercée sur le rotor de surface latérale  $R_1$  est :

$$(2.40) \quad \sigma_1 = \frac{\Gamma}{S_1} = \frac{\Gamma}{2\pi R_1^2 H}.$$

Le champ de contrainte dans l'échantillon peut être déterminé de la même manière :

$$(2.41) \quad \sigma_r = \frac{\Gamma}{2\pi r^2 H} = \sigma_1 \frac{R_1^2}{r^2}.$$

La contrainte n'est donc pas homogène au sein de l'échantillon et varie en  $1/r^2$ . Ceci est aussi le cas du taux de cisaillement que nous pouvons déterminer à partir de la vitesse de cisaillement qui est tangentielle (nous nous plaçons dans le cas où les forces d'inertie sont négligeables, il n'y a pas d'instabilité de type Couette [Guyon, 2001]) :

$$(2.42) \quad \dot{\gamma}(r) = r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v(r)}{r} \right).$$

A partir de cette définition, la mesure de la vitesse de rotation ne permet pas d'accéder au taux de cisaillement qui dépend du champ de vitesse au sein de l'échantillon. Il faut donc le relier à la contrainte en se plaçant dans l'hypothèse d'un fluide newtonien afin de pouvoir déterminer les variables rhéologiques  $\sigma$  et  $\dot{\gamma}$  grâce aux mesures de  $\Gamma$  et  $\Omega$ .

Les rhéomètres commerciaux vont indiquer un taux de cisaillement et une contrainte correspondant à la demi-somme de leur valeur au stator et au rotor pour un fluide newtonien :

$$(2.43) \quad \langle \sigma \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{4\pi HR_1^2 R_2^2} \Gamma$$

$$(2.44) \quad \langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{R_1^2 + R_2^2}{R_1^2 - R_2^2} \Omega.$$

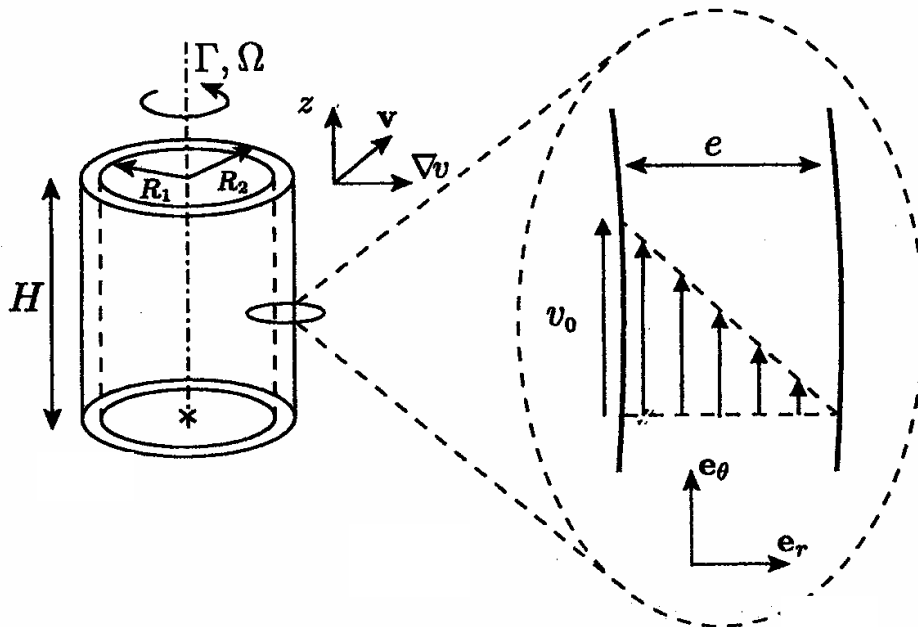


Figure 2-15: Schéma de la géométrie type Couette dans lequel il se produit un écoulement laminaire

Dans le cas d'un fluide non newtonien, la loi rhéologique déterminée par le rhéomètre  $\langle \sigma \rangle = f(\langle \dot{\gamma} \rangle)$  peut présenter un certain décalage avec le véritable comportement du fluide  $\sigma = f(\dot{\gamma})$ . Cependant, si le rapport d'aspect  $e$  est faible :  $e \ll R_1$ , nous pouvons considérer que ces mesures globales définissent bien le comportement rhéologique de fluides newtoniens.

Si nous voulons établir la loi rhéologique locale d'un fluide non newtonien, la mesure du champ de vitesse est nécessaire (équation 2-42) comme nous pouvons le faire en

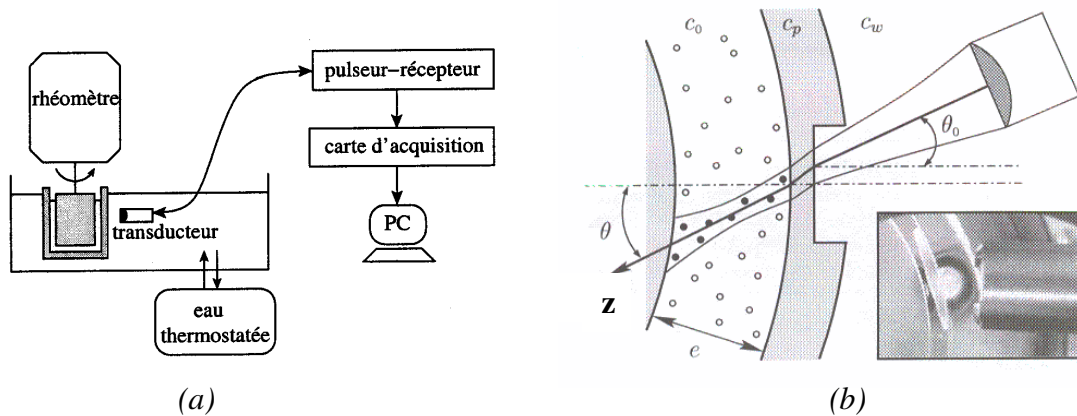
vélocimétrie ultrasonore.

### 3.2.6 Vélocimétrie ultrasonore

La rhéologie classique permet de définir un comportement rhéologique global d'un fluide Newtonien. Ainsi, en utilisant la vélocimétrie ultrasonore qui permet de coupler des mesures globales de rhéologie et des mesures locales de vitesse, nous pouvons à partir des profils de vitesses définir le véritable comportement en écoulement de l'échantillon.

Le principe de la vélocimétrie ultrasonore est basé sur l'interaction d'impulsions ultrasonores avec l'échantillon. Grâce à ce dispositif, on peut obtenir un profil de vitesse en 1s à 2 min selon les conditions expérimentales avec une résolution spatiale de 40  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2.6.1 Description du dispositif



*Figure 2-16:* Schéma d'ensemble du dispositif de vélocimétrie ultrasonore d'après [Manneville, 2004]. Le transducteur piézo-polymère PVDF (Panametrics PI 50-2) est relié à un pulseur-récepteur (Panametrics 5900PR). (b) Position du transducteur par rapport à la cellule de Couette. L'angle  $\theta$  est donné par la loi de réfraction en fonction de  $\theta_0$  : l'épaisseur du stator est de 2 mm sauf pour cette petite fenêtre rectangulaire afin de limiter l'atténuation des ultrasons dans le polypropylène.

Un rhéomètre à contrainte imposée (TA Instruments, AR 2000) impose le cisaillement et mesure les caractéristiques rhéologiques globales de l'échantillon placé dans une cellule de Couette en polypropylène ( $R_1 = 24$  mm,  $e = 0.47$  mm et  $H = 30$  mm). Parallèlement, un transducteur ultrasonore piézo-polymère émet des impulsions qui se propagent dans l'eau de la cuve (à 20 °C) à travers le stator et dans l'échantillon où elles sont diffusées par les particules. Les échos résultant des interférences des ondes diffusées par le milieu sont recueillis par le transducteur puis numérisés par un ordinateur et on obtient un signal de « speckle ultrasonore » (Figure 2-16) [Manneville, 2004].



### 3.2.6.2 Principe de la mesure

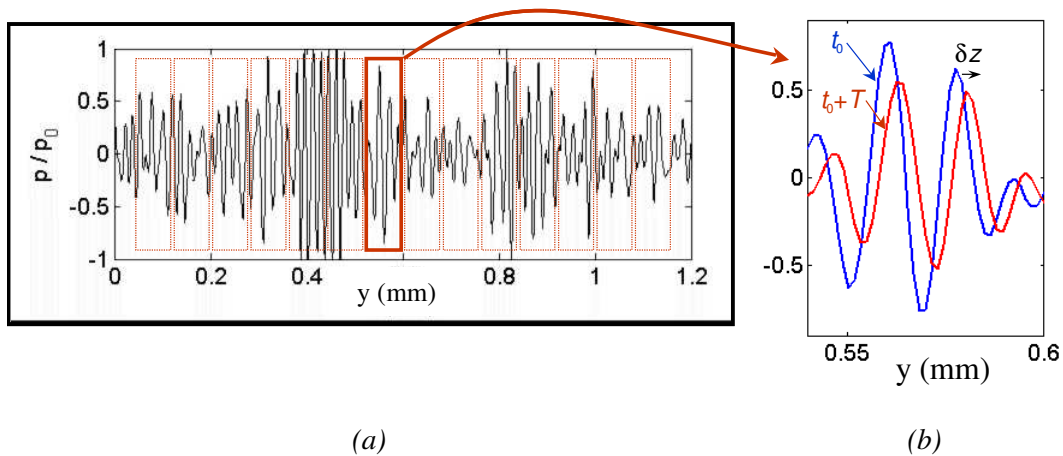
Dans le cas d'une diffusion simple (c'est-à-dire lorsqu'on peut négliger les effets de diffusion multiple), on peut déduire la position du diffuseur (le long de l'axe de propagation des ultrasons) à partir du temps d'arrivée,  $t$ , de l'écho grâce à la relation :

$$(2.45) \quad y = \frac{c_0 t}{2}$$

où  $c_0$  est la vitesse de propagation des ultrasons dans l'échantillon (on divise par 2 car l'onde fait un aller-retour entre le transducteur et le diffuseur). C'est le principe de l'échographie.

Lorsqu'une contrainte est appliquée à l'échantillon, un mouvement des diffuseurs et donc des échos renvoyés par ceux-ci sont engendrés.

Lors du traitement numérique, deux signaux de speckle successifs (correspondant à deux impulsions séparées d'une période  $T$ ) sont découpés en petites fenêtres selon l'axe  $y$  (figure 2-17). Le décalage temporel  $\delta t$  entre les deux signaux est donné par la valeur de  $\tau$  pour laquelle la fonction de corrélation entre les deux signaux  $c_k(\tau)$  est maximale (figure 2-18).



**Figure 2-17:** (a) Signal de speckle ultrasonore, (b) Découpage de deux signaux speckle correspondant à deux impulsions successives envoyées à  $t_0$  et  $T+t_0$

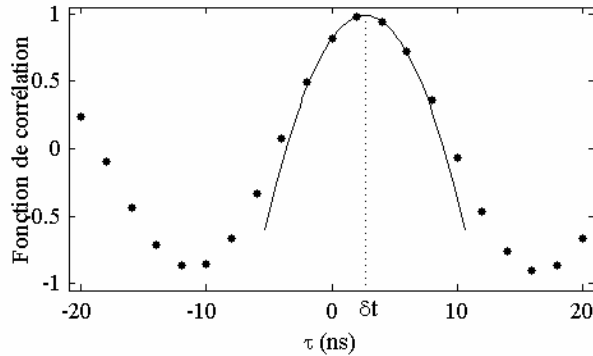
Pour chaque fenêtre, on peut donc déterminer le déplacement  $\delta z$  (selon l'axe ultrasonore) puis la vitesse  $v_z$  selon l'axe ultrasonore  $z$ :

$$(2.46) \quad \delta y = \frac{c_0 \delta t}{2}$$

$$(2.47) \quad v_y = \frac{\delta y}{T}$$

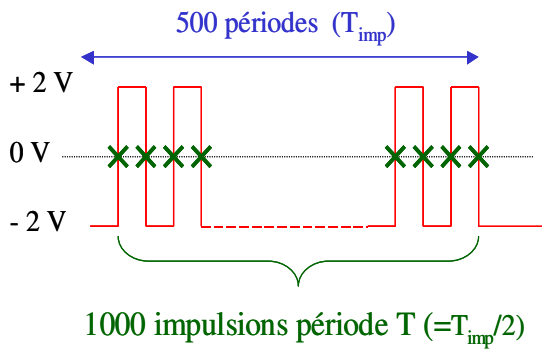
A cause de l'hétérogénéité du signal speckle (due à l'absence de diffuseurs et/ou aux

interférences destructives), on moyenne sur 1000 émissions ultrasonores afin d'obtenir des résultats fiables.



**Figure 2-18:** Fonction de corrélation  $c_k(\tau) = \sum_{t'=tk-\Delta t/2}^{tk+\Delta t/2} p_T(t')p_{T+\delta t}(t'+\tau)$  interpolée au voisinage de son maximum pour déterminer  $\delta t$  (pointillés),  $\Delta t$  correspond à la largeur de la fenêtre.

Afin de mieux observer les mouvements des particules, on doit adapter la fréquence des impulsions ultrasonores au taux de cisaillement. En effet, entre deux impulsions ultrasonores, le déplacement des particules (qui dépend linéairement du taux de cisaillement) doit être suffisant pour être mesurable mais pas trop grand pour pouvoir corréler les signaux (figure 2-19).



(a)

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	f(Hz)
0.1	1
0.5	5
5	10
50	500

(b)

**Figure 2-19:** (a) Signal du générateur : une impulsion est émise à chaque fois que le signal s'annule. (b) Quelques fréquences des impulsions en fonction du taux de cisaillement.

### 3.2.6.3 Procédure de calibration et conversion de la vitesse

Ce dispositif permet de mesurer la vitesse selon l'axe ultrasonore  $v_y$ . L'expression de cette vitesse dans le repère  $(\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_z)$  s'exprimera en fonction de la composante radiale  $v_r$  et orthoradiale  $v_\theta$  (figure 2-20 : on remarquera que la vitesse mesurée n'a pas de composante

selon la hauteur de la cellule de Couette,  $z$ ) :

$$(2.48) \quad v_y = v_\theta \sin(\theta) e_\theta + v_r \cos(\theta) e_r .$$

Pour nos expériences, nous nous plaçons dans l'hypothèse selon laquelle l'écoulement est purement orthoradial, ce qui est vrai pour une suspension newtonienne mais aussi pour les fluides complexes loin des instabilités hydrodynamiques ou élastiques. Dans le cas où  $v = v_\theta e_\theta$  et en utilisant la trigonométrie, on obtient les équations :

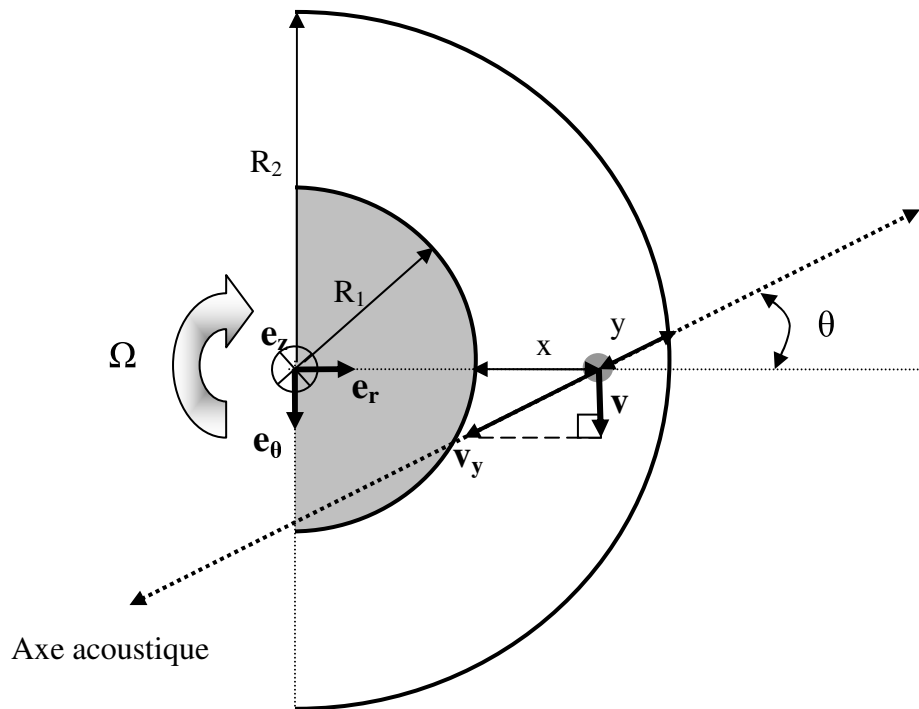
$$(2.49) \quad v(x) = \frac{R_1 + x}{R_2 \sin \theta} v_y(y) \text{ avec}$$

$$(2.50) \quad x = \sqrt{R_2^2 + y^2 - 2R_2 y \cos \theta} - R_1$$

Sachant que  $e \ll R_1$ , ces équations peuvent se réduire à :

$$(2.51) \quad v(x) = \frac{v_y}{\sin \theta} \text{ avec}$$

$$(2.52) \quad x = e - y \sin \theta .$$



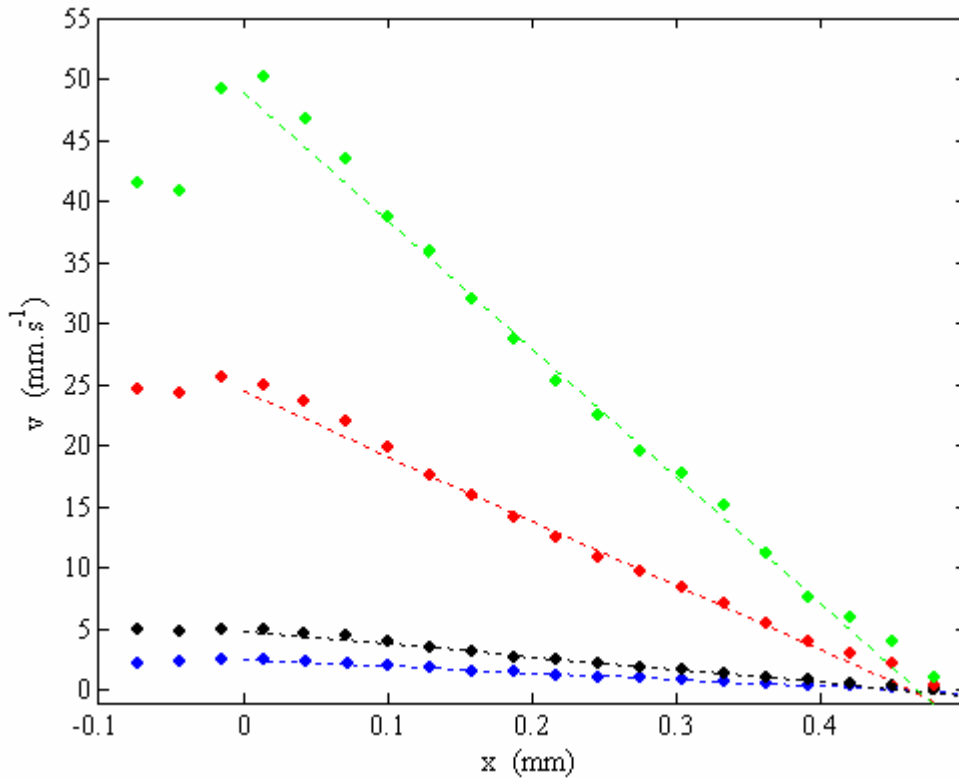
*Figure 2-20: Conversion de la vitesse  $v_y$  en vitesse orthoradiale  $v(x)$  en supposant que l'écoulement est purement orthoradial. La distance radiale au rotor est notée  $x$  et celle au stator le long de l'axe ultrasonore,  $y$ .*

Puisque les mesures de vitesse dépendent de  $c_0$  et de l'angle que fait le transducteur

avec le stator  $\theta_0$  (figure 2-16 (b)), il est nécessaire de réaliser une calibration avec des solutions newtoniennes (dont les profils de vitesse sont des droites) pour remonter aux profils de vitesse orthoradiale  $v(x)$  en fonction de la position dans le gap  $x$ . Nous avons réalisé la calibration avec une suspension de billes de verre creuses de diamètre de  $11.6 \mu\text{m}$  (*Spherical, Potters Industries Inc.*) (figure 2-21). Durant cette étape, on ajuste  $c_0$  (qui est proche de  $1.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et  $\theta_0$  afin d'obtenir des droites comme profils de vitesses. De plus, la position du stator le long de l'axe ultrasonore en microsecondes,  $t_s$ , est confirmée. Sachant la vitesse du son dans l'eau de la cuve  $c_0$  et celle dans l'échantillon  $c$ , l'angle  $\theta$  (figure 2-16 (b)) peut être alors calculé par la loi de réfraction :

$$(2.53) \quad c \sin \theta = c_0 \sin \theta_0$$

Cependant, cette méthode n'est pas applicable dans le cas de la diffusion multiple des ultrasons. En effet, dans ce cas, on perd la correspondance temps de réception-espace : l'écho se propage et se réfléchit maintes fois dans le milieu avant de parvenir au transducteur. Il est donc nécessaire de bien contrôler la diffusion des ultrasons. Pour ce faire, nous avons vérifié que l'échantillon ne renvoie pas de signal. En ajoutant ensuite des diffuseurs de taille contrôlée, on s'assure que le signal mesuré résulte d'une diffusion simple. Dans notre cas, des billes de verre creuses de diamètre moyen de  $12 \mu\text{m}$  et de masse volumique  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  (*Spherical Potters Industries*) sont ajoutées préalablement dans le mélange de solvants utilisé pour la synthèse du gel (en proportion 0.5% en masse). Dans le cas du système à 50 % en chloroforme, nous avons tamisé les billes de verre creuses à l'aide d'un tamis de  $30 \mu\text{m}$  afin d'éliminer les billes les plus grosses (les moins denses) pour adapter la masse volumique de ces billes à celle du mélange de solvant. En effet, les billes de verre non tamisées étaient moins denses que le gel à 50 % et nous observions un phénomène de « crémage ».

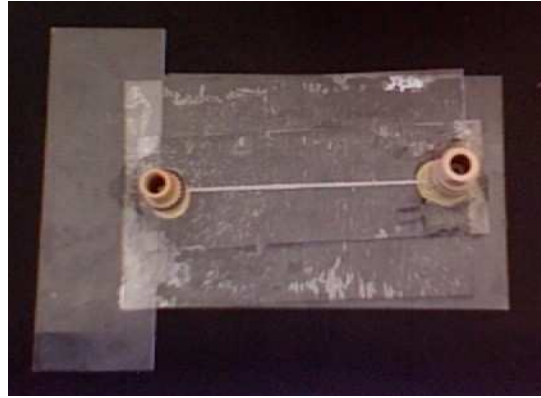


*Figure 2-21:* Profils de vitesse pour différents taux de cisaillement ( $100 \text{ s}^{-1}$  en vert,  $50 \text{ s}^{-1}$  en rouge,  $10 \text{ s}^{-1}$  en noir,  $5 \text{ s}^{-1}$  en bleu) pour une suspension newtonienne de billes de verre creuses de diamètre de  $11,6\mu\text{m}$  (d'une concentration de 2 % en masse)

### 3.2.7 PIV (Particle image velocimetry) dans les microcanaux

#### 3.2.7.1 Protocole expérimental

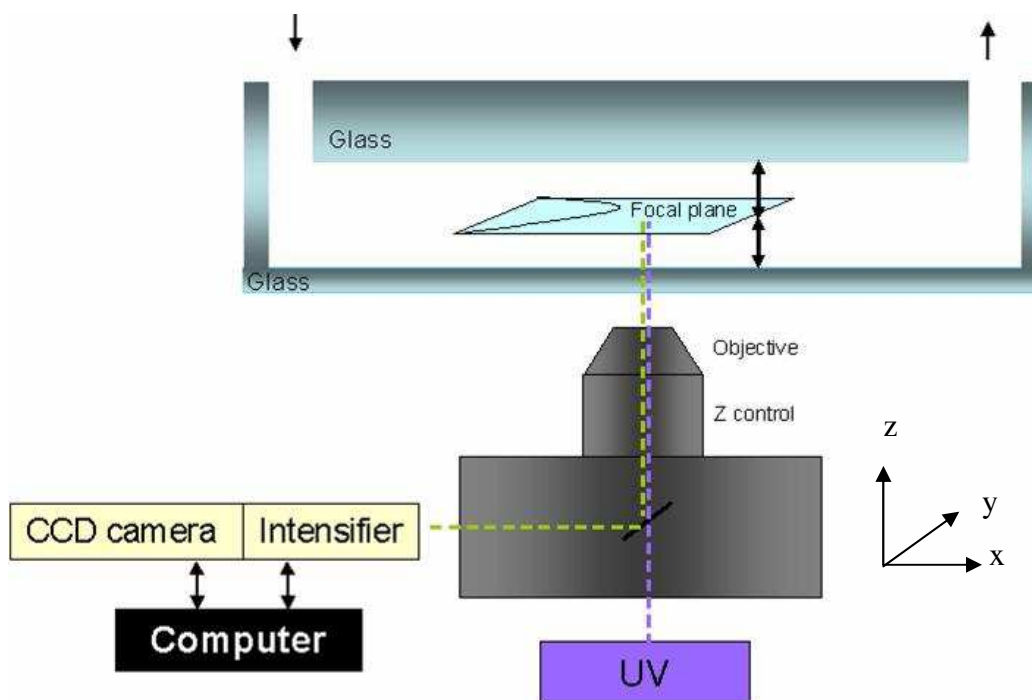
Un microcanal transparent (figure 2-22) est positionné au dessus d'un microscope optique inversé (*Olympus TIX 35*) relié à une caméra rapide avec un objectif ( $\times 20$ ) (figure 2-23). Le microcanal utilisé est en verre et de géométrie rectangulaire (largeur  $l = 272.5 \mu\text{m}$ , de hauteur  $H = 1 \text{ mm}$  et  $L = 63.5 \text{ mm}$ ). Celui-ci a été réalisé en assemblant des lames et des lamelles de verre utilisées en microscopie optique.



*Figure 2-22:* Photographie de la cellule de PIV réalisée à partir de lames et de lamelles de verre. Des connectiques ont été placées à l'entrée à gauche (où sera vissée la seringue) et à la sortie à droite.

Pour nos mesures sur les gels présentées dans le chapitre 4, les traceurs utilisés sont des particules du type GmbH MFR-R-S991 de diamètre  $1.88 \pm 0.04 \mu\text{m}$  (*microparticle*) dispersibles dans des huiles. Ceux-ci sont incorporés dans le décane en proportion de 0.03 % en masse avant la synthèse du gel.

Le microscope sera focalisé à mi-hauteur du microcanal où la vitesse est supposée uniforme.



*Figure 2-23:* Schéma du protocole expérimental de PIV

Le fluide sera placé dans une seringue qui sera fixée à une connectique de la cellule. Dans certains cas, on pourra légèrement centrifuger la seringue afin d'éviter la présence de

bulles d'air. Le piston de la seringue est lié à un capteur de pression qui va contrôler l'injection et donc l'écoulement du fluide au sein du microcanal.

Lors de l'expérience, des images sont prises à intervalles réguliers  $\delta t$  (que l'on adapte selon la vitesse observée de nos particules) grâce à une caméra ultra-rapide.

### 3.2.7.2 Exploitations des résultats

Classiquement, l'inter-corrélation de deux images successives (comme pour la vélocimétrie ultrasonore) séparées d'un laps de temps  $\delta t$  permet de calculer le déplacement  $\delta x$  et d'en déduire la vitesse :

$$(2.54) \quad v_x = \frac{\delta x}{\delta t}.$$

Dans notre cas, les traceurs sont difficiles à disperser dans le gel : les particules flocculent. Nous n'avons pu inter-corréler les images. Nous avons dû déterminer « manuellement » les positions de traceurs (ce qui explique les importantes barres d'erreur) et en déduire les déplacements et les vitesses grâce à une programmation Matlab.

Pour obtenir le taux de cisaillement en fonction de la position  $y$ , il suffit de dériver la vitesse par rapport à  $y$  :

$$(2.55) \quad \dot{\gamma} = \frac{dv_x(y)}{dy}.$$

L'évolution de la contrainte est décrite par la relation :

$$(2.56) \quad \frac{\partial \sigma(y)}{\partial y} = \frac{\Delta p}{L}$$

où  $\Delta p$  correspond à la différence de pression imposée aux bornes du microcanal.

L'intégration de cette équation nous conduit à une variation linéaire de  $\sigma$  en fonction de la position :

$$(2.57) \quad \sigma = \frac{\Delta p}{L}(y - y_0) \text{ où } y_0 \text{ correspond à la mi-largeur où } \dot{\gamma} \text{ s'annule (} y_0 = 186.25 \text{ } \mu\text{m)}.$$

## 4 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différentes techniques employées pour la caractérisation des polymères de coordination, la détermination de leur caractère cristal liquide, des propriétés structurales et rhéologiques des gels synthétisés. Au cours des prochains chapitres, nous présenterons les résultats issus de ces analyses.

Ainsi, le chapitre 3 consistera à l'étude des propriétés de polymères de coordination du type  $[M^{II}(C_nH_{2n+1})_3\text{triazole}]A_2$  notamment leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés de cristaux liquides thermotropes.

Dans le dernier chapitre, il s'agira d'étudier les gels synthétisés à partir du  $[Fe^{II}(C_{18}H_{37})_3\text{triazole}]ptol_2$  en définissant leur structure et aussi leur comportement rhéologique.



## 5 Bibliographie

- Aigouy L., De Wilde Y., Fretigny C., *Les nouvelles microcopies : à la découverte du nanomonde*, Paris : Belin, Coll. Échelles, (2006)
- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C., *Langmuir*, 20: 10367-10370, (2004)
- Berret J.F. , Appel J., Porte G., *Langmuir*, 9: 2851-2854, (1993)
- Binnig G., Quate C. F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.*, 56 : 930-933, (1986)
- Binnig G., Quate C. F., Gerber C., Weibel E., *Phys. Rev. Lett.*, 47 : 57-60, (1982)
- Couarraze G., Grossiord J.-L., *Initiation à la rhéologie*, Tec&Doc: Paris, (2003)
- Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique physique*, CNRS Editions : Paris, Coll. EDP Sciences, (2001)
- Herpin A., *Théorie du magnétisme*, CEA Editions, (1968)
- Kahn O., *Molecular Magnetism*, Wiley : New-york, (1993)
- Kittel C., *Physique de l'état solide*, Dunod : Paris, (1998)
- Manneville S., Bécu L., Colin A., *Eur. Phy. J. Appl. Phys.*, 28 : 361-373, (2004)
- Nguyen H. T., Bouchta A., Navailles L., Barois P., Isaert N., Tweig R. J., Maaroufi A., Destrade C., *J. Phys. II Fr.*, 2: 1889-1906, (1992)
- Oswald P., *Rhéophysique ou comment coule la matière*, Belin: Paris, Coll. Échelles, (2005)
- Winnick M.A., Yekta M.A., *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 2 : 424-436, (1997)

## **CHAPITRE 3**

# **Synthèse et propriétés de polymères de coordination du type $[M^{II}(C_ntrz)_3]A_2$**



Les polymères de coordination du type  $[\text{Fe}^{II}(\text{Rtrz})_3]A_2$  sont de bons candidats pour de possibles applications dans des domaines tels que le stockage de l'information ou l'affichage [Kahn, 1998]. En effet, leurs propriétés magnétiques et thermochromiques sont modulables à l'échelle moléculaire. Cependant, ces composés sont peu cristallins et donc difficiles à mettre en forme, ce qui explique que seulement quelques prototypes utilisant ces matériaux ont été réalisés sans pour autant aboutir à des systèmes technologiquement utilisables.

Pour faciliter leur mise en forme, l'idée développée au Centre de Recherche Paul Pascal dans l'équipe Matériaux Moléculaires Magnétiques, a été de greffer de longues chaînes alkyles aux ligands triazoles afin d'obtenir de nouveaux composés  $[\text{Fe}^{II}(C_n\text{H}_{2n+1}\text{trz})_3]A_2$  avec à la fois des propriétés de cristaux liquides et/ou la capacité de gélifier certains solvants.

Ainsi dans ce chapitre, nous allons tout d'abord décrire la synthèse de polymères de coordination du type  $[M^{II}(C_n\text{H}_{2n+1}\text{trz})_3]A_2$ , leurs caractérisations et leur structure. Dans un premier temps, nous commencerons à nous intéresser à la série  $[\text{Zn}^{II}(C_n\text{H}_{2n+1}\text{trz})_3]\text{Cl}_2$ , composés diamagnétiques mais présentant des propriétés de cristal liquide thermotrope comme nous le démontrerons. Ensuite, en substituant l'ion métallique, nous nous sommes focalisés sur les composés  $[\text{Fe}^{II}(C_n\text{H}_{2n+1}\text{trz})_3]\text{Cl}_2$  à conversion de spin qui ont également une tendance à former des phases cristal liquide mais limitée par une instabilité en température des ions  $\text{Fe}^{II}$  et/ou la présence de ligands libres au sein du matériau. Enfin, les derniers systèmes étudiés seront les composés  $[\text{Fe}^{II}(C_n\text{H}_{2n+1}\text{trz})_3]\text{ptol}_2$ , présentant également le phénomène de conversion de spin, capables aussi de gélifier certains solvants. Ceci sera développé dans le chapitre 4.



# 1 Synthèse et analyses structurales des polymères de coordination

Nous nous sommes intéressés aux polymères de coordination 1D de formule générale  $[M^{II}(\text{Rtrz})_3]A_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  où les ions métalliques ( $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Zn}^{II}$ ) sont reliés entre eux par des ligands triazoles (figure 3-1(a)) auxquels on a greffé en position 4 un groupement R (ici des chaînes alkyles).  $A^-$  correspond au contre-ion utilisé, par exemple  $\text{Cl}^-$  ou l'ion paratolylsulfonate que l'on notera par la suite  $\text{ptol}^-$  (figure 3-1(b)).

Cette partie consistera en la présentation de la synthèse des réactifs (ligands triazoles et sels métalliques) et des polymères de coordination ainsi que quelques caractérisations et notamment la structure de ces matériaux.



**Figure 3-1:** (a) Formule du 4-alkyl-1,2,4-triazole, (b) formule du contre-ion, le para-tolylsulfonate (ptol)

## 1.1 Synthèse des ligands, des sels et des polymères de coordination

Durant ce travail de thèse, nous avons synthétisé les ligands triazoles et certains sels, nécessaires à la synthèse des polymères de coordination car ceux-ci ne sont pas commercialisés. Dans les paragraphes suivants, nous allons décrire les synthèses des ligands 4- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -1,2,4-triazole, des sels métalliques et des polymères de coordination.

### 1.1.1 Les ligands triazoles

#### 1.1.1.1 Synthèse

Les ligands triazoles ont été préalablement synthétisés par O. Roubeau en suivant la méthode Bayer<sup>®</sup> [Bayer, 1974] (figure 3-2). Cette synthèse est composée de trois étapes qui s'effectuent en reflux. Premièrement, de l'hydrazine réagit avec de l'éthyle formate (ratio 1:1)

pendant une heure dans l'éthanol au reflux. Après évaporation du solvant, la monométhylhydrazine est immédiatement mise en solution dans du méthanol sec et un excès de triéthyl orthoformate (ratio 1:4) est ajouté au mélange qui est laissé au reflux pendant 3 heures. La dernière étape consiste à fonctionnaliser le produit obtenu par une amine (que l'on choisira en fonction du groupement R que l'on veut substituer sur le triazole). Un défaut d'amine (ratio 1:0.8) est versé dans la solution précédente et laissé à réagir pendant 10 heures.

Après refroidissement, l'excès de solvant est enlevé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite purifié par recristallisation en utilisant un mélange éthanol-éther pour les solides et par distillation pour les liquides.

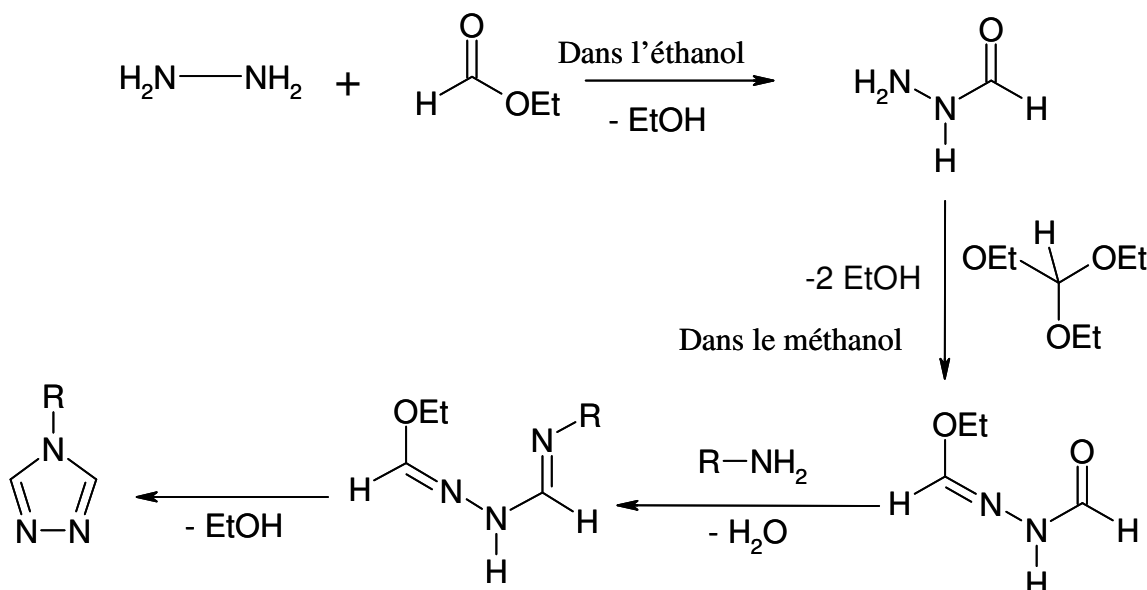


Figure 3-2: Schéma réactionnel de la synthèse du ligand 4-R-1,2,4-triazole d'après la méthode Bayer®

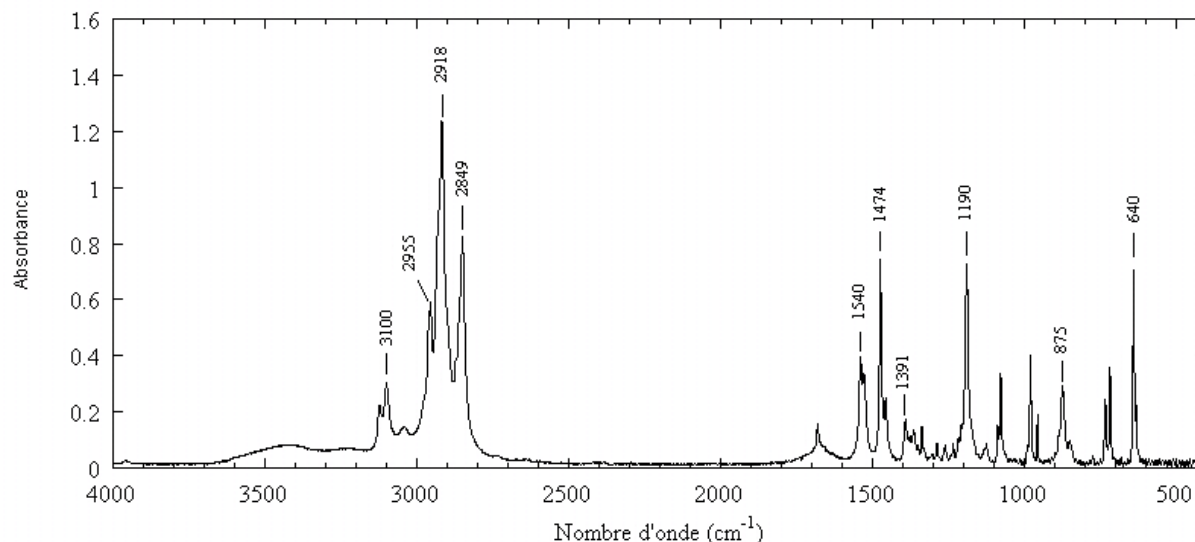
Les ligands triazoles que nous avons utilisés, dans le cadre de ma thèse, sont substitués par des chaînes alkyles non ramifiées :  $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ ,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  et  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ . Dans la suite, les ligands 4- $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ -1,2,4-triazole seront notés  $\text{C}_n\text{trz}$ . A l'exception du  $\text{C}_{10}\text{trz}$  qui est un liquide, ces composés sont des solides de couleur blanche.

### 1.1.1.2 Caractérisations

Ces ligands ont été caractérisés par RMN par O. Roubeau [Roubeau, 2001 ; 2002]. Nous les avons analysés par spectroscopie infrarouge et par analyse enthalpique différentielle (AED).

### A. Spectroscopie infrarouge

La figure 3-3 représente un exemple typique de spectre IR de ces ligands avec autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , 3 pics dus aux vibrations de la chaîne alkyle et dans la zone  $1600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , plusieurs pics correspondant en majorité à des vibrations du cycle aromatique. L'analyse en spectroscopie infrarouge effectuée sur chaque ligand triazole est donnée en annexe 6-1-1-1.



**Figure 3-3:** Spectre infrarouge du 4-undécyl-1,2,4-triazole ( $C_{11}\text{trz}$ ) réalisé avec une pastille de KBr

### B. Mesures de AED

Nous avons réalisé préalablement les thermogrammes des ligands  $C_{18}\text{trz}$ ,  $C_{16}\text{trz}$ ,  $C_{13}\text{trz}$  et  $C_{10}\text{trz}$  (dans le cas du  $C_{11}\text{trz}$ , il ne nous restait pas assez de solide pour effectuer une mesure) que l'on pourra ensuite comparer avec ceux des polymères de coordination synthétisés à partir de ces ligands afin de déterminer si les anomalies (pics) observées correspondent ou non à la fusion du ligand qui serait encore présent (sous forme non coordonnée) dans le composé. La figure 3-4 correspond au thermogramme du  $C_{13}\text{trz}$  présentant en montée en température, un pic endothermique à 338 K correspondant à la fusion et en descente en température un pic exothermique à 304 K correspondant à la cristallisation. Dans le tableau 3-1, nous avons reporté les températures de fusion et de cristallisation obtenues par les thermogrammes réalisés pour les ligands  $C_{18}\text{trz}$  et  $C_{16}\text{trz}$  (donnés en annexes 6-1-1-2). Il faut noter que contrairement à la température de fusion, la cristallisation ne correspond pas à une température fixe mais dépend des conditions d'expérience comme la vitesse de chauffe ou de refroidissement.



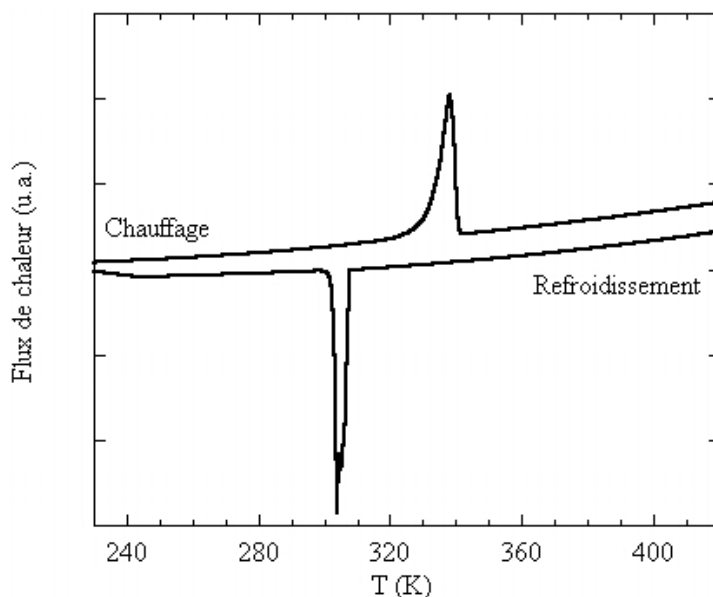


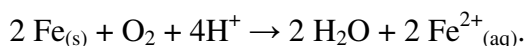
Figure 3-4: Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote du deuxième cycle en température du  $C_{13}\text{trz}$  (sens endothermique vers le haut)

Ligands	$C_{18}\text{trz}$	$C_{16}\text{trz}$	$C_{13}\text{trz}$	$C_{10}\text{trz}$
$T_{\text{fusion}}(\text{K})$	336	336	338	262
$\Delta H_{\text{fusion}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	25	34	35	13
$T_{\text{crist}}(\text{K})$	314	306	304	208
$\Delta H_{\text{crist}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-28	-31	-32	-10

Tableau 3-1: Températures de fusion et de cristallisation déterminées à partir des thermogrammes réalisés à 10 K/min pour les différents ligands

### 1.1.2 Synthèse de sels $M(\text{ptol})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Contrairement aux sels métalliques  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{FeCl}_2$ , les sels à base d'ions paratolylsulfonate ne sont pas commercialisés. Leur synthèse consiste en l'oxydation en milieu acide du fer en ions  $\text{Fe}^{2+}$  selon l'équation bilan suivante :



A forte concentration, les ions  $\text{Fe}^{II}$  et  $\text{ptol}^-$  cristallisent en un sel métallique.

Nous les avons donc synthétisés de la manière suivante (les masses de réactifs sont données en annexe 6-1-2) :

- 100 mL d'eau distillée sont ajoutés à 0.1 mol de métal (sous forme de poudre ou de limaille) dans un premier bécher.
- Une solution aqueuse de 0.3 mol d'acide paratolylsulfonique est préparée en dissolvant l'acide dans 100 mL d'eau distillée.
- La solution d'acide est ajoutée à la solution contenant le métal.

- Le mélange obtenu est chauffé à 80 °C sous agitation.
- La solution est filtrée à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer le métal n'ayant pas réagi.
- Le filtrat est ensuite refroidi et laissé à température ambiante pendant une dizaine de jours au cours desquels le sel métallique  $M(\text{ptol})_2$  cristallise par évaporation lente de l'eau.
- Après cristallisation, la solution est filtrée afin de récupérer les cristaux de sel métallique que l'on rince avec 50 mL d'eau glacée.

Après avoir obtenu et caractérisé les ligands triazoles et les sels métalliques, nous allons réaliser la synthèse des polymères de coordination.

### 1.1.3 Les polymères de coordination

#### 1.1.3.1 Synthèse

Pour synthétiser le polymère de coordination du type  $[M(C_n\text{trz})_3]A_2$ , nous avons respecté le protocole suivant :

- 2 mmol de sel métallique  $MA_2 \cdot 6H_2O$  sont dissous dans 20 mL d'eau distillée. Dans le cas des sels de  $Fe^{II}$ , de l'acide ascorbique (vitamine C) est ajouté à la solution aqueuse afin de limiter la possible oxydation des ions métalliques.
- Une solution de 7 mmol de ligand  $C_n\text{trz}$  dans 40 mL d'éthanol est préparée sous agitation et en chauffant à environ 50°C.
- La solution de ligand est ajoutée goutte à goutte (à l'aide d'une pipette Pasteur) à la solution de métal sous agitation.
- Un solide (blanc) précipite plus ou moins rapidement. Le précipité est laissé au contact avec la solution sous agitation pendant 30 min.
- La solution est filtrée à l'aide d'un fritté de porosité 4.
- Plusieurs lavages sont effectués ( $2 \times 40$  ml d'eau,  $1 \times 20$  ml d'un mélange eau/éthanol (50 / 50 en volume) et  $2 \times 50$  ml d'éthanol) afin d'éliminer le ligand (qui est ici utilisé en excès) et éventuellement le métal.

Lors de cette synthèse, une spatule recouverte de Téflon est utilisée afin d'éviter toute contamination métallique provenant d'une spatule classique.

<b>Sels MA<sub>2</sub></b> \ <b>Ligands C<sub>n</sub>trz</b>	<b>C<sub>18</sub>trz</b>	<b>C<sub>16</sub>trz</b>	<b>C<sub>13</sub>trz</b>	<b>C<sub>11</sub>trz</b>	<b>C<sub>10</sub>trz</b>
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	1100.9	1016.8	890.5	806.4	764.3
<b>Zn(ptol)<sub>2</sub></b>	1372.2	-	-	-	-
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	1091.4	1007.2	881.0	-	754.8
<b>Fe(ptol)<sub>2</sub></b>	1362.9	1278.7	1152.5	-	1026.2

*Tableau 3-2: Tableau récapitulatif des différents composés  $[M(C_n\text{trz})_3]A_2$  synthétisés à partir des sels métalliques MA<sub>2</sub> et des ligands C<sub>n</sub>trz et leur masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> (par unité monomère sans solvant)*

Les composés synthétisés durant ma thèse sont donnés dans le tableau 3-2. Pour certains composés, nous avons réalisé plusieurs synthèses dont les masses de réactifs et les rendements sont donnés en annexe 6-1-3-1. Nous noterons, pour la suite, les composés  $[M(C_n\text{trz})_3]A_2$  sous la forme MC<sub>n</sub>A.

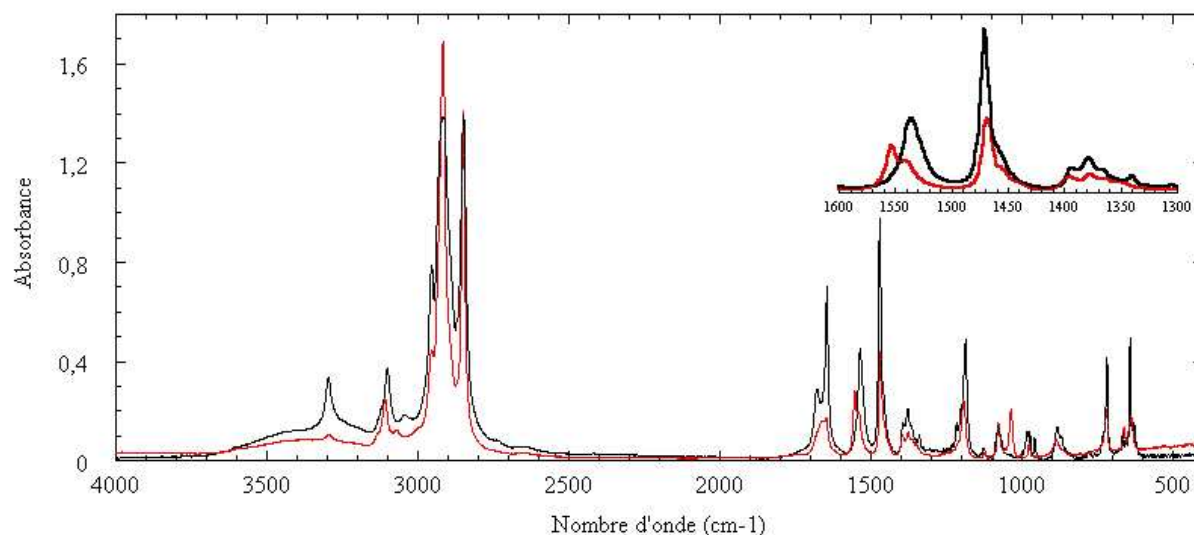
Les composés à base de Zn (diamagnétiques) sont des solides blancs alors que les composés à base de Fe, une fois secs, sont d'une couleur violette à température ambiante. Ceux-ci changent de couleur en fonction de la température : ils deviennent blancs pour  $T > T_{CS}$ , où  $T_{CS}$  est la température de conversion de spin. Ce phénomène est réversible. Les polymères de coordination FeC<sub>n</sub>A sont donc thermochromiques.

### 1.1.3.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de vérifier quelques caractéristiques de ces matériaux et notamment de confirmer leur nature polymérique.

En comparant les spectres IR du ligand C<sub>18</sub>trz seul et du composé ZnC<sub>18</sub>Cl (figure 3-5), nous observons que dans le cas du polymère de coordination, les 3 pics correspondant (en encart de la figure) aux énergies absorbées par les vibrations de cycle aromatique du triazole sont déplacés de façon significative vers les basses énergies par rapport à ceux obtenus pour le ligand seul. Ceci confirme que les triazoles sont liés au Zn<sup>II</sup>. Le déplacement de ces 3 pics dépend du métal et du contre-ion (tableau 3-3).

De plus, on note l'absence d'un pic intense vers 700 cm<sup>-1</sup> pour tous les composés synthétisés, ce qui nous informe que la symétrie C<sub>2</sub> des ligands est conservée même après coordination. Ceux-ci sont donc bicoordinés en position 1,2 [Haasnoot, 1977].



**Figure 3-5:** Spectres IR du polymère de coordination  $ZnC_{18}Cl$  (rouge) et du ligand seul  $C_{18}trz$  (noir) réalisés avec une pastille de  $KBr$

	$C_{18}trz$ ( $cm^{-1}$ )	Décalage des pics ( $cm^{-1}$ )			
		$ZnC_{18}Cl$	$ZnC_{18}ptol$	$FeC_{18}Cl$	$FeC_{18}ptol$
<b>1<sup>er</sup> pic</b>	1378	+ 17	+ 22	+ 2	+ 26
<b>2<sup>ème</sup> pic</b>	1467	+ 2	+ 3	+ 3	+ 5
<b>3<sup>ème</sup> pic</b>	1534	+ 3	+ 4	+ 4	+ 6

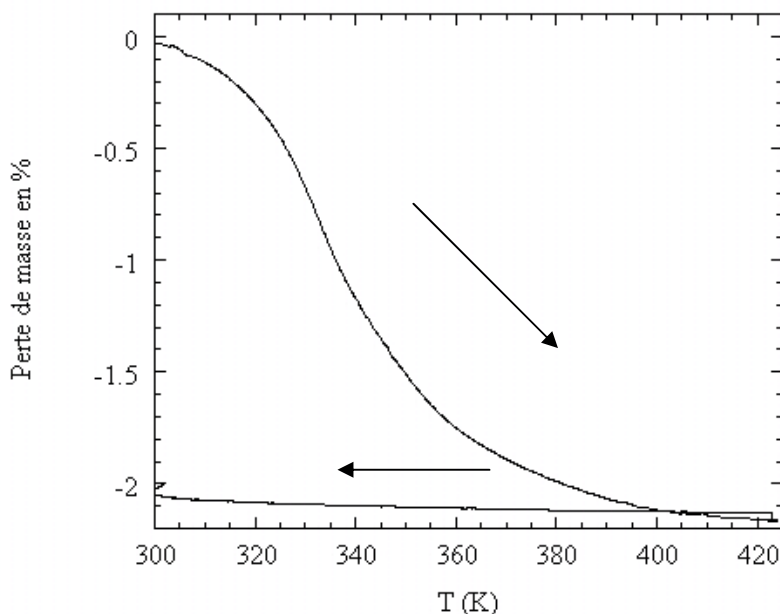
**Tableau 3-3:** Evolution des trois pics d'absorption du cycle aromatique pour le ligand coordonné ( $MC_{18}A$ ) en comparaison à ceux observés pour le ligand  $C_{18}trz$  seul

Le pic large à  $3200\text{ cm}^{-1}$  est associé à la vibration de la liaison H-O de l'eau coordonnée ou libre. Ceci s'explique par la présence potentielle de molécules d'eau coordonnées avec les atomes de métal en bout de chaînes [Vos, 1984] et la probable insertion de molécules supplémentaires de solvant entre les chaînes. Pour quantifier la quantité de molécules d'eau libres par unité monomère  $[M(C_n\text{trz})_3]A_2$ , nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) ainsi que des analyses élémentaires.

### 1.1.3.3 ATG et analyses élémentaires

Comme nous l'avons observé en IR, les polymères de coordination contiennent des molécules d'eau. Nous avons réalisé l'analyse thermogravimétrique (cf. chapitre 2) de chacun des composés synthétisés afin de déterminer la proportion de molécules d'eau pour chaque unité monomère, en d'autres mots déterminer  $x$  de la formule  $[M(C_n\text{trz})_3]A_2 \cdot xH_2O$ . La figure 3-6 représente la perte en masse mesurée lors de l'ATG du composé  $FeC_{18}ptol$  en montée en température que l'on peut attribuer à la perte de molécules d'eau non coordonnées. L'eau n'est

pas réabsorbée lors du refroidissement. A partir du pourcentage de masse perdue, nous pouvons déduire le nombre de molécules d'eau par unité monomère. Dans le cas de  $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{trz})_3]\text{ptol}_2$ , la perte de masse de 2.1 % correspond à 2 molécules d'eau par unité monomère, soit une formule  $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{trz})_3]\text{ptol}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ce résultat est reproductible sur les autres lots de  $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{trz})_3]\text{ptol}_2$  synthétisés.



*Figure 3-6: Données ATG pour le  $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{trz})_3]\text{ptol}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  réalisées à 3 K/min et effectuées sous air*

En complément de l'ATG, nous avons réalisé des analyses élémentaires qui permettent de confirmer la proportion de molécules d'eau par unité monomère (cf. annexe 6-1-3-2). Les analyses élémentaires indiquent également le même nombre de molécules d'eau par unité monomère.

## 1.2 Structure de ces polymères de coordination

Ces polymères de coordination sont généralement peu cristallins. Il est donc difficile de déterminer leur structure par diffraction des rayons X. Néanmoins, l'analyse par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou par XANES (X-Ray Absorption Near- Edge Structure) ou par WAXS (Wide-Angle X-Ray Scattering) permet de donner un certain nombre d'informations sur la structure de ces matériaux.

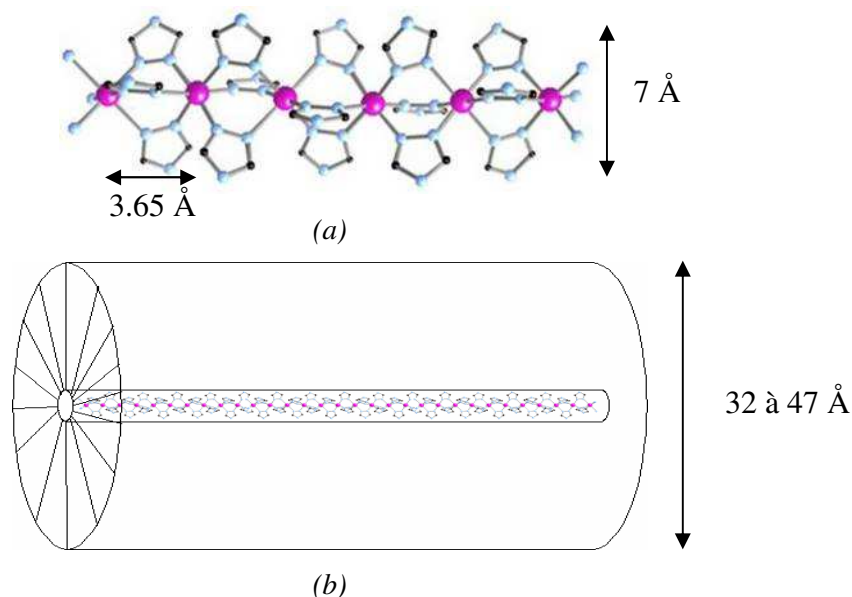
Ainsi, Michalowicz et coll. ont pu définir la structure de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  et  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Htrz = 1, 2, 4-4H-triazole et trz = 1, 2, 4-triazole) [Michalowicz,1995]

comme consistant en une chaîne linéaire d'atomes de  $\text{Fe}^{II}$  séparés d'une distance de 3.65 Å (à l'état bas spin) et dans un environnement octaédrique de ligands (figure 3-7-a). De plus, il a été observé une augmentation de la distance Fe-N (cf. chapitre 1) et de la distance Fe-Fe lors de la conversion de spin. En effet, à l'état haut spin, la sphère de coordination du Fe est déformée et le polymère de coordination perd son caractère linéaire.

Cette structure unidimensionnelle a été confirmée par Garcia et coll. qui ont synthétisé et caractérisé le polymère de  $[\text{Cu}(\text{hyetrz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  qui cristallise en une structure triclinique où les atomes de cuivre sont dans un environnement octaédrique déformé (4+2) composé d'atomes d'azote des ligands hyetrz [Garcia, 2003].

Ainsi nous pouvons représenter le polymère de coordination  $\text{MC}_n\text{A}$  comme une chaîne linéaire d'ions métalliques M (séparés par une distance d'environ 3.7 Å dans le cas du  $\text{Fe}^{II}$ ) reliés entre eux par des ligands triazoles (fonctionnalisés en position 4) (figure 3-7-a). Les contre-ions non coordinés se situent entre les chaînes alkyles qui fonctionnalisent les triazoles (figure 3-7-b). Ces composés peuvent alors être vus comme des cylindres (figure 3-7-b) de longueur polydisperse. En effet, lors de la synthèse, nous ne contrôlons pas la longueur de la chaîne polymère. Si on suppose que les chaînes alkyles du ligand sont étendues (liaisons C-C trans = 1.25 Å), le diamètre du cylindre varie théoriquement de 32 Å (dans le cas  $n = 10$ ) à 47 Å (pour  $n = 18$ ). Ce diamètre correspond à un diamètre maximum car les chaînes peuvent se replier partiellement sur elles-mêmes ou même se disposer en pelotes.

Pour définir cette structure (cf. figure 3-7-a), Michalowicz et coll. se sont inspirés des études réalisées sur des trimères de  $\text{Fe}^{II}$ , pour lesquels des monocristaux ont permis la détermination de la structure cristalline, comme  $[\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{trz})(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6$  [Vos, 1984] et le  $[\text{Fe}_3(\text{iptrz})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_6$  (ip = isopropyl, X = ptol ou  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) [Kolnaar, 1997]. De plus, les mesures magnétiques de ces composés ont révélé que les  $\text{Fe}^{II}$  terminaux qui ont 3 molécules d'eau dans leur sphère de coordination étaient dans un état HS quelle que soit la température (c'est également le cas lorsque les triazoles monocoordinés sont terminaux). Par analogie, le même comportement doit exister dans les chaînes plus longues. Ainsi, grâce à des mesures magnétiques, nous pouvons déterminer le nombre d'atomes de  $\text{Fe}^{II}$  (HS) à basse température (c'est-à-dire dans le domaine de température où le système est normalement dans son état bas spin) et en déduire le nombre moyen d'atomes de Fe dans une chaîne. Ces mesures pourront être confirmées par diffusion dynamique de la lumière comme nous le verrons par la suite.



**Figure 3-7:** Schémas du polymère de coordination  $MC_n\text{trz}$ : (a) cœur métallique où les atomes de métal (en rose) sont liés entre eux par 3 groupements triazoles (les atomes de carbone sont représentés en noir et ceux d'azote en bleu) et (b) vue similaire avec les chaînes alkyles.

### 1.3 Récapitulatif

Les polymères de coordination  $MC_nA$  sont obtenus par précipitation lors de l'ajout d'une solution éthanolique de ligands  $C_n\text{trz}$  à une solution aqueuse de sels métalliques  $MA_2$ . La nature polymérique de ces composés, la coordination des ions métalliques par les triazoles, et le taux de molécules d'eau par unité monomère ont été établis par spectroscopie infrarouge, analyses élémentaires et thermogravimétriques.

Ces composés peu cristallins consistent en une chaîne linéaire d'ions métalliques liés entre eux par les ligands triazoles. La structure de ces matériaux  $MC_nA$  peut être schématisée comme une forme cylindrique composée d'un cœur rigide (métal + triazole) entouré de longues chaînes alkyles flexibles. Ce type de structure peut conférer aux matériaux des propriétés de cristal liquide (CL) thermotrope mais aussi la capacité de gélifier un solvant, ce qui représente un réel intérêt concernant la mise en forme de ces matériaux peu cristallins. Ainsi, nous allons nous intéresser à des composés stables en température du type  $ZnC_nCl$  qui sont mésomorphes mais diamagnétiques. Ensuite, nous nous demanderons si les propriétés thermotropes sont conservées en changeant l'ion métallique en  $Fe^{II}$  (possédant des propriétés magnétiques mais moins stable en température et moins cristallin). Enfin, en étudiant les composés  $FeC_n\text{ptol}$ , nous nous dirigerons vers les propriétés de gélifiant qui seront présentées au chapitre 4.

## 2 Les composés $ZnC_nCl$ diamagnétiques avec des propriétés de cristaux liquides

Le but de cette partie est d'étudier les propriétés de cristal liquide thermotrope des composés de la famille  $ZnC_nCl$  diamagnétique. Pour cela, nous allons focaliser notre étude sur le  $ZnC_{18}Cl$ . Des mesures d'AED permettant de localiser le domaine en température de la phase CL seront couplées à des observations en microscopie optique polarisée et des mesures de diffraction de RX afin de caractériser cette mésophase. Cette étude sera ensuite étendue à toute la série de composés  $ZnC_nCl$ .

On notera en préambule que pour 2 mêmes composés issus de synthèses différentes, les résultats présentés sont reproductibles.

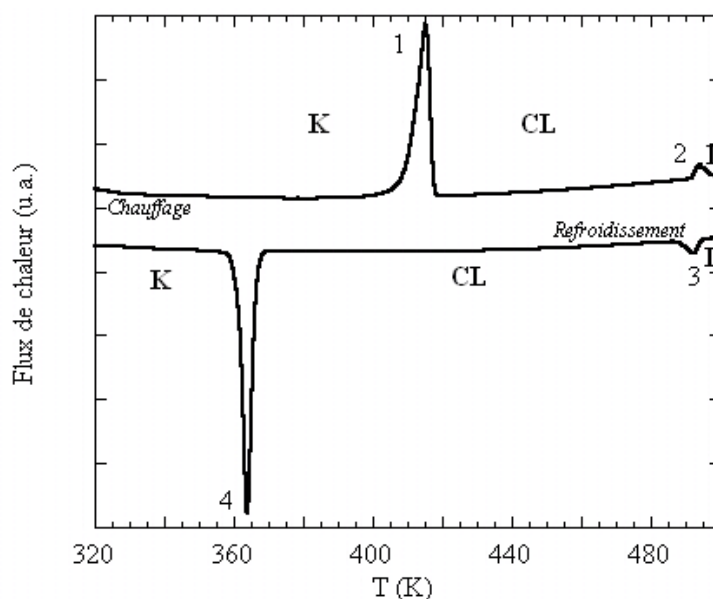
### 2.1 Cas du composé $ZnC_{18}Cl$

#### 2.1.1 Mesures d'AED

Le thermogramme (figure 3-8) du composé  $ZnC_{18}Cl$  révèle la présence de 2 pics endothermiques en montée de température et 2 pics exothermiques en descente de température dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3-4. Ainsi, de par leur valeur de  $\Delta H$  et de température, nous pouvons associer par paire les pics 1 et 4 ; 2 et 3. Si nous nous focalisons sur la montée en température, le pic à 409 K ayant une enthalpie importante (tableau 3-4) semble correspondre à une fusion. L'enthalpie associée au 2<sup>ème</sup> pic est très largement inférieure à celle du 1<sup>er</sup> pic, ce qui laisse supposer l'existence d'une phase cristal liquide entre ces deux pics sachant que nous retrouvons le même thermogramme au refroidissement et que le produit ne se décompose pas durant la mesure. De plus, les mesures d'ATG ne révèlent aucune perte de masse à ces deux températures. Ainsi, nous pourrions attribuer le pic 1 à la fusion (correspondant à la transition cristal-cristal liquide) et le pic 2 à la clarification (associé à la transition CL-phase isotrope).

Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences à différentes températures de diffraction des rayons X et observé ce composé en microscopie optique en lumière polarisée. De plus, ces expériences nous permettront de déterminer la nature de la phase cristal liquide.





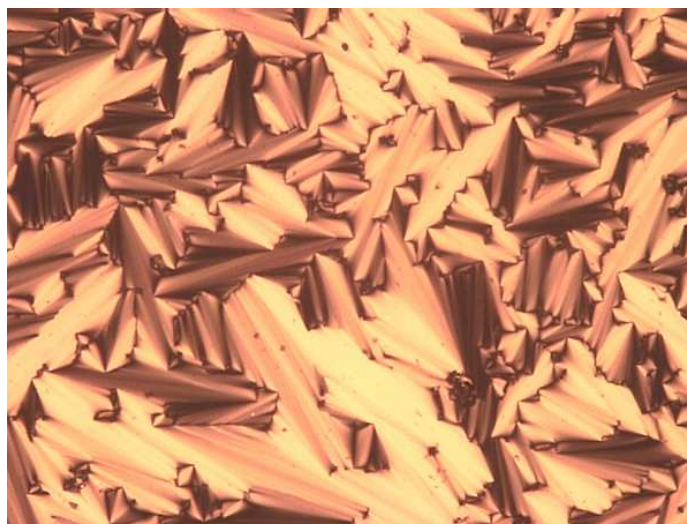
*Figure 3-8:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $ZnC_{18}Cl$  (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophasse (CL) et du liquide isotrope (I).

Pics	T(K)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
1	409	78.6
2	485	4.32
3	484	- 4.91
4	363	-78.1

*Tableau 3-4:* Caractéristiques des pics du thermogramme de la figure 3-8, obtenus pour le  $ZnC_{18}Cl$

### 2.1.2 Analyses microscopiques

Lors des expériences de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés en température, nous avons observé, à environ 409 K (correspondant au pic 1 du thermogramme), le passage d'une phase cristalline à une phase biréfringente comme le montre le cliché de la figure 3-9 réalisé à 481 K. Celui-ci montre des focales coniques suggérant une phase lamellaire [Prost, 1984]. Cette texture disparaît vers 485 K à la température de clarification. Ce phénomène est réversible.



*Figure 3-9: Cliché de microscopie optique du  $ZnC_{18}Cl$  réalisé en lumière polarisée à 481 K*

### 2.1.3 Diffraction des rayons X

Grâce à la diffraction des rayons X réalisée dans la gamme de température voulue (par exemple dans le domaine d'existence d'une mésophase), nous pouvons obtenir un certain nombre d'informations sur l'arrangement des polymères de coordination au sein de cette mésophase.

Les figures 3-10 et 3-11 représentent des diffractogrammes (respectivement aux petits angles et aux grands angles) réalisés en montée en température à 393 K, correspondant à la phase cristal (avant la 1<sup>ère</sup> transition observée en DSC) et à 438 K (entre les 2 pics de DSC).

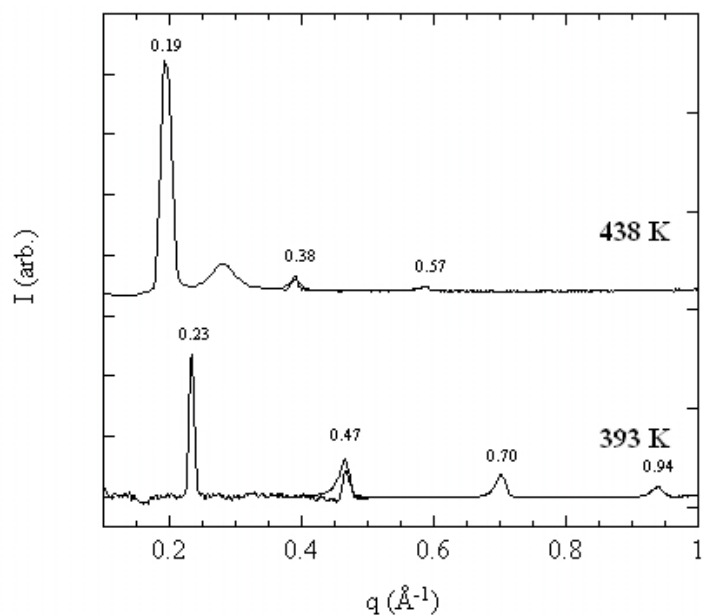
Si nous nous intéressons aux mesures aux petits angles (figure 3-10), nous observons :

- 4 réflexions étroites pour  $q = 0.23 ; 0.47 ; 0.70$  et  $0.94 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à un rapport 1 :2 :3 :4 dans le cas du cristal (T = 393 K)
- 3 réflexions étroites pour  $q = 0.19 ; 0.38$  et  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à un rapport 1 :2 :3 dans le cas du cristal liquide (T = 438 K).

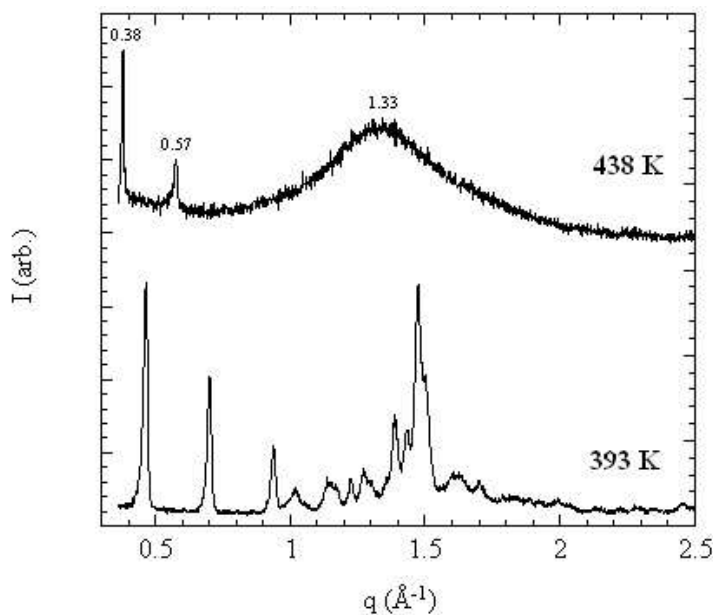
Ceci confirme que les molécules s'organisent en couches (que ce soit à 393 ou 438 K) avec une périodicité  $d$  que nous pouvons déduire à partir du pic fondamental, la distance interlamellaire  $d$ , étant reliée au vecteur d'onde  $q$  par la relation :

$$(3.1) \quad d = \frac{2\pi}{q} .$$

Dans le cas du  $ZnC_{18}Cl$ , nous trouvons une distance  $d$  égale à  $27.3 \text{ \AA}$  pour le cristal et  $32.5 \text{ \AA}$  pour la phase cristal liquide.



**Figure 3-10:** Diffractogrammes des rayons X aux petits angles du  $ZnC_{18}Cl$  à 393 K et 438 K (réalisés en montée de température). Nous avons reporté celui réalisé aux grands angles (figure 3-11). Le pic à  $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$  correspond à une diffusion parasite due aux fenêtres en capton.



**Figure 3-11:** Diffractogramme des rayons X aux grands angles du  $ZnC_{18}Cl$  à 393 et 438 K (réalisé en montée en température)

Le diffractogramme aux grands angles pour le cristal ( $T = 393 \text{ K}$ ) présente des pics fins caractéristiques de l'organisation des molécules dans les couches du réseau cristallin alors que celui à  $T = 438 \text{ K}$  révèle un pic large centré à  $q = 1.33 \text{ \AA}^{-1}$  qui confirme l'existence d'une phase fluide partiellement organisée. De plus, la position de pic large nous donne une distance de  $4.7 \text{ \AA}$  qui ne correspond à aucune distance interatomique simple. La seule distance qui se

rapproche de cette valeur est la distance moyenne entre les chaînes alkyles. L'observation de ces structures par diffraction des rayons X est réversible.

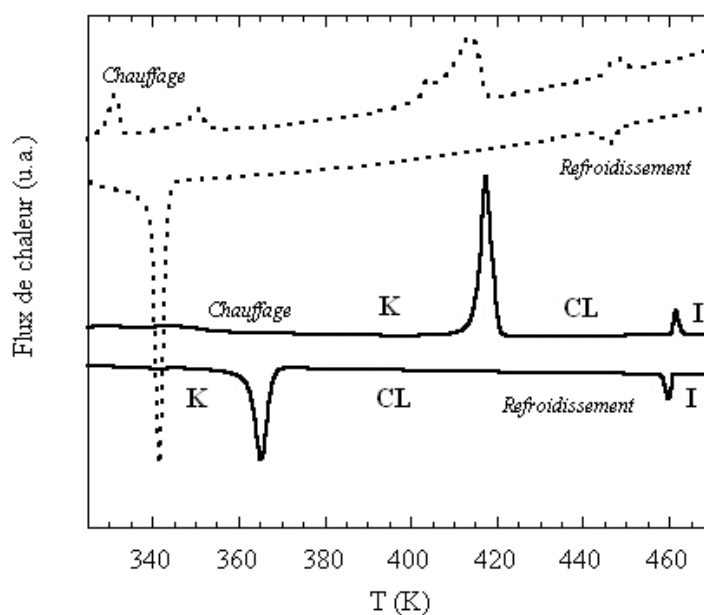
Le composé  $ZnC_{18}Cl$  présente donc une phase lamellaire thermotrope. Nous pouvons nous demander si nous observons le même comportement pour les composés ayant des chaînes alkyles plus petites ( $n$  plus petit).

## 2.2 Autres composés de la famille $ZnC_nCl$

Nous avons réalisé les mêmes études sur les composés de la famille  $ZnC_nCl$  pour  $n = 16 ; 13 ; 11 ; 10$  que pour  $ZnC_{18}Cl$ .

### 2.2.1 Mesures d'AED

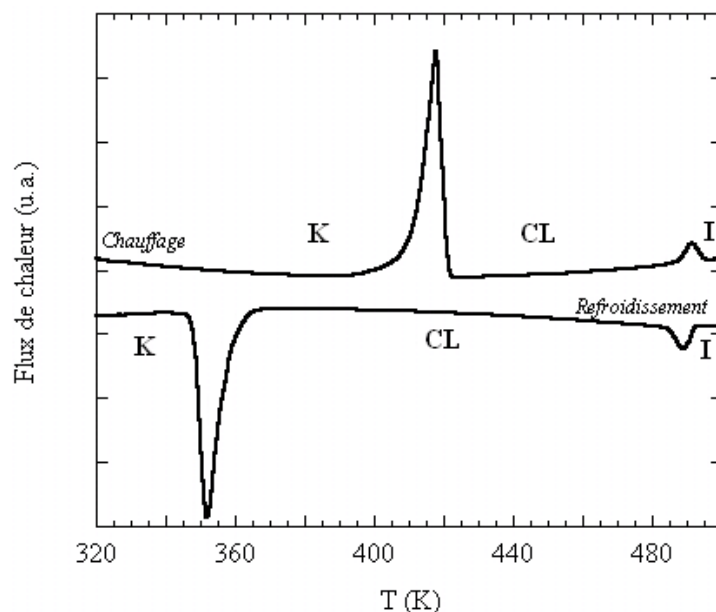
Comme pour le  $ZnC_{18}Cl$ , nous avons réalisé les thermogrammes de chacun des composés de la famille  $ZnC_nCl$ .



*Figure 3-12:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $ZnC_{13}Cl$  sans lavage (en traits pointillés) et avec lavage (trait plein) (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).

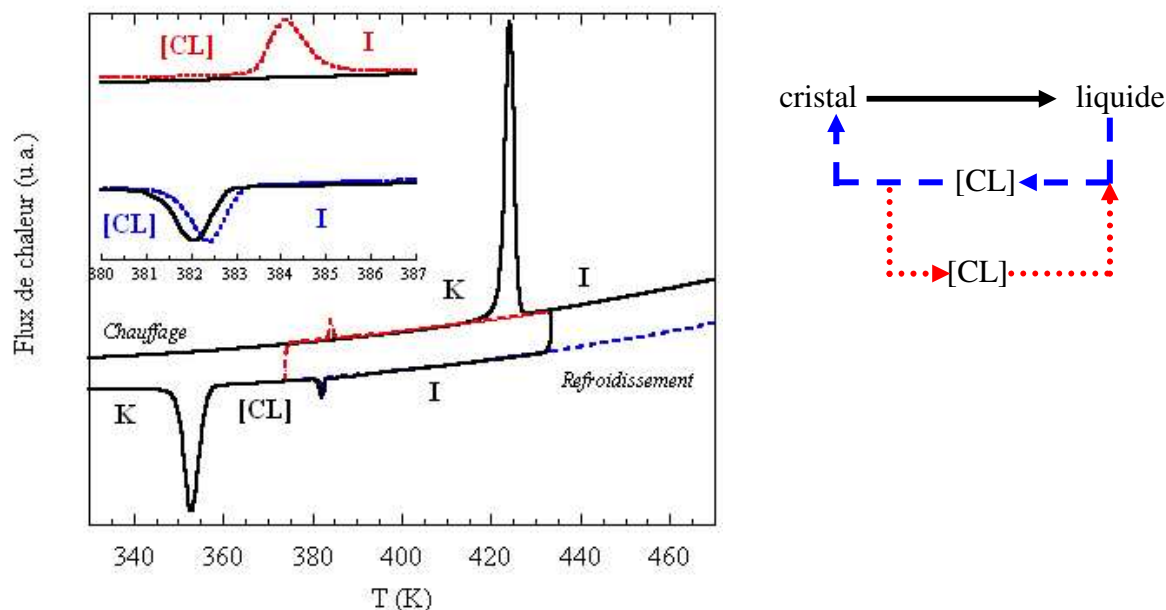
Dans le cas du  $ZnC_{16}Cl$  et  $ZnC_{13}Cl$ , les thermogrammes révèlent la présence de traces de ligands non coordonnés. En effet, pour le  $ZnC_{13}Cl$  (figure 3-12, traits pointillés), nous voyons apparaître 2 pics anormaux (en montée en température) autour de 340 K proche de la température de fusion du ligand  $C_{13}trz$  (cf. tableau 3-1). Ces composés ont donc été relavés à l'éthanol de la façon suivante : on chauffe le mélange de solide/éthanol (10 mg/1 mL) à 50°C

pendant 10 min et on filtre sur papier filtre en lavant avec le même volume d'éthanol. La poudre lavée est séchée à l'air pendant une nuit puis placée à l'étuve à 343 K pendant ½ h. Les thermogrammes des composés lavés  $ZnC_{13}Cl$  (figure 3-12, trait plein) et  $ZnC_{16}Cl$  (figure 3-13) ne présentent plus que 2 pics en montée en température (dont le premier correspond à la fusion et le second à la clarification), ce qui confirme que le ligand a été éliminé lors du lavage additionnel à l'éthanol. Les composés sont purs après ce lavage supplémentaire.

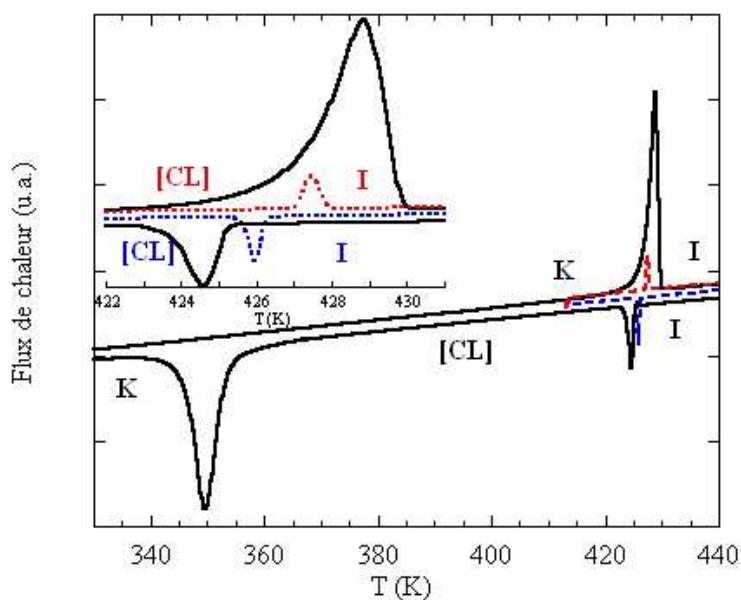


**Figure 3-13:** Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $ZnC_{16}Cl$  lavé (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).

Dans le cas des composés  $ZnC_{10}Cl$  et  $ZnC_{11}Cl$ , les thermogrammes (représentés respectivement dans les figures 3-14 et 3-15) révèlent une phase monotrope, c'est-à-dire qui n'est observée qu'en montée ou descente en température. Ici, cette phase est observée uniquement lors du refroidissement. Ainsi dans le cas du  $ZnC_{10}Cl$  (figure 3-14), la mésophase apparaît qu'après avoir fondu le composé ( $T > 424$  K) en descente en température ( $353$  K  $< T < 383$  K) (traits pointillés en bleu) et aussi après l'avoir refroidi sans le faire recristalliser et en le chauffant à  $T > 384$  K (traits pointillés en rouges). Nous remarquons que pour le  $ZnC_{11}Cl$  est un cas limite avec une température de clarification et une température de fusion très proche (figure 3-15).



**Figure 3-14:** Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote du  $\text{ZnC}_{10}\text{Cl}$  (sens endothermique vers le haut): la séquence est constituée chronologiquement d'une montée en température de 323 K à 473 K, d'une descente à 373 K (en bleu) puis d'une montée en température de 373 K à 433 K et d'un refroidissement à 323 K (en rouge). Un agrandissement de la zone de 373 à 393 K est représenté en encart. Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I). Les crochets indiquent une phase monotrope.



**Figure 3-15:** Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote du  $\text{ZnC}_{11}\text{Cl}$  (sens endothermique vers le haut): la séquence est constituée chronologiquement d'une montée en température de 323 K à 443 K et d'une descente à 413 K (ligne en pointillés) puis d'une montée en température de 413 K à 443 K puis d'un refroidissement à 323 K (en rouge). Nous avons représenté en encart un agrandissement de la zone de 423 à 431 K. Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).

Le tableau 3-5 regroupe les températures de fusion, de clarification et de cristallisation ainsi que les enthalpies associées, observées lors des mesures d'AED pour tous les composés étudiés de la famille  $ZnC_nCl$ .

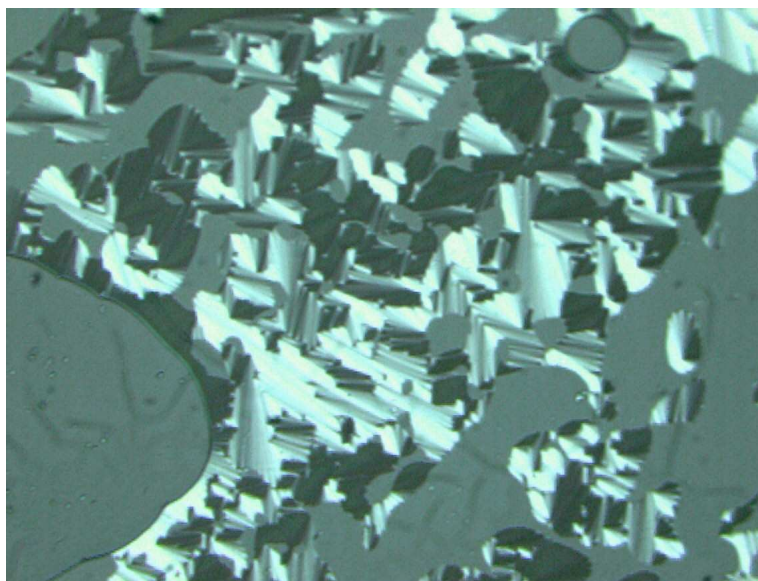
	<b>ZnC<sub>18</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>16</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>13</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>11</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>10</sub>Cl</b>
<b>T<sub>fusion</sub> (K)</b>	409	410	417	431	424
<b>ΔH<sub>fusion</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	78.6	65.5	71.3	68.7	61.6
<b>T<sub>clar</sub> (K)</b>	485	481	462	[427]	[384]
<b>ΔH<sub>clar</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	4.32	4.12	4.84	2.94	1.38
<b>T<sub>crist</sub> (°C)</b>	363	348	365	349	353
<b>ΔH<sub>crist</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-78.1	-59.0	-46.0	-39.8	-40.3

*Tableau 3-5: Caractéristiques des transitions déduites à partir des thermogrammes réalisés à une vitesse de 10 K / min pour les composés de la famille  $ZnC_nCl$ . Les crochets indiquent une phase monotrope.*

Comme pour le  $ZnC_{18}Cl$ , nous avons observé ces composés en microscopie en se plaçant dans le domaine de température correspondant à la mésophase.

## 2.2.2 Microscopie optique polarisée

Concernant l'observation des textures par microscopie, il a été très difficile d'obtenir de bonnes photos car les préparations présentent spontanément un ancrage « homéotrope », ce qui est très fréquent pour les cristaux liquides : les molécules se « piquent » perpendiculairement au substrat. Entre polariseur et analyseur croisés, la texture apparaît noire comme dans le cas d'une phase liquide isotrope bien qu'il s'agisse d'une phase cristal liquide. Un traitement particulier de surface peut obliger les molécules à se mettre « à plat » sur le substrat et l'on peut alors observer la texture de la phase cristal liquide. Cependant, cet arrangement « homéotrope » subsiste et nous n'observons les focales coniques caractéristiques de la phase lamellaire que dans de petits domaines comme le montre le cliché de la figure 3-16 obtenu pour le composé  $ZnC_{13}Cl$ . Ces focales disparaissent au dessus de la température de clarification.



*Figure 3-16:* Cliché de microscopie optique polarisée du  $ZnC_{13}Cl$  réalisé en lumière polarisée à 400 K

Ainsi, pour ces composés, nous avons pu observer, de façon transitoire, une phase lamellaire avec une distance entre les couches que l'on a déterminée par diffraction des RX.

### 2.2.3 Diffraction des rayons X

Nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X en montée en température à T comprise en  $T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{clar}}$  (cf. tableau 3-5) pour le  $ZnC_{16}Cl$  et  $ZnC_{13}Cl$  et en descente en température dans le cas du  $ZnC_{11}Cl$  puisque la phase est monotrope. Dans le cas du  $ZnC_{10}Cl$ , le domaine d'existence de la phase monotrope est trop petit pour qu'elle puisse être observée.

Les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques d'une phase lamellaire dont la distance entre les couches est donnée dans le tableau 3-6.

	<b>ZnC<sub>18</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>16</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>13</sub>Cl</b>	<b>ZnC<sub>11</sub>Cl</b>
<b>d (Å)</b>	32.5	29.6	25.8	23.0

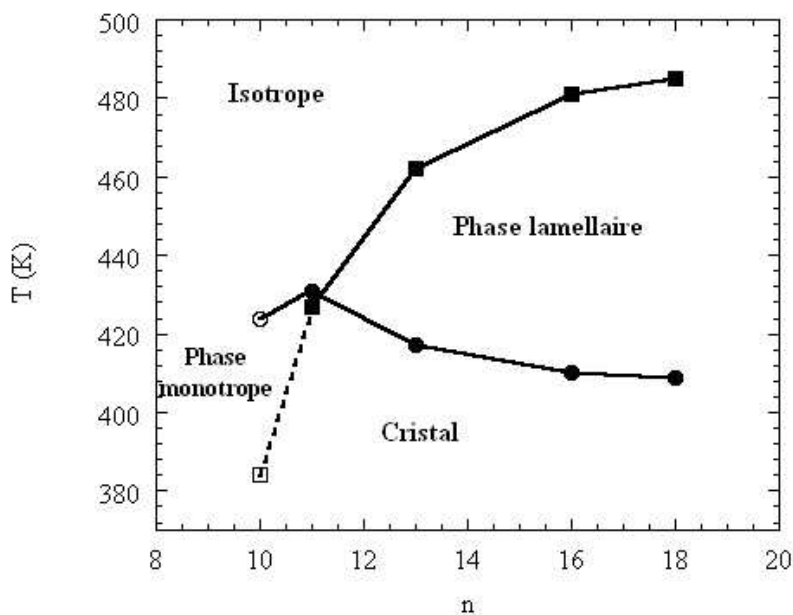
*Tableau 3-6:* Distances interlamellaires obtenues par des mesures de diffraction de rayons X pour les composés de la famille  $ZnC_nCl$

### 2.2.4 Evolution des propriétés cristal liquide en fonction de la longueur de chaîne n

Le tableau 3-5 regroupe les températures de fusion et de clarification observées lors des mesures d'AED pour tous les composés étudiés de la famille  $ZnC_nCl$ . Nous avons représenté, dans la figure 3-17, ces températures de transition en fonction de la longueur de la

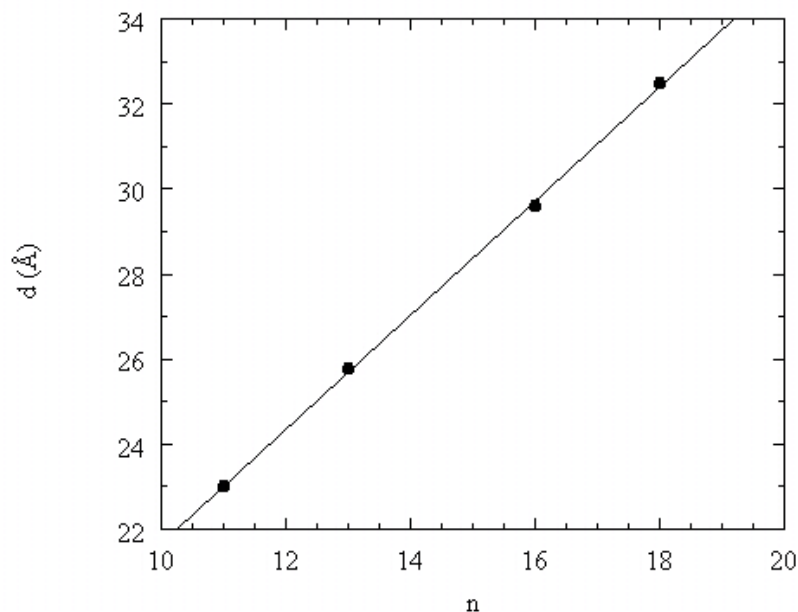


chaîne alkyle,  $n$ . Nous pouvons dire en observant cette figure que la température de clarification augmente régulièrement avec le nombre de carbones de la chaîne alkyle de 384 K pour  $n = 10$  à 485 K pour  $n = 18$ . Ce type de comportement est classique dans une série de cristaux liquides. De plus, si l'on diminue la longueur de chaînes ( $n > 10$ ), la température de fusion diminue de 431 K (pour  $n = 11$ ) à 409 K (pour  $n = 18$ ). Ainsi, pour  $n < 12$ , nous observons une phase monotrope avec une température de fusion supérieure à la température de clarification.

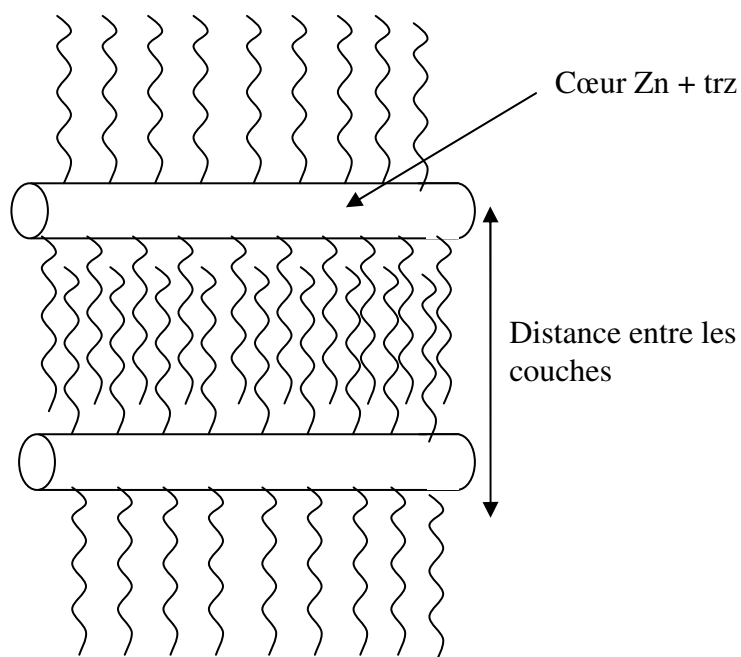


**Figure 3-17:** Diagramme d'existence des phases cristalline, cristal liquide et liquide en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Les températures de fusion et de clarification sont représentées respectivement par des ronds et des carrés.

Nous remarquons une évolution linéaire de la distance interlamellaire avec le nombre de carbone de la chaîne alkyle (figure 3-18). La pente est de 1.34 Å par carbone, ce qui correspond à environ une liaison C-C (environ 1.25 Å en position trans) et non de deux liaisons. Les chaînes sont donc interdigitées, ce qui assure la cohésion de la structure lamellaire. De plus, la valeur à l'origine de 8.51 Å est en accord avec la valeur de 7 Å estimée précédemment pour le cœur  $[Zn(\text{trz})_3]$ . La figure 3-19 représente deux polymères dont les chaînes alkyles sont interdigitées. Il ne faut pas oublier qu'il n'existe pas d'ordre préférentiel dans le plan d'une couche.



*Figure 3-18:* Evolution de la distance entre couches dans la phase lamellaire en fonction du nombre de carbones  $n$  des composés  $ZnC_nCl$ . La droite représentée a pour équation  $d = 8.51 + 1.34n$ .



*Figure 3-19:* Schéma représentant l'organisation en couches des composés  $ZnC_nCl$  avec interpénétration des chaînes

## 2.3 Récapitulatif

D'après les thermogrammes des composés  $ZnC_nCl$ , nous avons pu définir le domaine en température d'existence d'une phase cristal-liquide. Dans le cas du  $ZnC_{10}Cl$  et du  $ZnC_{11}Cl$ , cette phase est monotrope.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des observations en microscopie optique en lumière polarisée (dans la gamme de température décrite en AED) révélant des focales coniques représentatives d'une phase lamellaire. De plus, des mesures de diffraction des rayons X ont permis de confirmer l'organisation de ces matériaux en couches et d'évaluer la distance,  $d$ , entre ces couches.

De plus, la température de clarification varie de façon homogène avec la longueur de la chaîne alkyle greffée au ligand  $n$ , ce qui est caractéristique d'une série classique de cristaux liquides. L'évolution de la distance  $d$  entre les couches, varie en  $d_{C-C} \times n$  et non  $2n$ , ce qui montre que les chaînes alkyles sont interdigitées.

Ces composés de la famille de  $ZnC_nCl$  possèdent donc des propriétés thermotropes mais restent diamagnétiques. En changeant l'ion métallique en  $Fe^{II}$ , nous obtenons des composés à conversion de spin du type  $FeC_nCl$ . Nous nous sommes demandés si ces composés possédaient aussi des propriétés de cristal liquide.

### 3 Les composés $FeC_nCl$ : vers des composés à conversion de spin avec des propriétés de cristaux liquides

Après avoir étudié les propriétés thermotropes d'une série de composés  $ZnC_nCl$ , nous sommes intéressés aux matériaux analogues à base de  $Fe^{II}$ ,  $FeC_nCl$ , qui possèdent des propriétés de conversion de spin. L'étude présentée sera plus particulièrement centrée sur le  $FeC_{18}Cl$ .

#### 3.1 Propriétés magnétiques

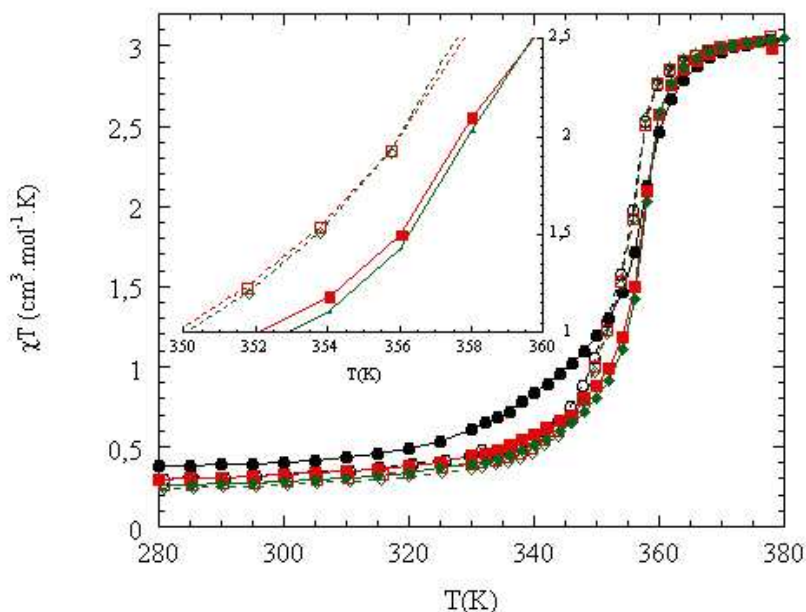
Les composés du type  $FeC_nCl$  montrent une dépendance  $\chi T$  en fonction de  $T$  typique d'une conversion de spin BS ( $S = 0$ )  $\leftrightarrow$  HS ( $S = 2$ ). Par exemple, la figure 3-20 représente une courbe de conversion de spin pour le  $FeC_{18}Cl$  comportant plusieurs cycles en température. Nous observons à basse température des valeurs de  $\chi T$  comprises entre 0.3 et 0.5  $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ , ce qui indique la présence d'une fraction résiduelle HS correspondant aux atomes de Fe situés en bout de chaînes. A partir de cette valeur, nous pouvons calculer la longueur moyenne des chaînes (cf. tableau 3-7). En effet, les ions Fe en bout de chaînes sont toujours HS même à basse température. Le rapport  $\chi T(BT) / \chi T(HT)$  (respectivement  $\chi T$  à basse température et à haute température) correspond à la proportion de Fe en bout de chaînes par rapport au nombre total de Fe. On peut donc en déduire le nombre moyen d'atomes dans une chaîne et sa longueur sachant  $d_{Fe-Fe} = 3.65 \text{ \AA}$ .

Composés	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\chi T$ (BT) $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$	$l$ (Å)
<b>FeC<sub>18</sub>Cl</b>	357	3	0.27	77
	355	4	0.28	75
	355	3	0.44	46
<b>FeC<sub>16</sub>Cl</b>	354	5	0.82	23
	355	7	0.42	48
<b>FeC<sub>10</sub>Cl</b>	334	3	0.06	361

Tableau 3-7: Caractéristiques des courbes de conversion de spin : température de conversion de spin  $T_{1/2}$ , largeur de l'hystérèse  $\Delta T$ , résidu BS ( $\chi T$  (BT)) du second cycle et longueur moyenne des chaînes déduites du résidu HS pour les composés  $FeC_nCl$  ( $\chi T$  (BT)=3.00).

Lors de la première chauffe (ronds noirs remplis), la conversion de spin est moins abrupte que dans les cycles suivants. Ceci peut s'expliquer par la perte d'eau (à  $T > 300$  K) lors de la première chauffe [Vos, 1984 ; Kolnaar, 1997]. Cette eau n'est pas réabsorbée: nous observons par la suite des cycles assez reproductibles avec une température  $T_{1/2}$  (correspondant à la température où les isomères de spin sont en proportion égale ( $\gamma_{HS} = 0.5$ )) située à 357 K et une hystérèse étroite de l'ordre de 3 K. De plus, nous remarquons que la valeur de  $\chi T$  à basse température est plus haute lors de la première montée que lors des autres étapes. Ce résultat tend à montrer que lors de la 1<sup>ère</sup> montée, la perte des molécules d'eau permet la réorganisation, voire la connexion des chaînes.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation en température sur toute la série de composés. Comme dans le cas du  $FeC_{18}Cl$ , les courbes obtenues (cf. annexes 6-2-1) montrent une conversion de spin avec une hystérèse étroite et une première chauffe différente (sauf dans le cas du  $FeC_{10}Cl$ ). Contrairement au  $FeC_{18}Cl$ , la valeur de  $\chi T$  à basse température est plus petite lors de la première chauffe, ce qui pourrait s'expliquer par la rupture des chaînes. Les caractéristiques de ces composés sont données dans le tableau 3-7.



*Figure 3-20: Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $FeC_{18}Cl$  par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe). Plusieurs cycles en température chauffe (symboles pleins) puis refroidissement (symboles creux) ont été réalisés : 1<sup>er</sup> cycle (ronds noirs), 2<sup>ème</sup> cycle (carrés rouges) et 3<sup>ème</sup> cycle (losanges verts)*

La température de conversion de spin et la longueur moyenne de chaînes ne semblent pas varier de façon linéaire en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du ligand comme il

a été précédemment observé pour des ions sphériques comme le  $\text{BF}_4^-$  [Garcia, 1999 ; Haasnoot, 1977 ; Varnek, 1995 ; Roubeau, 2001 ; 2002]. Notons toutefois que dans le cas du  $\text{FeC}_{10}\text{Cl}$ ,  $T_{1/2}$  est particulièrement basse (334 K) et la longueur moyenne du polymère (361 Å) est beaucoup plus élevée par rapport aux valeurs des autres composés (23 à 77 Å).

De plus, si nous comparons un même composé issu de deux synthèses différentes (lots différents), nous observons un comportement pratiquement identique. La seule différence est la longueur moyenne du polymère qui varie légèrement (par exemple de 46 à 77 Å dans le cas du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$ ). En effet, lors de notre synthèse, nous ne contrôlons pas la taille du polymère que nous formons.

Après avoir étudié les propriétés magnétiques de ces composés, nous nous sommes demandés s'ils possédaient des propriétés thermotropes similaires à celles observées pour les composés  $\text{ZnC}_n\text{Cl}$ .

## 3.2 Propriétés de cristal liquide thermotrope

Nous avons réalisé le même type d'étude faite sur les composés de  $\text{ZnC}_n\text{Cl}$  en nous intéressant plus particulièrement au  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$ .

### 3.2.1 Cas du $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$

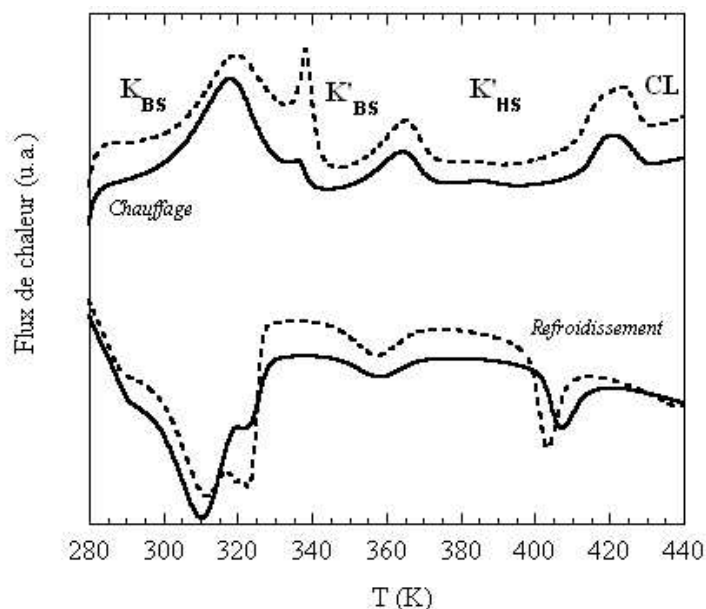
#### 3.2.1.1 Mesures d'AED

Dans le cas du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$ , nous avons obtenu le thermogramme de la figure 3-21 (traits pointillés) qui laisse apparaître 4 pics endothermiques (en montée en température). Nous avons fixé la température maximale de mesure à 460 K afin d'éviter que le composé ne se décompose (oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ). En effet, nous avons observé à l'aide d'un banc Kohfler que le composé commence à jaunir à partir d'environ 420 K. Celui-ci est donc peu stable à partir de cette température. De plus, en chauffant jusqu'à 460 K le composé va se dégrader avant même de devenir un liquide isotrope.

Les 2 premiers pics (à 320 et 338 K) sont dans la gamme de température de fusion du ligand  $\text{C}_{18}\text{trz}$ , nous avons donc un mélange de  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  et de ligand  $\text{C}_{18}\text{trz}$ . Afin d'éliminer ce résidu de ligand libre, nous avons effectué un lavage additionnel comme pour les composés  $\text{ZnC}_n\text{Cl}$  et obtenu le thermogramme en trait plein de la figure 3-21. Nous observons que le pic à 338 K a diminué alors que celui à 320 K reste inchangé. Ceci confirme que le composé comporte encore du ligand non coordonné (que nous ne parvenons pas à éliminer complètement

même en effectuant 2 lavages supplémentaires) et que le pic à 320 K correspond à une transition propre au composé  $FeC_{18}Cl$ . Cette transition ne peut être associée à une fusion car la température associée est beaucoup plus basse que la température de fusion observée pour le  $ZnC_{18}Cl$  (409 K). Il est probable que le pic à 320 K soit lié à une transition cristal-cristal ( $K \rightarrow K'$ ).

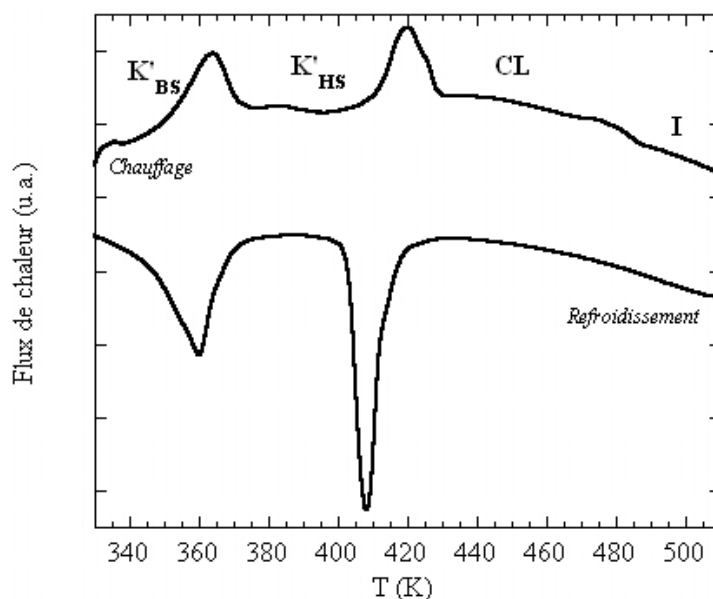
Le pic à 360 K concorde avec la conversion de spin dont l'enthalpie correspondante est de l'ordre d'une dizaine de  $kJ \cdot mol^{-1}$  (tableau 3-8) ce qui est en accord avec les valeurs mesurées par Roubeau [Roubeau, 2001 ; 2002]. Comme la phase isotrope se situe à une température supérieure à 450 K, le pic à 417 K pourrait correspondre à une température de fusion associée au passage de la phase cristal à une phase cristal liquide par analogie avec la transition à 409 K observée pour le  $ZnC_{18}Cl$ . Le tableau 3-8 donne les différentes températures de transition observées.



**Figure 3-21:** Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $FeC_{18}Cl$  sans lavage (traits pointillés) et avec lavages (trait plein) (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K et K' (à l'état bas spin BS et à l'état haut spin HS) et de la mésophase (CL).

Nous avons aussi réalisé le thermogramme du  $FeC_{18}Cl$  (figure 3-22) dans le même domaine de température que le composé  $ZnC_{18}Cl$  même si nous savons que le  $Fe^{II}$  peut s'oxyder (ceci est confirmé par le fait qu'après un premier cycle de température, les cycles ne sont pas reproductibles). Lors de la montée en température, nous observons 3 pics à 363, 417 et 476 K dont les 2 premiers, plus énergétiques apparaissent aussi dans la figure 3-21 et le 3<sup>ème</sup> moins énergétique qui semble correspondre à la clarification. Ce pic n'est pas observé

lors du refroidissement, ce qui pourrait s'expliquer par les phénomènes d'oxydation.



*Figure 3-22:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (premier cycle en température) du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  avec lavage (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal  $K'$  (bas spin BS et haut spin HS), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).

Le tableau 3-8 résume les différentes températures de transition observées. Nous remarquons que le pic de fusion et le pic de clarification sont au moins 4 fois moins énergétiques que ceux observés dans le cas du  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$  mais que les températures associées sont très similaires.

T (K)	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	« Transition »
317	-	$K_{\text{BS}} \rightarrow K'_{\text{BS}}$
327	-	ligand
360	11.2	$K'_{\text{BS}} \rightarrow K'_{\text{HS}}$
419	11.9	$K'_{\text{HS}} \rightarrow \text{CL}$
480	1.32	$\text{CL} \rightarrow \text{I}$

*Tableau 3-8:* Caractéristiques des pics observés dans les thermogrammes du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  lavé représentés dans les figures 3-21 et 3-22

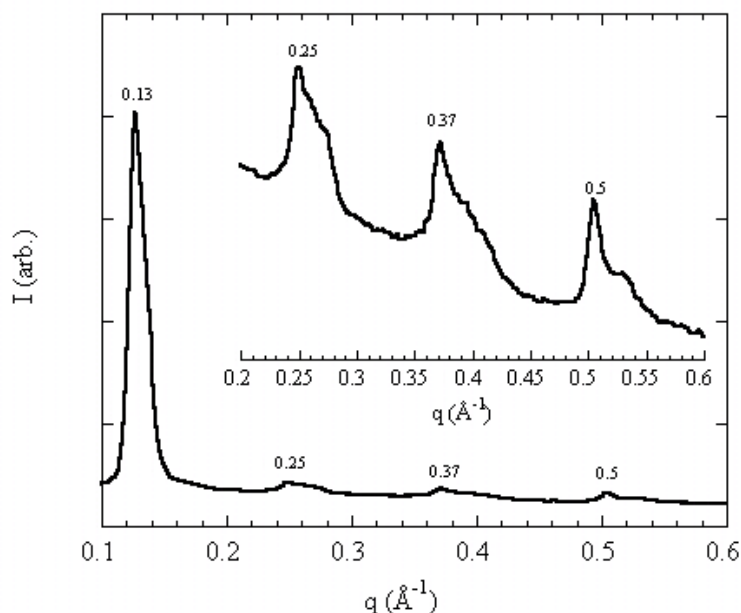
En se plaçant à une température supérieure à 430 K, nous n'avons pas pu observer de texture pour cette phase par microscopie optique polarisée car le  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  commence à s'oxyder. Néanmoins, nous avons complété cette étude par des expériences de diffraction des rayons X en température.



### 3.2.1.2 Diffraction des rayons X

Nous avons représenté les diffractogrammes aux petits angles et aux grands angles à température ambiante (298 K) du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  (cristal) respectivement dans les figures 3-23 et 3-24.

Dans le cas des petits angles, nous observons 4 réflexions pour  $q = 0.13$  ;  $0.25$  ;  $0.37$  et  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à un rapport 1 :2 :3 :4, ce qui veut dire que dans la phase cristal, le composé s'organise en couches séparées d'une distance d'environ  $48 \text{ \AA}$ . Cette distance, plus élevée que dans le cas du  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$  ( $27 \text{ \AA}$ ), correspond au diamètre du polymère de coordination si les chaînes alkyles sont étirées (cf. figure 3-7). Contrairement au  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$ , les polymères s'organisent en couches sans interdigitation des chaînes alkyles.



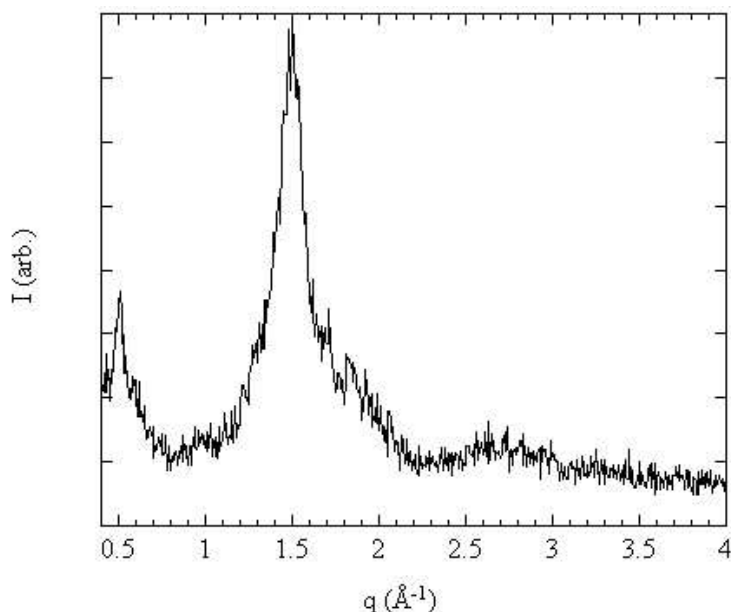
**Figure 3-23:** Diffractogramme aux petits angles du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  à 298 K. Nous avons représenté en encart un zoom de la partie de  $0.2$  à  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour les grands angles, le diffractogramme laisse apparaître un seul pic large à  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  correspondant à une distance de  $4.18 \text{ \AA}$  (figure 3-24). Par comparaison au  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$ , le  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  est beaucoup plus amorphe.

Lors de mesures en température à  $440 \text{ K}$ , un pic large centré sur  $33 \text{ \AA}$  est observé, ce qui est compatible avec la structure obtenue pour le  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$ . Ceci peut s'expliquer par une organisation locale en couches. Le  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  ne développe pas une réelle phase lamellaire, il s'agit d'une pré-organisation smectique. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de ligand

libre (liquide à cette température) ou d'une partie du composé oxydé sous forme liquide.

Ce composé a probablement tendance à s'arranger en couches mais ils ne sont pas stables et s'oxydent, ce qui exclut une étude plus approfondie. D'une façon générale, dans le cas d'un composé CL, toute impureté diminue le domaine d'existence de la phase et peut même la faire disparaître. Ainsi, la présence de ligands non liés peut suffir à supprimer une phase mésomorphe.



*Figure 3-24: Diffractogramme aux grands angles du  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  à 298 K*

Le  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$  passe d'une phase moins cristalline que dans le cas du  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$  à une organisation locale en couches donc l'énergie associée à cette fusion sera plus faible que celle du  $\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$ , ce qui est en accord avec les données d'AED (cf. tableaux 3-4 et 3-8).

### 3.2.2 Autres composés de la famille $\text{FeC}_n\text{Cl}$

Le tableau 3-9 rassemble les températures des différentes transitions observées grâce aux thermogrammes (donnés en annexes 6-2-2) pour les composés de la famille  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ . Contrairement au  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$ , les autres composés  $\text{FeC}_n\text{Cl}$  semblent exempts de ligands non coordonnés après un lavage supplémentaire à l'éthanol car nous n'observons pas de pic correspondant à la fusion de ligand libre.

Dans le domaine de température étudié (273-523 K), nous remarquons :

- un pic à  $T_K$  qui pourrait correspondre à une transition cristal-cristal ( $K \rightarrow K'$ ) que nous ne voyons pas pour le  $\text{FeC}_{13}\text{Cl}$  et le  $\text{FeC}_{10}\text{Cl}$ ,
- un pic correspondant à la conversion de spin à  $T_{CS}$ ,

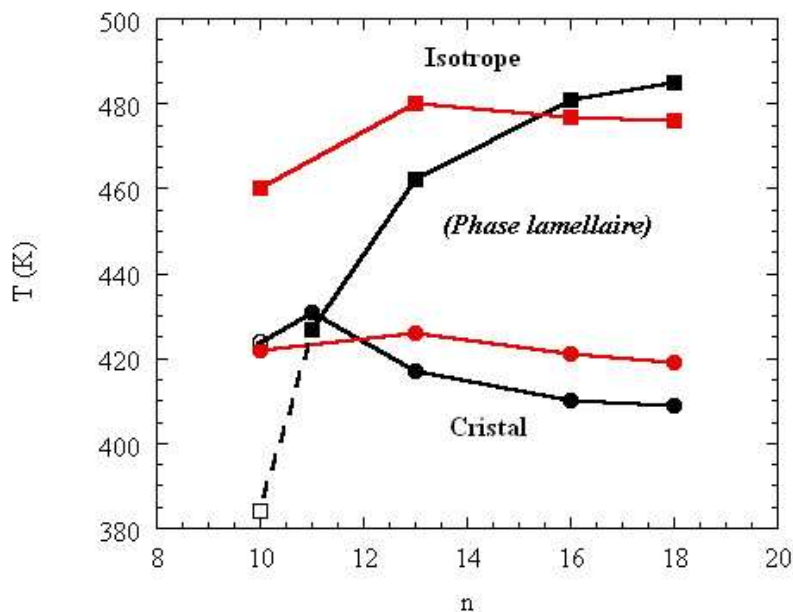
- un pic correspondant à la fusion (passage du cristal vers une « mésophase » :  $K' \rightarrow CL$ ,
- un pic associé à la clarification avec une enthalpie associée plus petite que celle liée à la fusion.

	<b>FeC<sub>18</sub>Cl</b>	<b>FeC<sub>16</sub>Cl</b>	<b>FeC<sub>13</sub>Cl</b>	<b>FeC<sub>10</sub>Cl</b>
<b>T<sub>K</sub> (K)</b>	320	298	<273	<273
<b>ΔH<sub>K</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-	7.25	-	-
<b>T<sub>CS</sub>(K)</b>	363	362	364	362
<b>ΔH<sub>CS</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	11.2	6.46	3.24	3.35
<b>T<sub>fusion</sub> (K)</b>	419	421	426	422
<b>ΔH<sub>fusion</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	11.9	6.99	2.49	4.66
<b>T<sub>clar</sub> (K)</b>	476	477	480	460
<b>ΔH<sub>clar</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	1.32	1.02	1.85	1.03

*Tableau 3-9: Températures des différentes transitions obtenues grâce aux thermogrammes pour les composés FeC<sub>n</sub>Cl*

Nous n'avons pas réalisé de diffraction de rayons X sur ces composés mais nous pouvons supposer qu'ils se comportent comme le FeC<sub>18</sub>Cl et ne développent pas une réelle phase lamellaire. Ceci pourrait s'expliquer par des phénomènes d'oxydation des ions Fe<sup>II</sup> et non par la présence de ligands non coordonnés car les composés ne semblent pas comporter des traces de ligands libres. La dégradation des polymères de coordination est confirmée par le fait qu'après une montée en température à 523K, les thermogrammes associés aux cycles de température suivants ne sont pas reproductibles et présentent de nombreuses anomalies.

Par analogie avec les composés ZnC<sub>n</sub>Cl, nous avons tracé dans la figure 3-23 l'évolution des températures de fusion et de clarification en fonction de la longueur des chaînes aliphatiques afin d'obtenir un diagramme de phase. Nous remarquons que le domaine d'existence de la « phase lamellaire » est plus petit que dans le cas du ZnC<sub>n</sub>Cl, avec des T<sub>fusion</sub> plus hautes et des T<sub>clar</sub> plus basses (dans le cas n = 16 et n = 18).



**Figure 3-25:** Diagramme d'existence des phases cristallines, cristal liquide, liquide en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Les températures de fusion et de clarification sont représentées respectivement par des ronds et des carrés en rouge pour les composés  $FeC_nCl$  et en noir pour les  $ZnC_nCl$ .

### 3.3 Récapitulatif

Les composés  $FeC_nCl$  présentent des propriétés de conversion de spin dans une gamme de température de 330-360 K. La température  $T_{1/2}$  ne semble pas varier de façon régulière avec n.

De la même manière que les composés  $ZnC_nCl$ , nous avons réalisé une série d'analyses, en se focalisant sur le  $FeC_{18}Cl$ , afin de savoir si celui-ci présentait des propriétés de cristal liquide thermotrope. Les mesures d'AED ont montré la possible existence d'une mésophase mais aussi la présence de ligand libre au sein du solide que nous ne parvenons pas à éliminer par rinçage à l'éthanol. De par l'instabilité des ions  $Fe^{II}$ , l'étude de cette mésophase a été limitée à la diffraction des rayons X qui a permis de déterminer que ce matériau a une tendance à s'organiser en couches sans développer une réelle phase lamellaire. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le composé soit peu stable en température.

Il est donc difficile d'obtenir des mésophases avec ces composés  $FeC_nCl$ . En effet, les températures de fusion et de clarification sont plus élevées que la température de début d'oxydation du composé. Ainsi, il faudrait abaisser en température le domaine d'existence de la mésophase en jouant par exemple sur la nature du contre-ion. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les composés du type  $FeC_nptol$ .

## 4 Les composés $\text{FeC}_n\text{ptol}$ : vers des propriétés de gélifiant

Après avoir vu que nous ne parvenons pas à obtenir de réelles mésophases stables avec les composés  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ , nous nous sommes intéressés aux composés similaires avec un contre-ion différent, les  $\text{FeC}_n\text{ptol}$ . Nous allons donc étudier les propriétés magnétiques de ces matériaux et considérer leur capacité à développer ou pas des mésophases.

Notons que ces composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  sont plus stables en température que les  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ .

### 4.1 Propriétés magnétiques

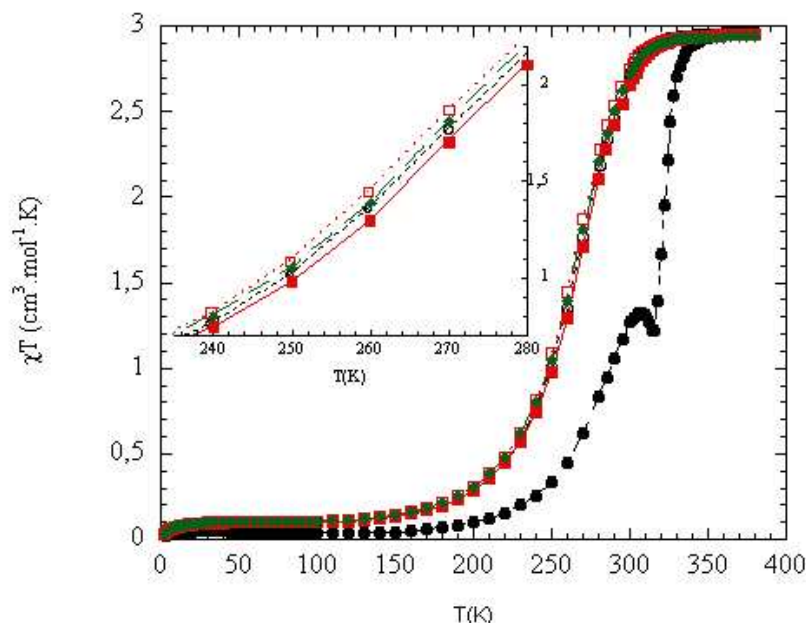
Nous avons effectué des mesures magnétiques en température sur les composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$ . Les caractéristiques des courbes de conversion de spin sont recensées dans le tableau 3-10.

Composés	Nom du lot	$T_{1/2}$ (K)	$\Delta T$ (K)	Remarque	$\chi T$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )		$l$ (Å)
					BT	HT	
$\text{FeC}_{18}\text{ptol}$	PG1	266	-	Ano. accentuée	0.10	2.98	214
	PG2	270	-	Ano. accentuée	0.26	3.13	84
	PG3	270	-	Ano. accentuée	0.11	2.83	184
	PG4	265	5	Ano. disparaît	0.38	3.00	54
	PG5	322	-	Ano. disparaît	0.06	2.85	348
	ST1	265	5	Ano. disparaît	0.09	2.91	224
$\text{FeC}_{16}\text{ptol}$	PGA1	323	7	-	0.10	2.94	215
$\text{FeC}_{13}\text{ptol}$	PGB2	290	10	-	0.23	3.00	92

*Tableau 3-10: Caractéristiques des différents composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  synthétisés : température de conversion de spin  $T_{1/2}$  (déterminée lors du refroidissement du 2<sup>ème</sup> cycle), largeur de l'hystérèse  $\Delta T$  (mesurée pour le 2<sup>ème</sup> cycle), remarques (Ano. correspond à l'anomalie observée, c'est-à-dire la chute de  $\chi T$ ), valeurs de  $\chi T$  à basse (BT) et haute température (HT) et longueur moyenne de la chaîne ( $l$ ).*

Dans le cas de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ , différents lots synthétisés ont été analysés. La figure 3-26 représente le comportement typique de conversion de spin avec une valeur de  $\chi T$  à basse température d'environ  $0.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  due aux « résidus HS ». La courbe correspondant à la première montée en température montre une anomalie. En effet, de 2 à 307 K,  $\chi T$  augmente de 0.04 à  $1.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  puis chute à  $1.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  de 307 K à 315 K et augmente de façon abrupte à partir de 307 K jusqu'à atteindre sa valeur maximale. A partir du 2<sup>ème</sup> cycle, les cycles sont reproductibles. L'anomalie disparaît à partir du refroidissement du 1<sup>er</sup> cycle, ce qui peut s'expliquer par la perte du solvant. Ce type de comportement est observé pour tous

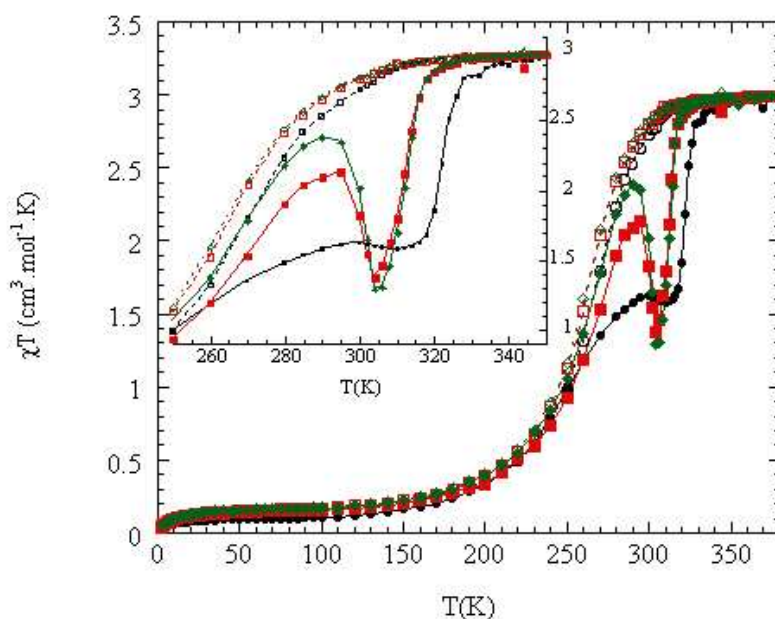
les échantillons de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  avec une atténuation plus ou moins rapide sauf pour 3 lots, le PG1, le PG2 et le PG3 où ce phénomène s'accroît lors de la montée en température, c'est-à-dire que  $\chi T$  chute de plus en plus au fur et à mesure des cycles.



*Figure 3-26: Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  (ST1) par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe). Plusieurs cycles en température chauffe (symboles pleins) puis refroidissement (symboles creux) ont été réalisés : 1<sup>er</sup> cycle (ronds en noir), 2<sup>ème</sup> cycle (carrés rouges) et 3<sup>ème</sup> cycle (losanges verts).*

La figure 3-27 représente 3 cycles de mesures effectuées sur le PG1. Lors de la montée en température, on observe le même type d'anomalie avec un maximum et un minimum locaux respectivement à 290 et 305 K (pour le 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> cycles). En effet, de 150 à 290 K, la conversion de spin se fait de manière peu abrupte :  $\chi T$  augmente de 0.1 à 2.2  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . A 290 K, la valeur de  $\chi T$  chute brutalement à 1.2  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  ce qui signifierait qu'une partie des ions  $\text{Fe}^{II}$  HS repassent en état BS. Puis à partir de 305 K,  $\chi T$  augmente de façon plus abrupte que dans la première étape. Plus l'on effectue des cycles en température, plus ce phénomène est marqué. Lors des boucles en température, l'échantillon est recuit et semble être plus homogène. Cependant, ce phénomène n'a été observé que sur 3 échantillons de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  sur 8 synthétisés. Il ne semble pas être associé à la présence de solvants dans le composé car celui-ci a le même type de comportement après avoir passé 10 h dans une étuve à vide à 373 K. Cette anomalie pourrait s'expliquer par une transition structurale dont la température est comprise dans la gamme de température de la conversion de spin. Cette hypothèse sera discutée à partir de mesures de diffraction de rayons X dans un paragraphe

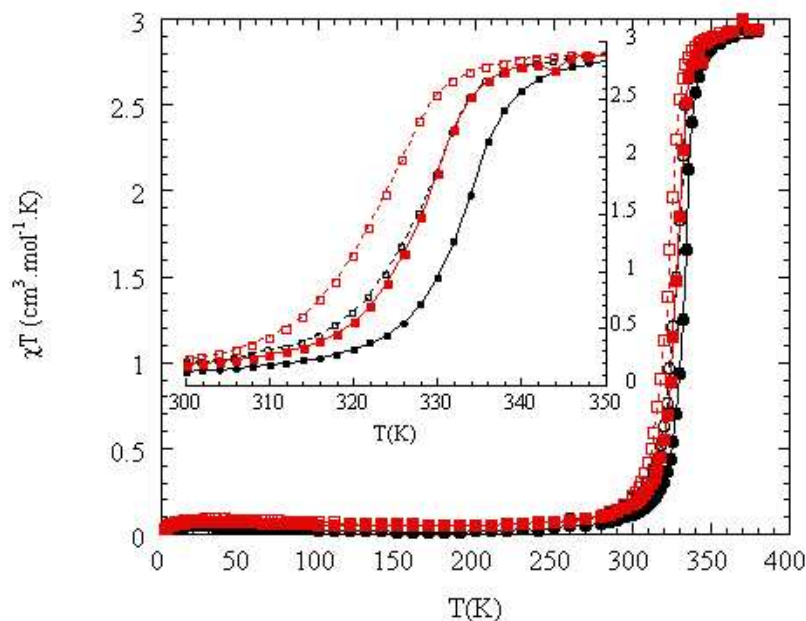
suisant.



*Figure 3-27: Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  (PG1) par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe). Plusieurs cycles en température chauffe (symboles pleins) puis refroidissement (symboles creux) ont été réalisés : 1<sup>er</sup> cycle (ronds en noir), 2<sup>ème</sup> cycle (carrés rouges) et 3<sup>ème</sup> cycle (losanges verts). Nous avons représenté en encart 1 agrandissement de la courbe de 250 à 350 K.*

Les composés  $\text{FeC}_{16}\text{ptol}$  et  $\text{FeC}_{13}\text{ptol}$  montrent une dépendance  $\chi T$  en fonction de T classique d'une conversion de spin. Les courbes de conversion de spin respectives sont représentées par la figure 3-28 et en annexes 6-3-1-1. Celles-ci présentent une hystérèse étroite (cf. tableau 3-9). On remarque que la conversion de spin se déplace vers des températures plus petites après un cycle (figure 3-28) de par la perte de solvant.

De manière générale,  $T_{1/2}$  ne semble pas vérifier une loi de dépendance avec n, la longueur de la chaîne alkyle (tableau 3-9). Les courbes de  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  sont plus abruptes que celles du  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ , la conversion de spin est donc ici plus coopérative que dans le premier cas. De plus, nous avons pu grâce à ces mesures déduire, à partir de la valeur  $\chi T$  à basse température, la longueur moyenne du polymère de coordination qui dépend très fortement de la synthèse et varie donc d'un lot à l'autre. Cette longueur peut être aussi déduite par diffusion dynamique de la lumière car contrairement aux  $\text{ZnC}_n\text{Cl}$  et  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ , les composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  sont solubles dans certains solvants. C'est ce que nous nous proposons de discuter au paragraphe suivant.



**Figure 3-28:** Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{FeC}_{16}\text{ptol}$  par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe). Plusieurs cycles en température (chauffe (symboles pleins) puis refroidissement (symboles creux)) ont été réalisés : 1<sup>er</sup> cycle (ronds en noir) et 2<sup>ème</sup> cycle (carrés rouges).

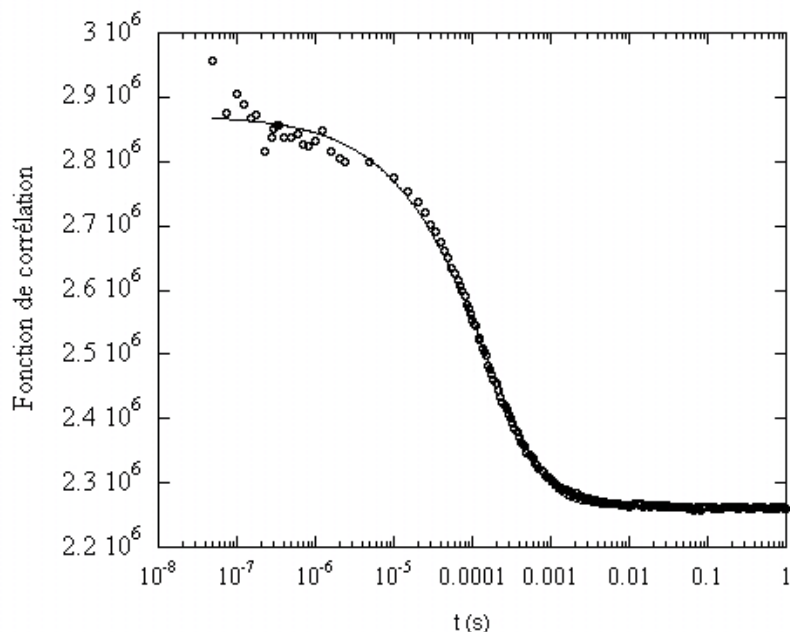
## 4.2 Mesures en diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Nous avons effectué des mesures de diffusion dynamique de la lumière des composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  dissous (0.5 % en masse) dans un mélange 50 % chloroforme / 50 % décane.

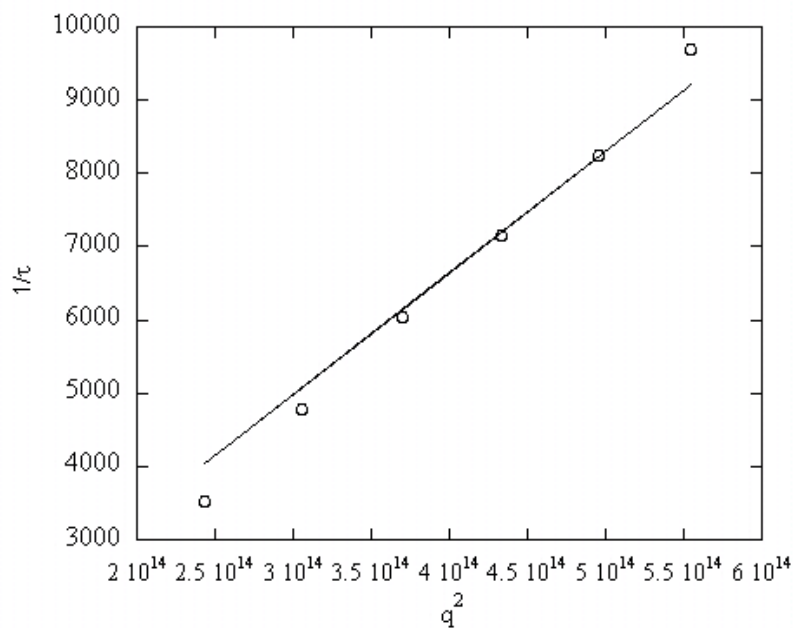
Pour chaque angle de mesure, on obtient une fonction de corrélation comme représentée en la figure 3-25 où l'on obtient un temps caractéristique de  $1.7 \cdot 10^{-4}$  s (cf. chapitre 2). On trace alors  $1/\tau$  en fonction de  $q^2$  (figure 3-26) qui représente une droite de coefficient directeur D (coefficient de diffusion) à partir duquel nous avons déduit le diamètre de l'objet.

Dans le cas de la figure 3-26 et du composé  $\text{FeC}_{16}\text{ptol}$ , nous obtenons un coefficient directeur D correspondant à un diamètre de 33 nm.





*Figure 3-29:* Fonction de corrélation  $C(\tau)$  obtenue pour l'échantillon de  $\text{FeC}_{16}\text{ptol}$  à un angle de  $90^\circ$  (cercles noirs). Le paramétrage en ligne continue a pour équation  $y = 2.23.10^6 + 6.07.10^5 (\exp(-\frac{t}{1.7.10^{-4}})^{0.60})$ .



*Figure 3-30:* Variation de l'inverse du temps caractéristique en fonction du carré de la norme vecteur de diffusion pour le composé  $\text{FeC}_{16}\text{ptol}$ . La droite représentée en trait plein a pour équation  $\frac{1}{\tau} = 1.6610^{-11} \times q^2$ .

Le tableau 3-11 représente les différentes mesures de DLS effectuées ainsi que les longueurs déterminées par mesures magnétiques. Nous notons que les valeurs de DLS et de magnétisme diffèrent ce qui pourrait s'expliquer par l'agrégation des chaînes en solution qui augmenterait la taille moyenne (dans le cas où on trouve  $l_{\text{DLS}} > l_m$ ) et la présence de ligands libres qui diminuerait la longueur moyenne (dans le cas où on trouve  $l_{\text{DLS}} < l_m$ ).

Composés	lot	$l_{\text{DLS}}$ (nm)	$l_m$ (nm)	$\alpha$
<b>FeC<sub>18</sub>ptol</b>	PG1	12	21	0.65
<b>FeC<sub>16</sub>ptol</b>	PGA1	33	22	0.60
<b>FeC<sub>13</sub>ptol</b>	PGB2	37	9	0.62

*Tableau 3-11: Longueurs de chaînes des composés FeC<sub>n</sub>ptol déterminées par diffusion dynamique ( $l_{\text{DLS}}$ ) de la lumière et par étude magnétique ( $l_m$ ) et coefficient de polydispersité  $\alpha$  obtenu par diffusion dynamique de la lumière*

Nous nous sommes aussi intéressés aux propriétés thermotropes de ces composés en particulier par mesure d'AED.

### 4.3 Mesures d'AED

Comme les composés FeC<sub>n</sub>Cl, nous ne parvenons pas à rendre les composés FeC<sub>n</sub>ptol liquides sans le décomposer. Nous avons réalisé des mesures à froid (de 220 à 380 K) et à chaud (de 323 à 553 K) en gardant bien à l'esprit que les composés commencent à se décomposer vers 423 K, ce qui est confirmé par des thermogrammes non reproductibles après une première chauffe à 553 K. Lors de ces mesures d'AED pour les différents composés FeC<sub>n</sub>ptol, nous n'avons pas observé de pics associés à la fusion de ligands libres C<sub>n</sub>trz, ce qui n'exclut pas leur présence de façon minoritaire et leur influence sur les mesures de diffusion dynamique de la lumière.

#### 4.3.1 Cas du FeC<sub>18</sub>ptol

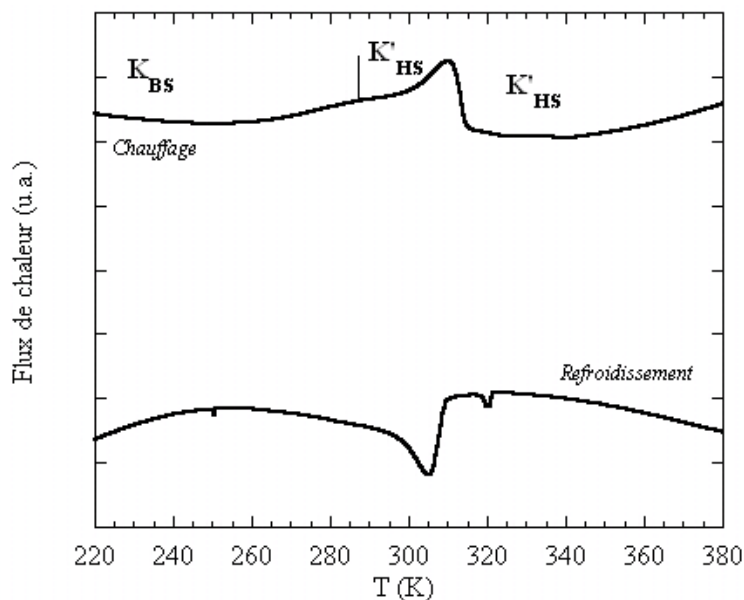
Nous avons obtenu le même type de thermogrammes (figure 3-31 et figure 3-32) pour les différents lots de FeC<sub>18</sub>ptol.

A basse température (figure 3-31), nous observons deux pics qui sont collés dont :

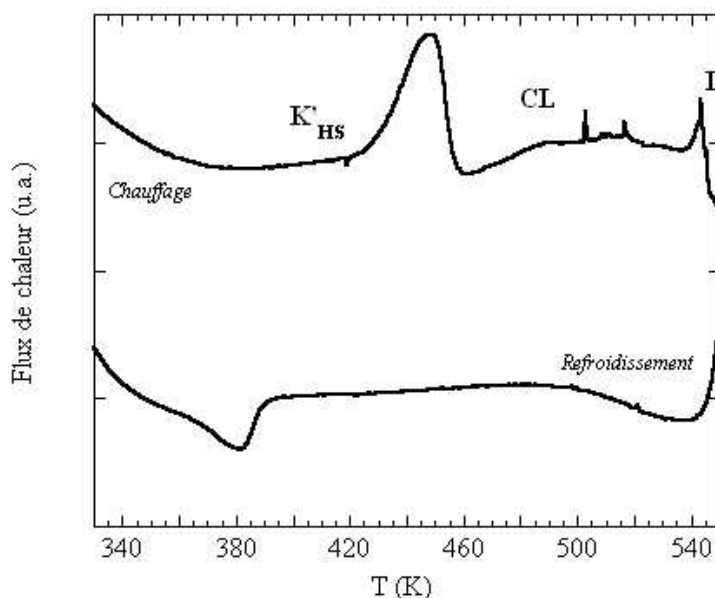
- un pic large centré sur 290 K qui correspond à la conversion de spin
- un pic plus étroit à 310 K qui, par analogie avec le FeC<sub>18</sub>Cl pourrait être associé à une transition cristal-cristal (K→K').

A plus haute température (figure 3-32), le thermogramme révèle deux pics en montée

en température dont le 1<sup>er</sup> à 451 K d'enthalpie plus grande et le second à 543 K. Ainsi, nous pourrions attribuer ces pics respectivement à la fusion et à la clarification. Entre ces pics, nous remarquons un signal « bruité », ce qui est sûrement dû à la dégradation du  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ . De plus, en descente en température, un seul pic est observé comme pour le  $\text{FeC}_{18}\text{Cl}$ ; ceci suggère l'oxydation du composé et donc sa décomposition.



*Figure 3-31:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (2<sup>ème</sup> cycle en température) du  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  (PG4) (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K et K' (à l'état bas spin BS et à l'état haut spin HS).



*Figure 3-32:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (2<sup>ème</sup> cycle en température) du  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  (PG4) (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' à l'état haut spin (HS), de la mésophasse (CL) et de la phase isotrope.

Les températures des différentes transitions et les enthalpies associées sont données dans le tableau 3-12 pour le composé  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ .

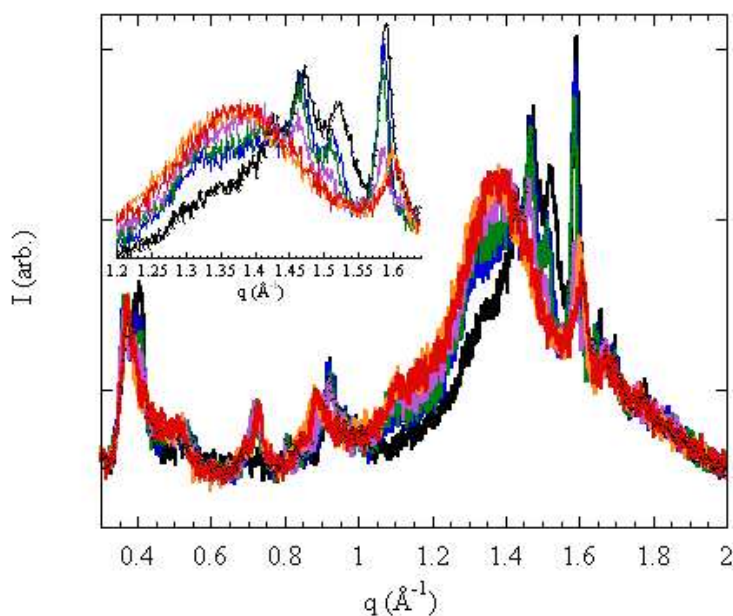
Nous avons réalisé des mesures préliminaires de diffraction de rayons X à différentes températures afin d'observer la transition structurale (cristal-cristal).

Lorsqu'on augmente la température (figure 3-33), on observe une évolution des diffractogrammes. En effet, en s'intéressant à la partie  $q = 1-1.7 \text{ \AA}^{-1}$ , on note des différences remarquables pour les spectres à  $T < 318 \text{ K}$  et ceux à  $T > 318 \text{ K}$ . On peut donc dire qu'il y a une transition structurale entre 318 et 323 K (l'erreur sur ces températures peut atteindre 10 K avec ce type de mesure). Il est bon de noter que ce phénomène observé est réversible.

Ainsi, nous pourrions expliquer l'allure de la courbe de conversion de spin avec le maximum et minimum locaux par une transition entre :

- la phase 1 (à basse température) avec une conversion de spin moins abrupte présentant une hystérèse
- La phase 2 avec une conversion plus abrupte avec hystérèse (figure 3-34).

Ainsi un seul décalage de la transition cristal-cristal et/ou une modification de la courbe de conversion de spin de l'une des deux phases pourrait faire apparaître ou disparaître le minimal et le maximal locaux (figure 3-34). Ceci explique que l'on peut avoir des lots différents.



**Figure 3-33:** Diffractogrammes aux grands angles du  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  à 298 K (en noir), 313 K (en bleu), 318 K (en vert), 323 K (en violet), 333 K (en orange) et 353 K (en rouge) réalisés en montée en température

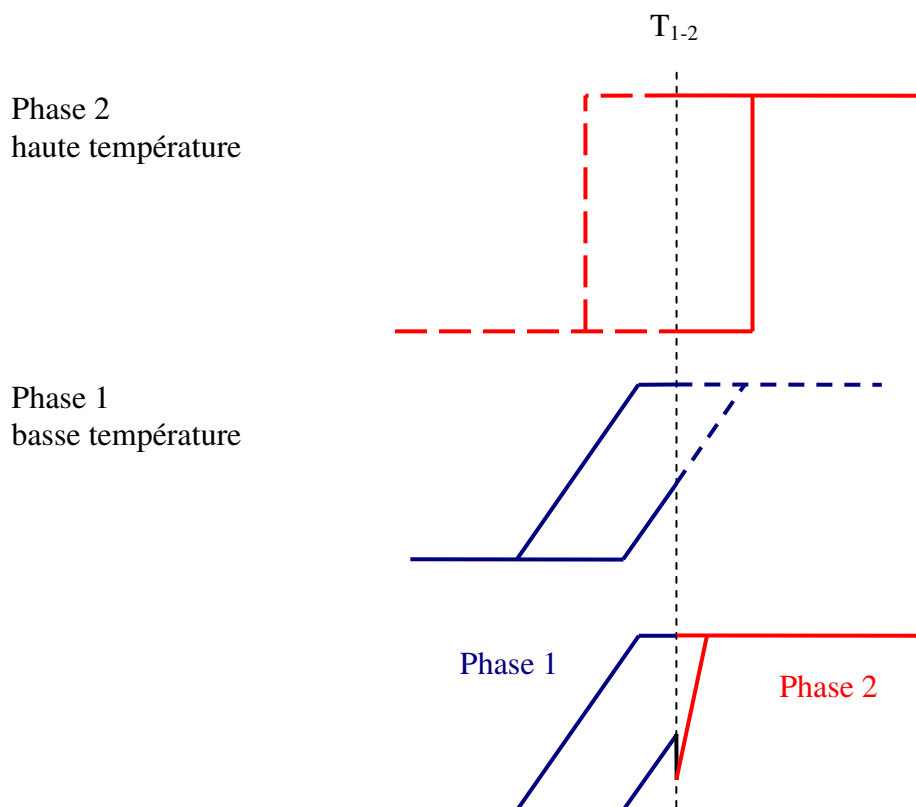


Figure 3-34: Schéma hypothétique expliquant la courbe de conversion de spin observée pour PG1

### 4.3.2 Autres composés de la famille $FeC_nptol$

Comme pour le  $FeC_{18}ptol$ , nous avons réalisé les thermogrammes à basses et hautes températures (cf. annexes 6.3.1.2) pour les différents composés  $FeC_nptol$ . Nous avons recensé les températures des différentes transitions et leurs enthalpies associées dans le tableau 3-12. Comme pour les composés  $FeC_nCl$ , les thermogrammes en montée en température révèlent 4 pics dont :

- un 1<sup>er</sup> pic à une température inférieure à 300 K qui semble correspondre à une transition cristal-cristal (que nous n'observons pas dans le cas où  $n = 13$  et  $n = 16$  car cette température est en dessous du domaine de température étudié). La température de cette transition semble augmenter lorsque la taille des chaînes alkyles augmente.
- un 2<sup>ème</sup> pic autour de 310-330 K associé à la conversion de spin.
- un 3<sup>ème</sup> pic vers 450 K correspondant à la fusion (passage de la phase cristal à la phase cristal-liquide).
- un 4<sup>ème</sup> pic lié à la clarification qui n'existe pas dans le cas de  $n = 10$  peut-être

du fait d'une phase monotrope.

Les températures de fusion et de clarification sont plus élevées que celles associées aux composés  $ZnC_nCl$  et  $FeC_nCl$ . Comme pour les composés de  $FeC_nCl$ , nous observons une transition correspondant à une transition cristal-cristal mais à plus basse température. Par exemple, cette température se situe à 290 K pour le  $FeC_{18}ptol$  et à 320 K pour le  $FeC_{18}Cl$ . Ainsi, la nature du contre-ion semble jouer sur les différentes températures de transitions.

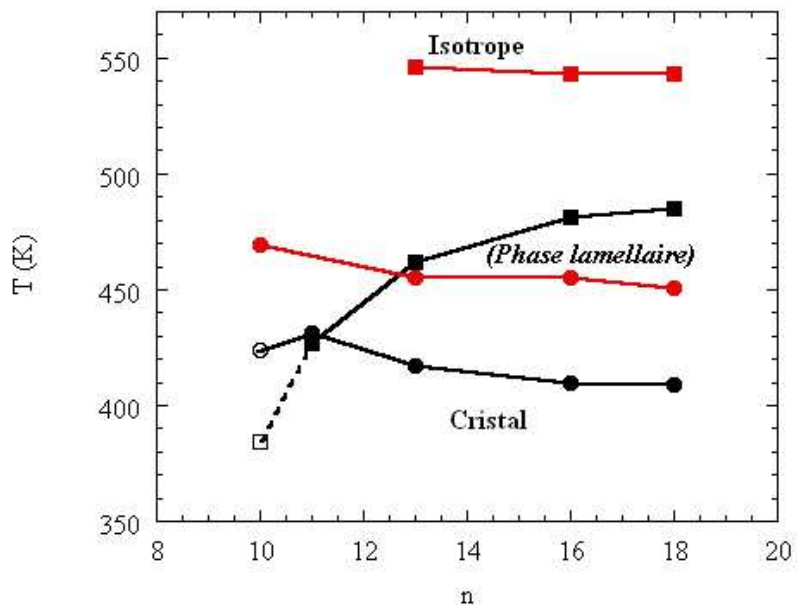
Lors de la descente en température, un seul pic (associé à la cristallisation) est observé comme dans le cas du  $FeC_nCl$  ; ce qui pourrait être lié à une dégradation partielle du composé par oxydation. En effet, après une première chauffe, les cycles suivants ne sont pas du tout reproductibles et à la fin de la mesure, le composé a pris une couleur marron.

Nous n'avons pu confirmer l'existence et la structure de cette mésophase par des mesures de diffraction de RX.

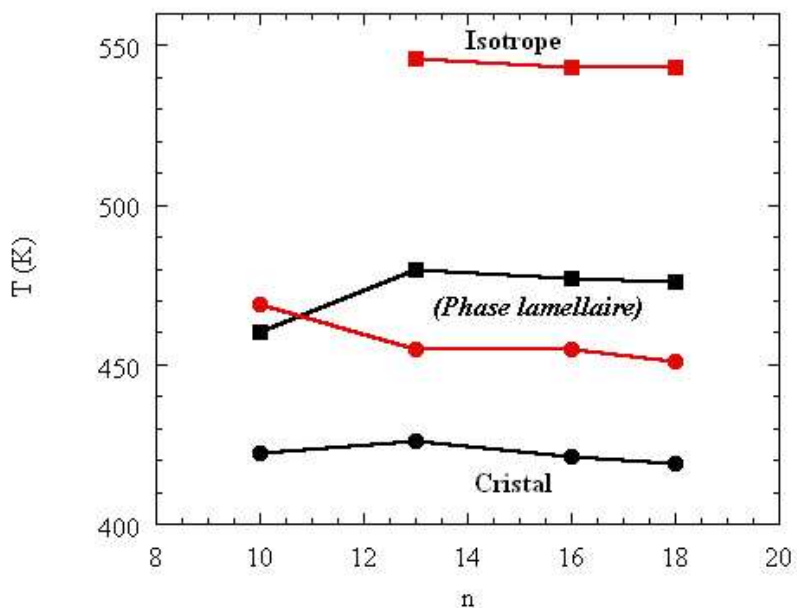
Nous pouvons également tracer un diagramme d'existence des différentes phases avec des températures de fusion et de clarification qui sont plus élevées que dans le cas des composés  $ZnC_nCl$  et  $FeC_nCl$  (figures 3-35 et 3-36)

	<b>FeC<sub>18</sub>ptol</b>	<b>FeC<sub>16</sub>ptol</b>	<b>FeC<sub>13</sub>ptol</b>	<b>FeC<sub>10</sub>ptol</b>
<b>T<sub>K</sub> (K)</b>	290	268	<220	<220
<b>ΔH<sub>K</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-	31.0	-	-
<b>T<sub>CS</sub>(K)</b>	310	327	330	326
<b>ΔH<sub>CS</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	-	27.0	39.0	10.1
<b>T<sub>fusion</sub> (K)</b>	451	455	455	469
<b>ΔH<sub>fusion</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	19.3	19.4	14.1	4.43
<b>T<sub>clar</sub> (K)</b>	543	543	546	-
<b>ΔH<sub>clar</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	1.73	1.52	2.42	-

*Tableau 3-12: Températures des différentes transitions obtenues grâce aux thermogrammes pour les composés FeC<sub>n</sub>ptol*



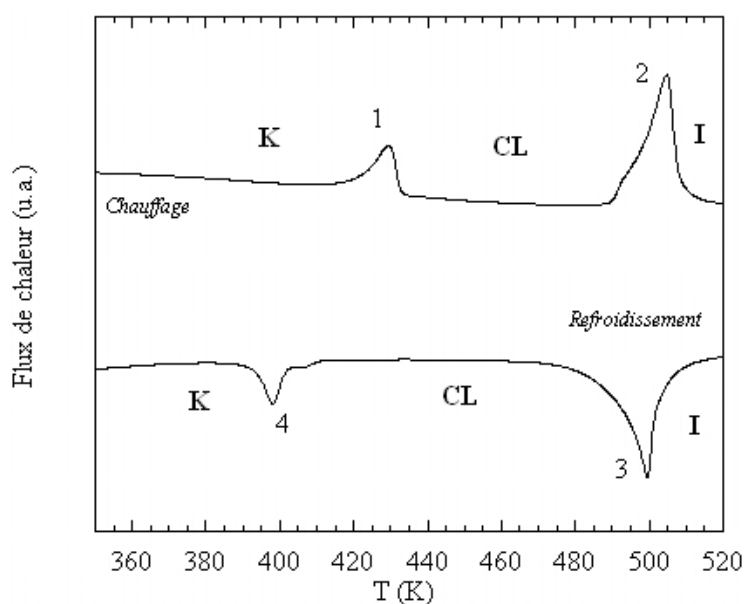
**Figure 3-35:** Diagramme d'existence des phases cristallines, cristal liquide, liquide en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Les températures de fusion et de clarification sont représentées respectivement par des ronds et des carrés en rouge pour les composés  $FeC_nptol$  et en noir pour les  $ZnC_nCl$ .



**Figure 3-36:** Diagramme d'existence des phases cristallines, cristal liquide, liquide en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. Les températures de fusion et de clarification sont représentées respectivement par des ronds et des carrés en rouge pour les composés  $FeC_nptol$  et en noir pour les  $FeC_nCl$ .

### 4.3.3 Cas du $ZnC_{18}ptol$

Le thermogramme (figure 3-37) du composé  $ZnC_{18}ptol$  (lavé) révèle la présence de 2 pics endothermiques en montée de température et 2 pics exothermiques en descente de température dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3-11. Ainsi, de par leur valeur de  $\Delta H$  et de température, nous pouvons associer les pics 1 et 4 ; 2 et 3. Si nous nous focalisons sur la montée en température, la phase entre les 2 pics semble assez ordonnée car le pic 2 à 506 K a une enthalpie importante. De plus, la différence de température entre les 2 pics associés 2 et 3 est faible, ce qui exclut que cette phase soit une phase cristalline. Nous pourrions donc attribuer le pic 1 à une transition entre une phase cristal à une phase CL ordonnée et le pic 2 à une transition entre la phase CL à la phase isotrope. Des mesures complémentaires notamment en diffraction des rayons X seraient nécessaires. Les températures de fusion et de clarification sont plus élevées que dans le cas du  $ZnC_{18}Cl$  comme nous l'avons observé en comparant les températures de transition du composé  $FeC_nptol$  à celles du  $FeC_nCl$ .



*Figure 3-37:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote ( $2^{ème}$  cycle en température) du  $ZnC_{18}ptol$  lavé (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal (K), de la mésophase (CL) et de la phase isotrope (I).



<b>Pics</b>	<b>T(K)</b>	<b><math>\Delta H</math> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	430	15
<b>2</b>	506	35
<b>3</b>	501	- 38
<b>4</b>	398	- 17

Tableau 3-13: Caractéristiques des pics du thermogramme de la figure 3-37, obtenu pour le  $ZnC_{18}ptol$

#### 4.4 Bilan sur les composés $\text{FeC}_n\text{ptol}$

Les composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  présentent des conversions de spin avec des hystérèses étroites. Celles-ci sont plus coopératives que dans le cas des  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ . Comme pour les solides  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ , la température  $T_{1/2}$  ne semble pas évoluer régulièrement avec  $n$ .

Les mesures d'AED ont révélé la présence de 3 transitions (hormis la conversion de spin) :

- à  $T < 300$  K, une transition qui semble être du type cristal-cristal comme le montrent les mesures de diffraction des RX pour le  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ ,
- autour de  $T = 450$  K, une transition qui pourrait correspondre à la fusion (passage d'une phase cristal vers une mésophase),
- vers 540 K, la clarification (le passage à la phase isotrope),

Dans le cas de  $\text{FeC}_{10}\text{ptol}$ , nous n'observons que le pic de la fusion en montée en température, peut-être du fait de l'existence d'une phase monotrope comme dans le cas du  $\text{ZnC}_{10}\text{ptol}$ . Comme ces mesures ont été effectuées dans le domaine de température où le composé commence à se dégrader, nous n'observons en descente qu'un seul pic (associé à la cristallisation). Le changement de contre-ion semble influencer les températures de fusion et de clarification car les températures observées dans le cas du  $\text{FeC}_n\text{pol}$  sont largement supérieures à celles correspondant au  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ . Bien qu'aucune mesure de diffraction des rayons X n'ait pu confirmer la présence de cette mésophase, nous pouvons supposer que ces composés, comme les polymères  $\text{FeC}_n\text{Cl}$ , ne développent pas une réelle phase lamellaire à cause des phénomènes d'oxydation.

Ainsi, l'idée d'obtenir des matériaux métallomésogènes à conversion de spin, à base de  $\text{Fe}^{II}$  semble assez problématique. Néanmoins, les composés  $\text{FeC}_n\text{ptol}$  sont capables de gélifier des solvants comme nous le verrons dans le chapitre suivant, ce qui ouvre une nouvelle voie de mise en forme de ces solides peu cristallins.

## 5 Conclusion du chapitre 3

Les composés MCnA possèdent une structure de forme cylindrique composée d'un cœur rigide (ion métallique + triazole) entouré de longues chaînes alkyles flexibles et semblent posséder les caractéristiques de composés mésomorphes et aussi de gélifiants de solvants organiques.

La première famille de composés étudiée est la série des  $ZnC_nCl$  qui ont des propriétés diamagnétiques mais sont plus cristallins et plus stables en température que les homologues à base de  $Fe^{II}$ . Ces composés se comportent comme une série classique de cristaux liquides avec une température de clarification évoluant régulièrement avec  $n$ . La nature de la mésophase est une phase lamellaire : les polymères de coordination s'organisent en couches en intercalant leurs chaînes alkyles.

Ensuite, nous nous sommes focalisés sur une famille similaire, les composés  $FeC_nCl$  avec de conversion de spin mais moins cristallins et moins stables en température que les  $ZnC_nCl$ . Ces matériaux présentent une conversion de spin avec une faible hystérèse mais ont juste une tendance à s'organiser en couches sans former une réelle phase lamellaire. Ceci pourrait s'expliquer par des phénomènes d'oxydation. Une des solutions serait d'abord d'abaisser la température de fusion (transition C-CL) en jouant sur la nature, soit du substituant du ligand, soit du contre-ion.

Ainsi, nous avons étudié un troisième type de famille, les composés  $FeC_n\text{ptol}$  qui, par comparaison aux  $FeC_nCl$ , présentent des températures de conversion de spin plus basses (plus proches de l'ambiante) et une conversion de spin plus abrupte, ce qui est très intéressant au niveau des applications. Cependant, des mesures d'AED ont révélé que les températures de fusion et de clarification sont plus élevées que dans le cas des  $FeC_nCl$ , ce qui ne favorise pas l'existence de mésophase.

Comme l'obtention de matériaux métallomésogènes à base d'ions  $Fe^{II}$  semble délicate, nous nous sommes intéressés à un autre moyen de mise en forme : l'obtention de phase gel. Pour cela, nous avons étudié les propriétés des composés  $FeC_n\text{ptol}$  qui, comme nous le verrons dans la suite, possèdent la capacité de gélifier certains solvants.

Ayant étudié les solides  $MC_nA$ , nous allons nous intéresser à leurs propriétés en solution dans le chapitre 4. Ainsi, nous allons étudier plus particulièrement le composé  $FeC_{18}ptol$  qui, dans certains solvants, forme des gels que nous allons caractériser.

## 6 Annexes

### 6.1 Synthèse / Caractérisations

#### 6.1.1 Les ligands

##### 6.1.1.1 Spectroscopie infrarouge

*4-décyl-1,2,4-triazole* ( $C_{10trz}$ ) (KBr):  $\nu = 635$  ( $\gamma_{C-H}$ , torsion du cycle), 879 ( $\gamma_{C-H}$  en dehors du plan), 1185 ( $\gamma_{N-N}$ ), 1379, 1458, 1534 (élongation du cycle), 2855, 2924, 2950 ( $\nu_{C-H}$  aliphatique), 3119 ( $\nu_{C-H}$  aromatique)  $cm^{-1}$  [Roubeau, 2002]

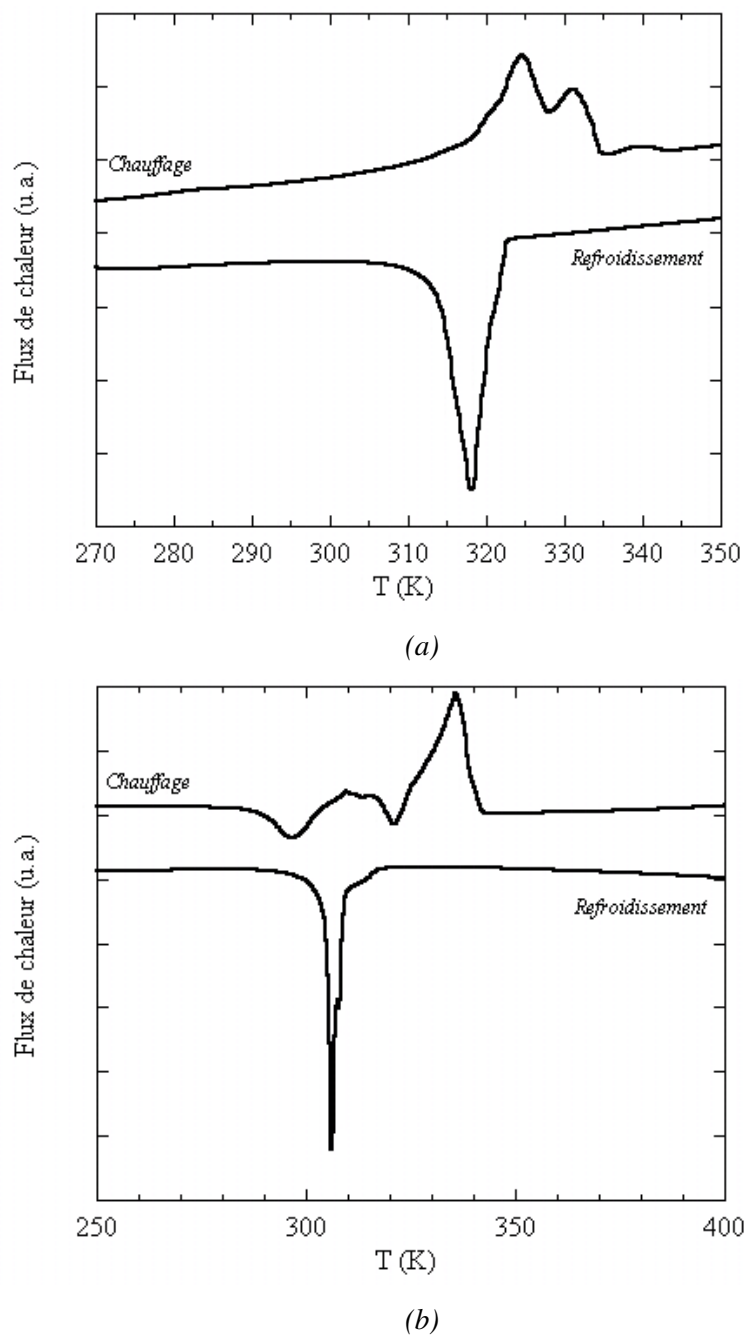
*4-undécyl-1,2,4-triazole* ( $C_{11trz}$ ) (KBr):  $\nu = 641$  ( $\gamma_{C-H}$ , torsion du cycle), 875 ( $\gamma_{C-H}$  en dehors du plan), 1190 ( $\gamma_{N-N}$ ), 1391, 1474, 1540 (élongation du cycle), 2849, 2918, 2955 ( $\nu_{C-H}$  aliphatique), 3103 ( $\nu_{C-H}$  aromatique)  $cm^{-1}$ .

*4-tridécyl-1,2,4-triazole* ( $C_{13trz}$ ) (KBr):  $\nu = 637$  ( $\gamma_{C-H}$ , torsion du cycle), 875 ( $\gamma_{C-H}$  en dehors du plan), 1190 ( $\gamma_{N-N}$ ), 1380, 1469, 1532 (élongation du cycle), 2856, 2919, 2951 ( $\nu_{C-H}$  aliphatique), 3105 ( $\nu_{C-H}$  aromatique)  $cm^{-1}$ .

*4-hexadécyl-1,2,4-triazole* ( $C_{16trz}$ ) (KBr):  $\nu = 637$  ( $\gamma_{C-H}$ , torsion du cycle), 878 ( $\gamma_{C-H}$  en dehors du plan), 1192 ( $\gamma_{N-N}$ ), 1375, 1468, 1533 (élongation du cycle), 2856, 2918, 2956 ( $\nu_{C-H}$  aliphatique), 3103 ( $\nu_{C-H}$  aromatique)  $cm^{-1}$ .

*4-octadécyl-1,2,4-triazole* ( $C_{18trz}$ ) (KBr):  $\nu = 639$  ( $\gamma_{C-H}$ , torsion du cycle), 878 ( $\gamma_{C-H}$  en dehors du plan), 1192 ( $\gamma_{N-N}$ ), 1378, 1467, 1534 (élongation du cycle), 2856, 2918, 2956 ( $\nu_{C-H}$  aliphatique), 3103 ( $\nu_{C-H}$  aromatique)  $cm^{-1}$ .

### 6.1.1.2 AED



*Figure 3-38: Thermogrammes enregistrés à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $C_{18}\text{trz}$  (a) et du  $C_{16}\text{trz}$  (b) (sens endothermique vers le haut)*

### 6.1.2 Sels métalliques

Sels métalliques	$m_{\text{métal}}$ (g)	$m_{\text{acide}}$ (g)
$\text{Fe}(\text{ptol})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.579	50.053
$\text{Zn}(\text{ptol})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.654	50

Tableau 3-14: Masses de métal et d'acide paratolylsulfonique utilisées pour la synthèse de sels métalliques  $M(\text{ptol})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### 6.1.3 Polymères de coordination

#### 6.1.3.1 Les différentes synthèses réalisées

Composé	Nom du lot	$m_{\text{scl}}$ (g)	$m_{\text{ligand}}$ (g)	Volume	R (%)
$\text{ZnC}_{18}\text{Cl}$	RJ36	0.273	2.25	V	30
	PGF1				57
	PGF2				68
$\text{ZnC}_{16}\text{Cl}$	PGE1	0.273	2.05	V	30
	PGE2	0.187	1.025	V/2	8
$\text{ZnC}_{13}\text{Cl}$	PGJ1	0.055	0.319	V/2	4
	PGJ2	0.136	0.084		22
$\text{ZnC}_{11}\text{Cl}$	PGL1	0.273	1.590	V	30
$\text{ZnC}_{10}\text{Cl}$	PGG1	0.273	1.466	V	20
	PGG2				11
	PGG3				13
$\text{ZnC}_{18}\text{ptol}$	PGI1	1.03	2.25	V	91
$\text{FeC}_{18}\text{Cl}$	PGD1	0.398	2.25	V	56
	RJ40				57
	ST2				70
	MSA1				98
$\text{FeC}_{16}\text{Cl}$	RJ38	0.398	2.05	V	38
	MSB1				66
$\text{FeC}_{13}\text{Cl}$	PGK1	0.096	0.425	V/2	33
$\text{FeC}_{10}\text{Cl}$	PGH1	0.398	1.466	V	27
	MSC1				26
$\text{FeC}_{18}\text{ptol}$	PG1	1.011	2.25	V	75
	PG2				70
	PG3				72
	PG4				71
	PG5				60
	ST1				54
	PG6				75
	PG7				73
$\text{FeC}_{16}\text{ptol}$	PGA1	1.011	2.05	V	67
$\text{FeC}_{13}\text{ptol}$	PGB1	1.011	1.68	V	35
	PGB2				45
$\text{FeC}_{13}\text{ptol}$	PGM1	1.011	1.466	V	61

Tableau 3-15: Synthèses des composés  $\text{MC}_n\text{A}$  réalisées avec les masses de sels, de ligands et le volume de solvants (V correspond aux volumes indiqués dans la partie 1.1.3) et les rendements.

## 6.1.3.2 Mesures ATG et analyse élémentaire

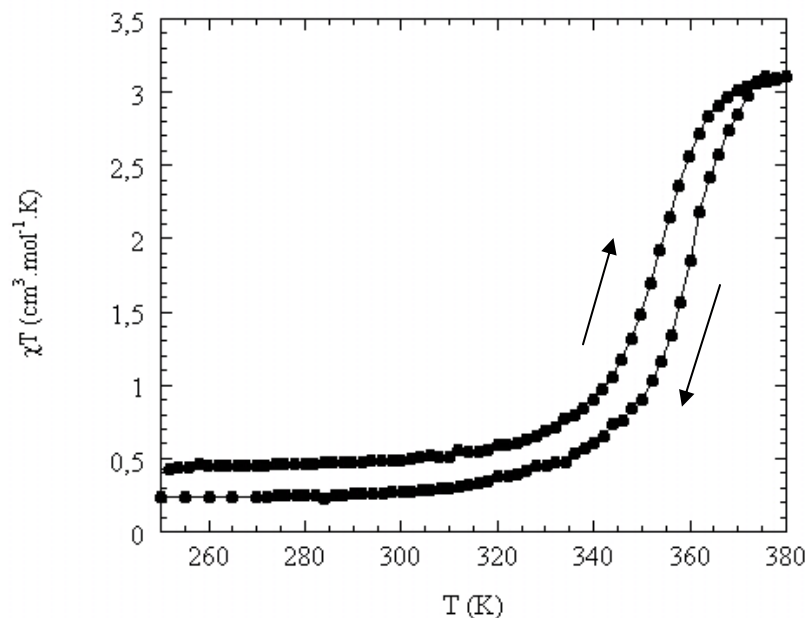
Composé	Analyses élémentaires					x
	M	C	H	N	S	
<b>ZnC<sub>18</sub>Cl</b>					-	
<b>ZnC<sub>16</sub>Cl</b>					-	
<b>ZnC<sub>13</sub>Cl</b>		56.1(56.3)	9.9(9.5)	13.1(13.2)	-	<b>4</b>
<b>ZnC<sub>11</sub>Cl</b>		53.3(53.5)	9.5(8.9)	14.4(14.4)	-	<b>4</b>
<b>ZnC<sub>10</sub>Cl</b>					-	
<b>ZnC<sub>18</sub>ptol</b>						
<b>FeC<sub>18</sub>Cl</b>		65.5(65.4)	10.7(11.1)	11.5(11.4)	-	<b>0.5</b>
<b>FeC<sub>16</sub>Cl</b>		63.2(56.3)	10.4(10.4)	12.3(11.4)	-	<b>1</b>
<b>FeC<sub>13</sub>Cl</b>		57.8(58.1)	10.0(10.0)	13.5(13.4)	-	<b>3</b>
<b>FeC<sub>10</sub>Cl</b>		53.4(53.3)	9.3(9.4)	15.6(16.0)	-	<b>3</b>
<b>FeC<sub>18</sub>ptol</b>		63.5(63.3)	9.7(9.8)	9.0(9.0)	4.6(4.7)	<b>2</b>
<b>FeC<sub>16</sub>ptol</b>		63.0(63.3)	9.3(9.9)	9.7(9.5)	4.9(4.7)	<b>1</b>
<b>FeC<sub>13</sub>ptol</b>		59.6(60.1)	8.8(9.3)	10.6(10.6)	5.4(5.0)	<b>2</b>

*Tableau 3-16: Pourcentages massiques en métal (M), en carbone (C), en hydrogène (H), en azote(N) et en soufre (S) théoriques et mesurés par analyses élémentaires entre parenthèses pour les composés  $MC_nA \cdot xH_2O$ . La valeur de x est en accord avec l'analyse thermogravimétrique. Les expériences manquantes sont en cours de réalisation.*

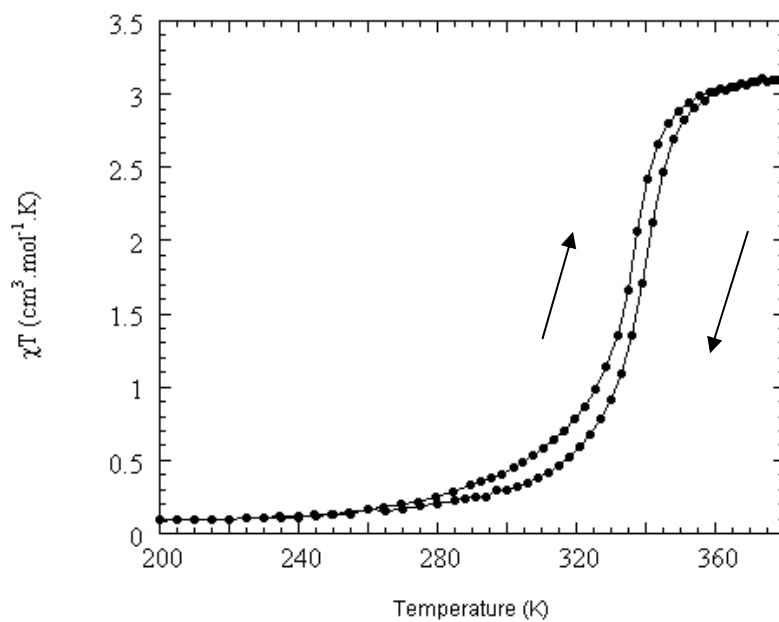


## 6.2 $FeC_nCl$

### 6.2.1 Mesures magnétiques

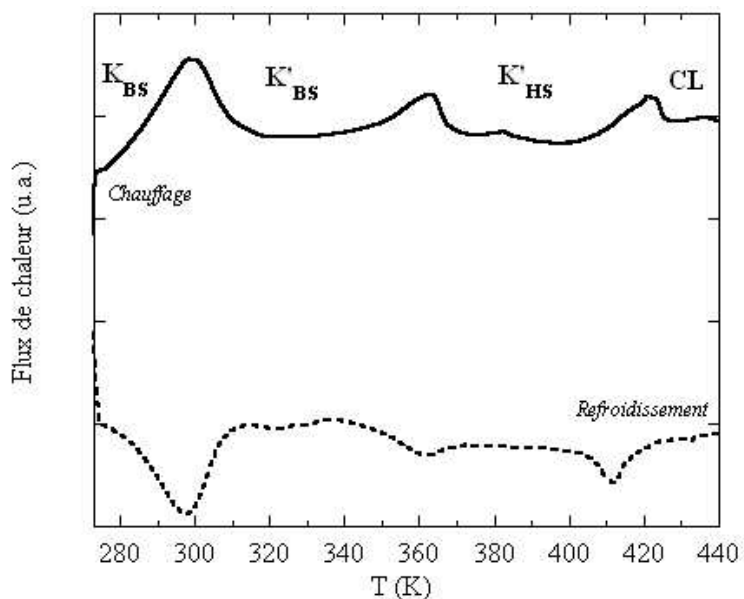


**Figure 3-39:** Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $FeC_{16}Cl$  par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe).

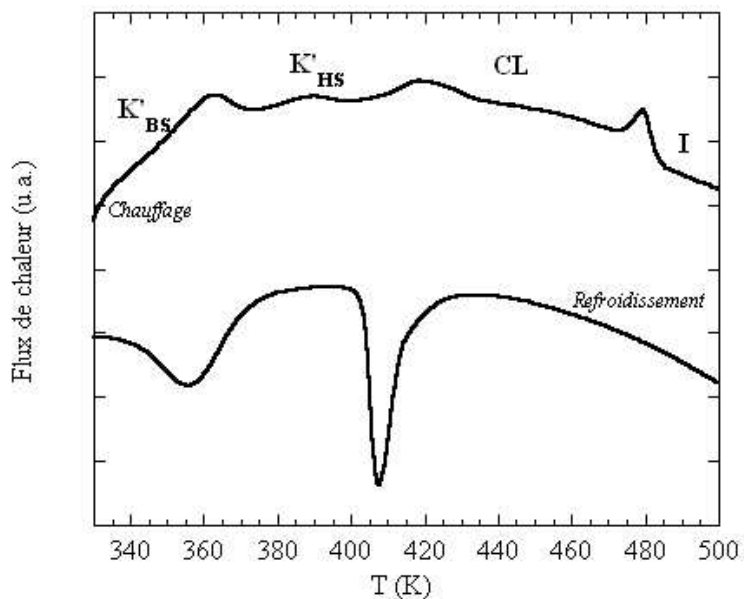


**Figure 3-40:** Courbe de conversion de spin : évolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $FeC_{10}Cl$  par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (à 1000 Oe).

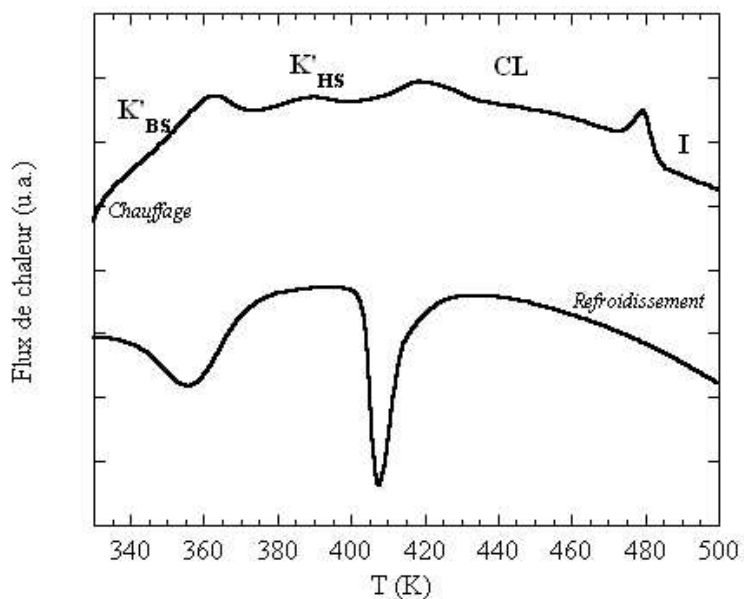
### 6.2.2 AED



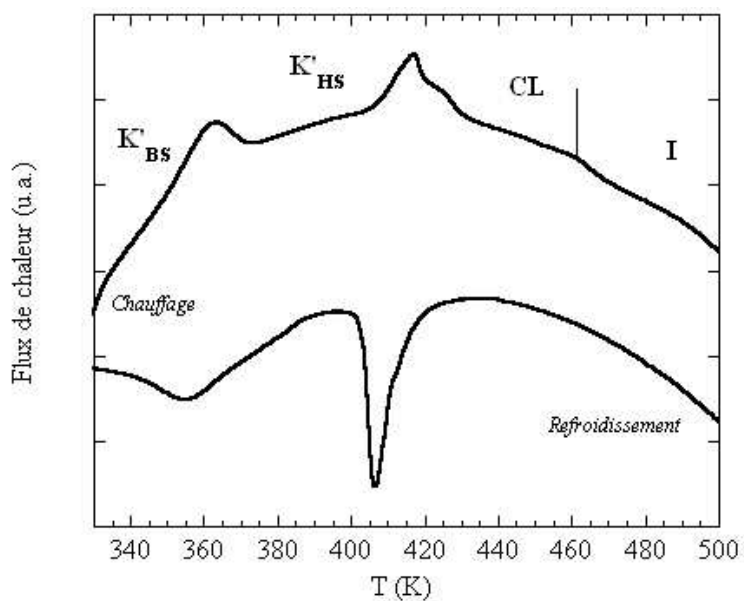
*Figure 3-41:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $\text{FeC}_{16}\text{Cl}$  lavé (sens endothermique vers le haut) Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K et K' (bas spin BS et haut spin HS), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).



*Figure 3-42:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $\text{FeC}_{16}\text{Cl}$  lavé (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' (bas spin BS et haut spin HS), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).



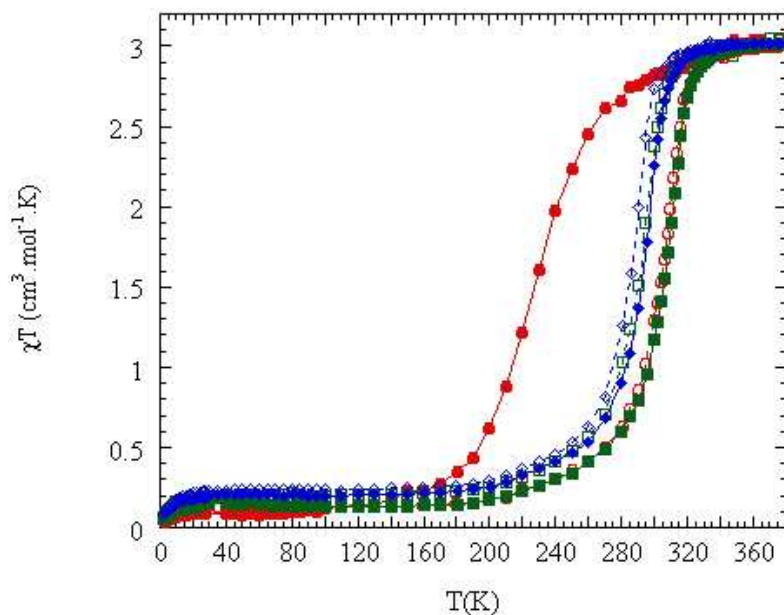
*Figure 3-43: Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $\text{FeC}_{13}\text{Cl}$  lavé (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal  $K'$  (bas spin BS et haut spin HS), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).*



*Figure 3-44: Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote du deuxième cycle en température du  $\text{FeC}_{10}\text{Cl}$  lavé (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal  $K'$  (bas spin BS et haut spin HS), de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).*

## 6.3 $\text{FeC}_n\text{ptol}$

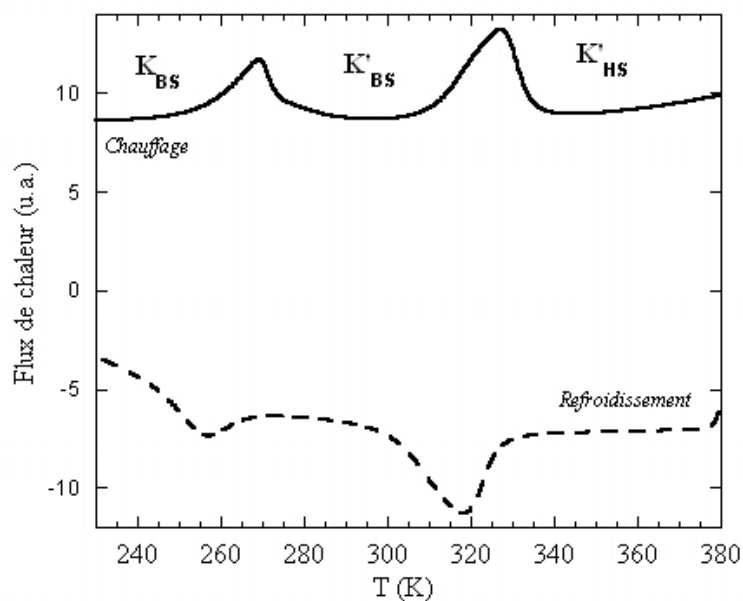
### 6.3.1.1 Mesures magnétiques



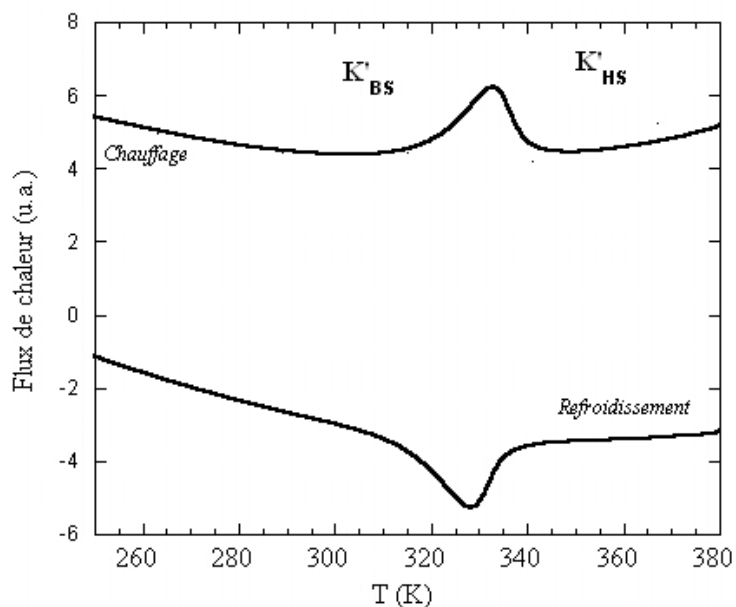
*Figure 3-45:* Evolution du produit de la susceptibilité magnétique du composé  $\text{FeC}_{13}\text{ptol}$  de différents lots PGB2 par la température,  $\chi T$ , en fonction de la température (pour un champ de 1000 Oe). Plusieurs cycles en température chauffe (symboles pleins) puis refroidissement (symboles creux) ont été réalisés : 1<sup>er</sup> cycle (ronds rouges), 2<sup>ème</sup> cycle (carrés bleus) et 3<sup>ème</sup> cycle (losanges verts).

### 6.3.1.2 AED

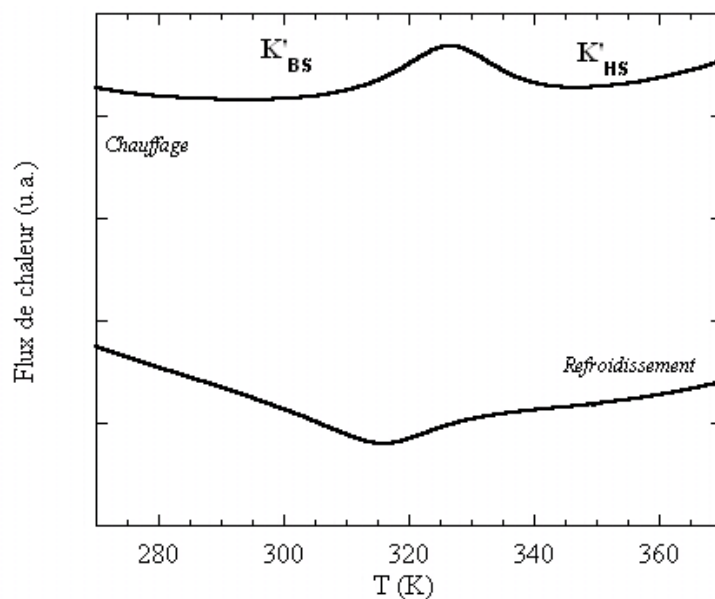
#### A. Mesures basses températures



*Figure 3-46:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du  $FeC_{16}ptol$  (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K et K' (bas spin BS et haut spin HS).

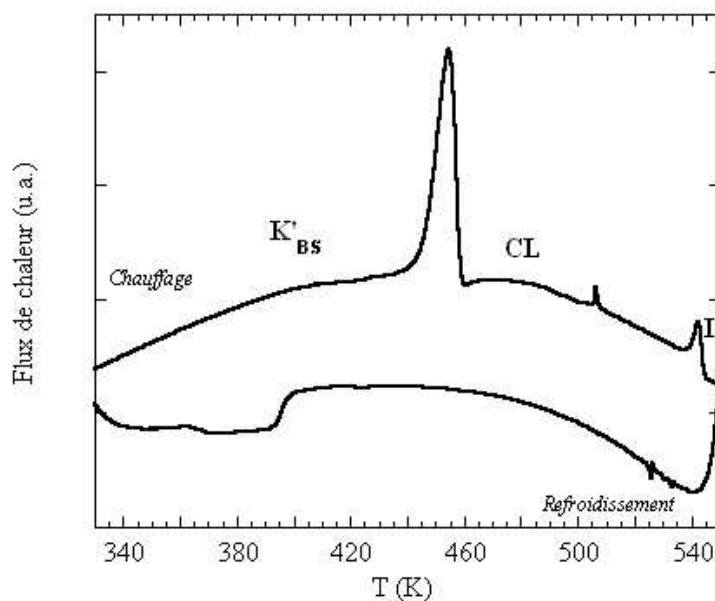


*Figure 3-47:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote du deuxième cycle en température du  $FeC_{13}ptol$  (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' (bas spin BS et haut spin HS).

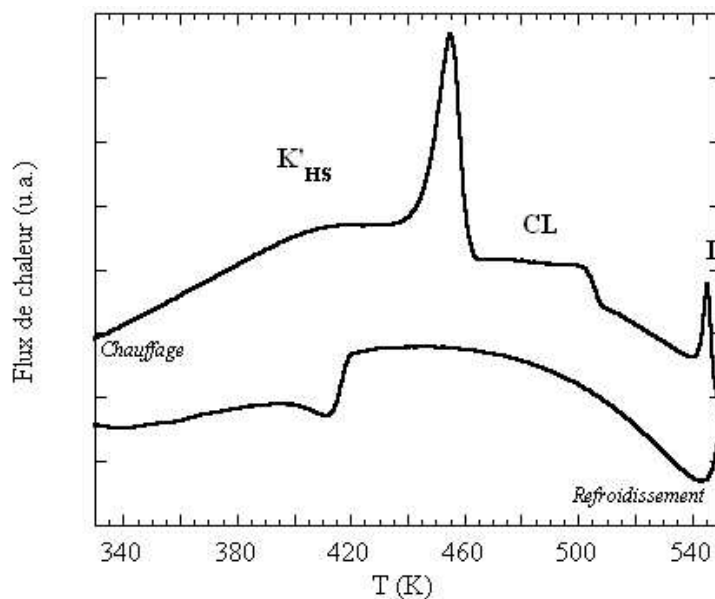


*Figure 3-48:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du FeC<sub>10</sub>ptol (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' (bas spin BS et haut spin HS).

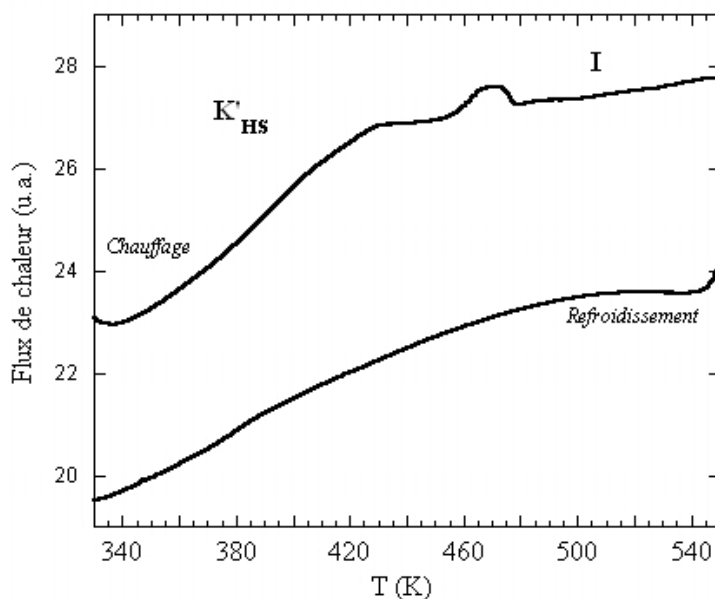
### B. Mesures hautes températures



*Figure 3-49:* Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du FeC<sub>16</sub>ptol (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' haut spin HS, de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).



*Figure 3-50: Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du FeC<sub>13</sub>ptol (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' haut spin HS, de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).*



*Figure 3-51: Thermogramme enregistré à 10 K/min sous flux d'azote (deuxième cycle en température) du FeC<sub>10</sub>ptol (sens endothermique vers le haut). Nous avons noté les différents domaines d'existence du cristal K' haut spin HS, de la mésophase (CL) et du liquide isotrope (I).*

## 7 Bibliographie

- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C., *Langmuir*, 20: 10367-10370, (2004)
- Bayer H. O., Cook R. S., Von Meyer W. C., *US patent Appl. No.* : 3,647,810, (1974)
- Garcia Y., Van Koningsbruggen P. J., Bravic G., Chasseau D., Kahn O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 356-362, (2003)
- Garcia Y., *Thèse de l'Université de Bordeaux I*, (1999)
- Haasnoot J. G., Vos G., Groeneveld W. L., *Z. Naturforsch. Teil B*, 32: 1421-1430, (1977)
- Hayami S., Danjobara K., Miyasaki S., Inoue K., Ogawa Y., Maeda Y., *Polyhedron*, 24: 2821-2827, (2005)
- Hayami S., Danjobara K., Inoue K., Ogawa Y., Matsumoto N., Maeda Y., *Adv. Mater.*, 16: 869-872, (2005)
- Kahn O., Jay Martinez C., *Science*, 279: 44-48, (1998)
- Kolnaar J. J. A., Van Dijk G., Kooijmann H., Spek A. L., Ksenofontov V. G., Gütlich P., Haasnoot J. G., Reedjik J., *Inorg. Chem.*, 36: 2433-2440, (1997)
- Michalowicz A., Moscovici J., Ducourant B., Cracco D., Kahn O., *Chem. Mat.*, 7: 1833-1842, (1995)
- Prost J., *Advances in Physics*, 33: 1-46, (1984)
- Roubeau O., Alcazar Gomez J. M., Balskus E., Kolnaar J. J. A., Haasnoot J. G., Reedjik J., *New J. Chem.*, 25: 144-150, (2001)
- Roubeau O., *Thèse de l'Université de Leiden (Pays-Bas)*, (2002)
- Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Reiman S., Galyametdinov Y., Haase W., Rentschler E., Gütlich P., *Chem. Mater.*, 18: 2513-2519, (2006)
- Varnek V. A., Lavrenova L. G., *J. Struct. Chem.*, 36: 97-103, (1995)
- Vos G., De Graaff R. A. G., Haasnoot J. G., Van Der Kraan A. M., De Vaal P., Reedjik J., *Inorg. Chem.*, 23: 2905-2910, (1984)





# **CHAPITRE 4**

## **Formulation et étude physico-chimique de gels magnétiques**



La fonctionnalisation des ligands triazoles par des chaînes alkyles a permis d'obtenir de nouveaux composés métallomésogènes thermotropes  $[M^{II}(C_n\text{trz})_3]A_2$ . Ces polymères de coordination semblent posséder également les caractéristiques de molécules gélifiantes [Terech, 1997]. En effet, Roubeau et coll. ont synthétisé des gels hybrides en dissolvant les composés à conversion de spin, notamment  $[Fe^{II}(C_{18}\text{trz})_3]ptol_2$  dans des solvants organiques [Roubeau, 2004], ce qui ouvre ainsi une nouvelle voie de mise en forme de ces matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons, dans un premier temps, expliquer la formulation des gels dans le décane ainsi que l'étude des propriétés de gélifiant des polymères de coordination présentés précédemment. Ensuite, nous nous intéresserons particulièrement aux gels synthétisés à partir du composé  $[Fe^{II}(C_{18}\text{trz})_3]ptol_2$ , et notamment aux diagrammes de phases réalisés dans différents solvants en discutant de la stabilité. Ensuite, des expériences de microscopie et de rhéologie linéaire nous permettront de comprendre la structure du gel. Enfin, nous présenterons les études réalisées afin de comprendre l'écoulement de ces systèmes ; ce qui permettra de mettre en évidence des phénomènes de glissement et de fracture ainsi que d'écoulement tridimensionnel.



## 1 Interaction polymère de coordination/solvant : Les différents gels obtenus

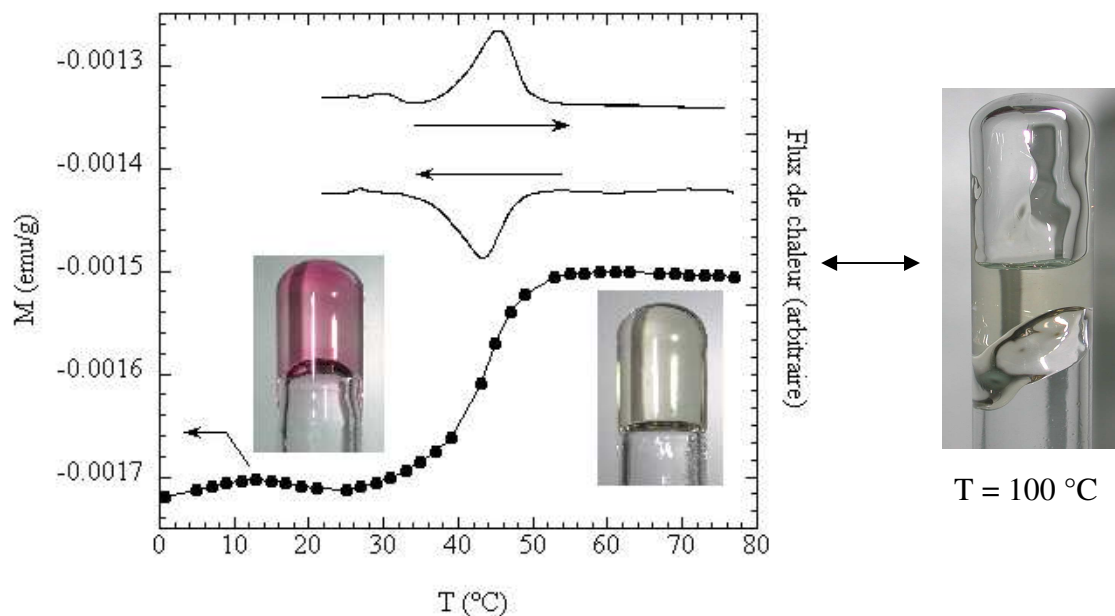
Dans la suite du texte comme dans le chapitre 3, les composés  $[M^II(C_n\text{trz})_3]A_2$  seront notés sous la forme  $MC_nA$ .

### 1.1 Exemple de formulation : gels dans le décane

A température ambiante, le précurseur solide  $FeC_{18}ptol$  est très peu soluble dans les alcanes comme le décane [Roubeau, 2004]. Cependant si l'on chauffe à environ  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , par exemple, un mélange hétérogène de  $FeC_{18}ptol$  / décane (3 % en masse de solide), nous obtenons un liquide visqueux transparent. Ensuite, après plusieurs cycles de chauffe / refroidissement, nous formons un gel homogène violet (à température ambiante) de la même couleur que le précurseur dans son état bas spin (figure 4-1). Ce gel devient incolore lorsque nous le chauffons à une température supérieure à la température de conversion de spin  $T_{CS} = 45\text{ }^\circ\text{C}$ . Il transite dans un état haut spin comme le confirment les mesures de magnétisme et d'AED de la figure 4-2 montrant un pic endothermique associé à la conversion de spin. Le gel change de couleur en fonction de la température, il est thermochromique. A  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{fus}$ ), le gel fond, nous obtenons un liquide (incolore) dans son état haut spin. Ce phénomène est réversible.



*Figure 4-1:* Formation du gel  $FeC_{18}ptol$  / décane (3 %) à partir d'un mélange hétérogène à gauche avec plusieurs cycles de chauffage / refroidissement entre  $140\text{ }^\circ\text{C}$  et  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (représentés de gauche à droite)



*Figure 4-2:* Variation du moment magnétique massique en fonction de la température et thermogramme d'AED pour un gel à 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane montrant le passage du gel d'un état bas spin (violet) à un état haut spin (transparent) (à gauche) et photographie du gel fondu à  $T = 100^\circ\text{C}$  (à droite)

## 1.2 Tests de solubilité

Comme le  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  gélifie le décane, nous nous sommes intéressés aux propriétés de gélifiant des polymères de coordination de type  $\text{MC}_n\text{A}$  présentés dans le chapitre 3. Ainsi, des tests de solubilité dans différents solvants ont été réalisés. Nous avons reporté dans le tableau 3-1 les résultats obtenus pour les composés  $\text{MC}_{18}\text{A}$  à titre indicatif (les autres tests réalisés sont reportés en annexe).

Les propriétés lyotropes vont dépendre non seulement de la longueur de la chaîne du ligand triazole  $n$ , mais aussi de la nature du contre-ion  $\text{A}^-$ . Il semble que la nature du métal de transition n'influence pas le résultat final, c'est-à-dire l'obtention ou pas d'un gel. En effet, les composés  $\text{ZnC}_{18}\text{ptol}$  et  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  gélifient les alcanes essayés ou le toluène et sont solubles et « stables » dans le chloroforme. Les gels obtenus ont la même couleur que le précurseur : incolores dans le cas du  $\text{ZnC}_{18}\text{ptol}$  et violets dans le cas du  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ .

Solvants	ZnC <sub>18</sub> Cl	ZnC <sub>18</sub> ptol	FeC <sub>18</sub> Cl	FeC <sub>18</sub> ptol
Heptane	I	G	I	G
Décane	I	G	I	G
Hexadécane	I	G	I	G
Toluène	I	G	I	G
Méthanol	I	I	I	I
Éthanol	I	I	I	I
Heptanol	I	I	I	I
Octanol	I	I	I	I
Décanol	I	I	I	I
Dodécanol	I	I	I	I
Acétone	I	I	I	I
Pentanone	I	I	I	I
Eau	I	I	I	I
CHCl <sub>3</sub>	I	S	I	S
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I	I	I	I
THF	I	I	I	I
DMF	I	I	I	I
DMSO	I	S + O	I	S + O

*Tableau 4-1: Résultats des tests de solubilité (réalisés en chauffant et en refroidissant le mélange) pour les composés ZnC<sub>18</sub>Cl, ZnC<sub>18</sub>ptol, FeC<sub>18</sub>Cl et FeC<sub>18</sub>ptol. Les lettres représentent les observations faites : gélification (G), solubilisation (S), oxydation (O) à 3 % en masse en poudre ; insolubilité à 0.5 % (I).*

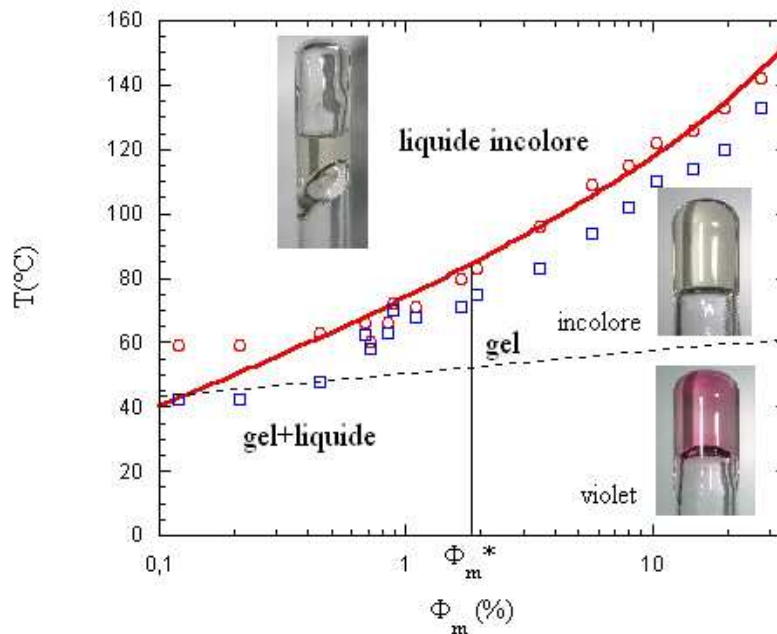
Pour la suite de ce chapitre, nous allons focaliser notre étude sur les gels de FeC<sub>18</sub>ptol dans le décane, dans des mélanges décane / chloroforme et dans le toluène.



## 2 Diagrammes de phase et stabilité des gels

### 2.1 Gels dans le décane

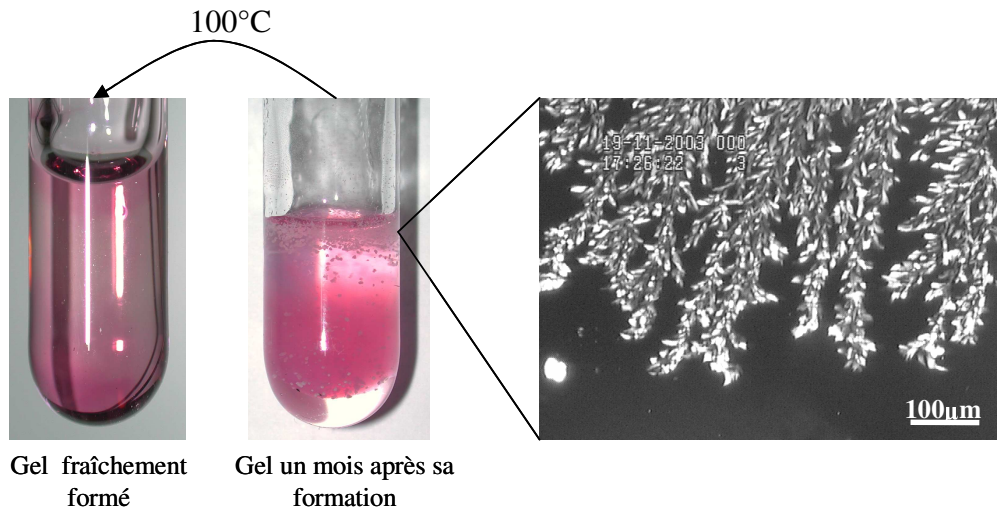
Afin de réaliser le pseudo-diagramme de phases du système  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  / décane en fonction de la température, nous avons préparé plusieurs échantillons de concentrations différentes allant de 0.1 % à 25 % que nous avons chauffés jusqu'à dissolution du solide à environ 140°C. Après refroidissement à température ambiante, ils ont été plongés dans un bain d'huile thermostaté. Pour chaque température, nous avons attendu la stabilisation de la température du bain puis placé les échantillons durant un 1/4 d'heure afin d'avoir une température homogène au sein du tube. Ensuite, nous les avons observés un par un (couleur et écoulement) par la méthode du tube renversé traditionnellement utilisée [Aoki, 1993]. Le principe est simple : chaque tube est renversé pendant 30s. Si le mélange ne s'écoule pas, on définit le système comme un gel sinon on le qualifie de liquide. Cette étude a été réalisée en montée mais aussi en descente en température.



**Figure 4-3:** Pseudo-diagramme de phases  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  / décane. Les températures de transition  $T_{gel}$  et  $T_{fus}$  ont été déterminées respectivement en chauffant (points rouges) et en refroidissant (points bleus). La ligne pointillée correspond à la température de conversion de spin  $T_{CS}$ , c'est-à-dire à la décoloration du gel lors de la montée en température. La courbe en rouge représente le modèle  $\ln(c) = f(1/T_{fus})$ . Pour les concentrations supérieures à 1 %, nous avons reporté les données de l'étude faite par Roubeau et coll. [Roubeau, 2004].

Pour des concentrations inférieures à une concentration seuil  $\Phi_m^* = 1.8 \%$ , nous obtenons des mélanges diphasiques, agrégats de gels et décane. Les gels de concentration supérieure à  $\Phi_m^*$  sont homogènes. Ceux-ci vont se décolorer (ils deviennent paramagnétiques) à  $T_{CS}$  (représentée par la ligne pointillée de la figure 4-3) et devenir des liquides visqueux à une température  $T_{fus}$  (symboles bleus). Ces mêmes liquides vont gélifier à une température  $T_{gel}$  inférieure à  $T_{fus}$  (symboles rouges). Cette hystérèse est de l'ordre de  $5^\circ C$ . Ce phénomène est souvent observé pour les organogels [Placin, 2001]. Au-delà de  $30 \%$ , l'homogénéisation des mélanges est très difficile à réaliser et nécessite une chauffe à une température supérieure à  $140^\circ C$  ce qui conduit à la décomposition du précurseur. Ainsi, notre étude a été limitée à des concentrations inférieures à  $30 \%$ . Les températures  $T_{fus}$  et  $T_{gel}$  sont reportées en figure 4-3.

Quelques semaines après sa formation, le gel démixe en faisant apparaître de petits cristaux. Cependant une phase gel homogène peut être régénérée en le chauffant à  $100^\circ C$  (figure 4-4). Le gel  $FeC_{18}ptol$  / décane n'est donc pas stable d'un point de vue thermodynamique.



**Figure 4-4:** *Processus de démixion-cristallisation du gel 3 %  $FeC_{18}ptol$  / décane avec à droite un cliché de microscopie optique pris entre polariseur et analyseur croisés*

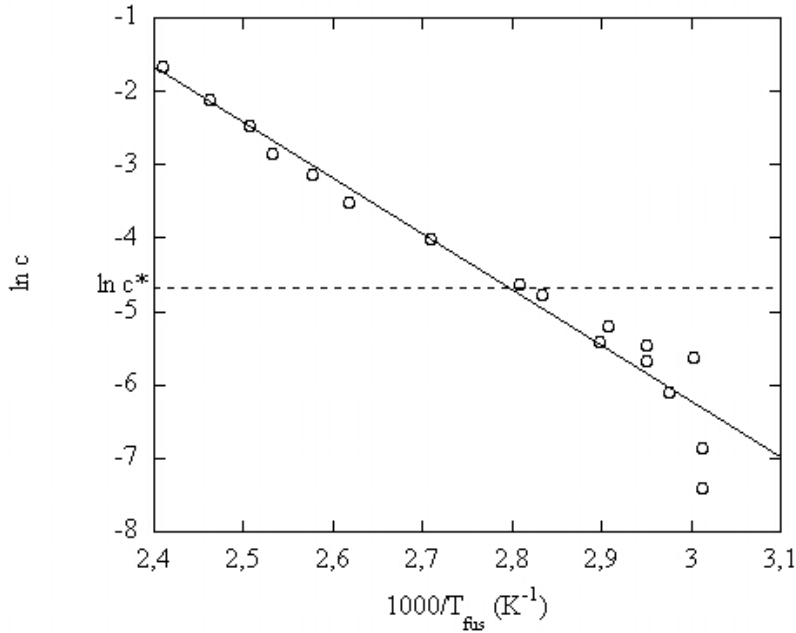
Nous pouvons faire une analogie entre la transition gel-liquide et le procédé de dissolution de cristaux comme l'ont démontré Eldridge et coll. lors de travaux sur des gels de gélatine [Eldridge, 1954]. A cette réaction gel-solution, est associée une constante de réaction  $K_{fus}$  qui correspond au rapport des activités et peut être aussi calculée à partir d'une enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ):

$$(4.3) \quad K_{fus} = \frac{a_{sol}}{a_{gel}} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{fus}}{RT_{fus}}\right)$$

où  $a_{gel} = 1$  (c'est un solide).

Si nous nous plaçons dans l'hypothèse d'une solution idéale, c'est-à-dire  $a_{sol} = c$ , la concentration molaire de la solution, celle-ci peut être reliée à la température  $T_{fus}$  par la relation [Eldridge, 1954 ; Terech, 1997]:

$$(4.4) \quad \ln(c) = \frac{-\Delta H_{fus}}{RT_{fus}} + cste.$$



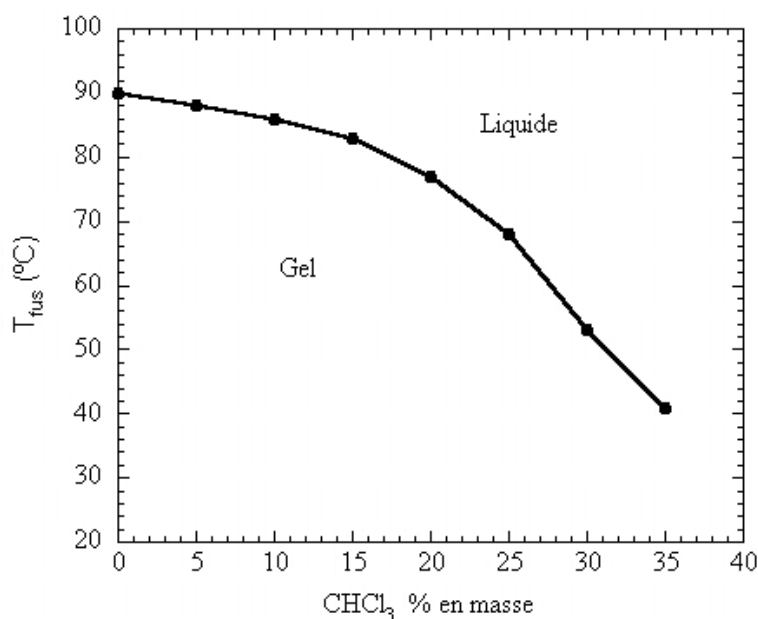
**Figure 4-5:** Logarithme de la concentration en fonction de l'inverse de  $T_{fus}$  (multiplié par 1000). La régression linéaire nous donne la pente qui correspond à  $\Delta H_{fus}/R$ . Comme on multiplie  $1/T_{fus}$  par 1000,  $\Delta H_{fus}$  sera en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . La droite a pour équation  $\ln(c) = 17 - 8 \times \frac{1000}{T_{fus}}$ .

Grâce à ce modèle, l'enthalpie de transition gel-liquide peut être définie à partir de la pente de la droite  $\ln(c)$  en fonction de  $1/T_{fus}$  représentée dans la figure 4-5. Nous remarquerons, d'après cette figure, que les points aux concentrations inférieures à  $c^*$  (correspondant  $\Phi_m^* = 1.8 \%$ ) ne sont pas en accord avec le modèle. En effet, un mélange hétérogène avec une concentration  $c$ , contient une phase gel de concentration  $c'$  (supérieure à  $c$ ). La température  $T_{fus}$  mesurée peut être surestimée car elle correspond, en fait, à la  $T_{fus}$  d'un gel de concentration  $c'$  supérieure. A partir des résultats, nous calculons une enthalpie de gélification ou de dissolution de gel, de l'ordre de  $63 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui semble en adéquation

avec les enthalpies de fusion obtenues pour les organogels formés grâce à des interactions entre chaînes alkyles [Terech, 1997]. Ce modèle est représenté par la courbe en rouge sur le diagramme de phase (figure 4-3).

Afin d'améliorer la stabilité de ce gel et d'éviter ou du moins retarder le phénomène de démixion-cristallisation, nous avons choisi de mélanger le décane avec un solvant dans lequel le solide  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  est soluble. En nous référant aux tests de solubilités (tableau 4-1), nous avons choisi d'ajouter du chloroforme.

## 2.2 Gels dans des mélanges chloroforme/décane



*Figure 4-6:* Pseudo-diagramme de phase à 3 % en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange décane /  $\text{CHCl}_3$  en fonction de la concentration massique en  $\text{CHCl}_3$ . Les températures ont été déterminées en chauffant les gels.

L'addition de chloroforme au décane (ces deux solvants étant miscibles) permet une meilleure solubilité du précurseur et une meilleure stabilité des gels obtenus. Ainsi, lorsqu'on synthétise des gels  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  /  $\text{CHCl}_3$  / décane, un seul cycle de chauffe – refroidissement est nécessaire pour obtenir une phase homogène. Les températures  $T_{\text{fus}}$  ont été déterminées pour des gels à 3 % de solide avec différentes proportions de chloroforme (figure 4-6) de la même manière que pour le système  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  / décane. Plus le gel contient du chloroforme, plus sa température  $T_{\text{fus}}$  est basse. En ajoutant du chloroforme au décane, nous pouvons amener la transition gel-liquide à la température de conversion de spin qui se produit à  $50^\circ\text{C}$ . Pour le gel à 3 % de précurseur dans un mélange 30 %  $\text{CHCl}_3$  / 70 % décane, la transition gel-liquide et

sa transition de spin seront simultanées vers 50°C. Pour des concentrations en chloroforme supérieures à 35 %, nous obtenons des liquides visqueux violets (diamagnétiques) à température ambiante.

Comme nous l'espérons, les gels FeC<sub>18</sub>ptol / CHCl<sub>3</sub> / décane sont plus « stables » dans le temps et ne démixent pas après plus de deux ans après leur formation (nous n'avons pas observé l'apparition de cristaux).

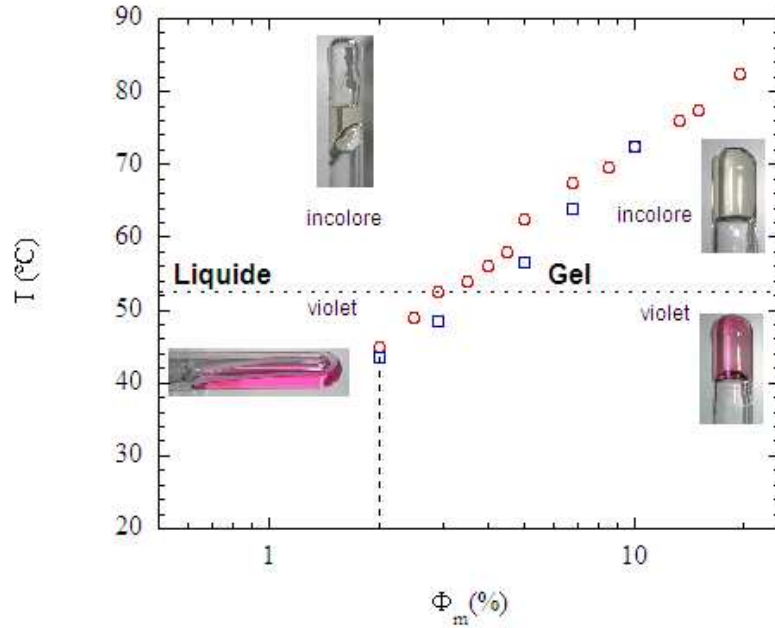
## 2.3 Gels dans le toluène

Comme nous l'avons établi dans le paragraphe 1, le solide FeC<sub>18</sub>ptol gélifie aussi le toluène. Afin de réaliser le diagramme d'existence du système FeC<sub>18</sub>ptol / toluène, plusieurs mélanges avec des concentrations en précurseur allant de 0.1 % à 20 % (massiques) sont préparés et chauffés jusqu'à ce qu'une solution homogène soit obtenue. Puis les échantillons sont laissés à température ambiante afin qu'ils refroidissent. Comme pour les gels au chloroforme / décane, un seul cycle en température est nécessaire afin d'obtenir des gels homogènes. Les tubes de gels sont plongés dans des bains thermostatés (d'eau pour les concentrations inférieures à 10 % et d'huile pour les fortes concentrations). La méthode utilisée est aussi celle du tube renversé pendant 15 s. Parallèlement, nous observons la couleur du mélange (violet ou transparent). Les températures de gélification et de « fusion » du gel sont reportées en figure 4-7.

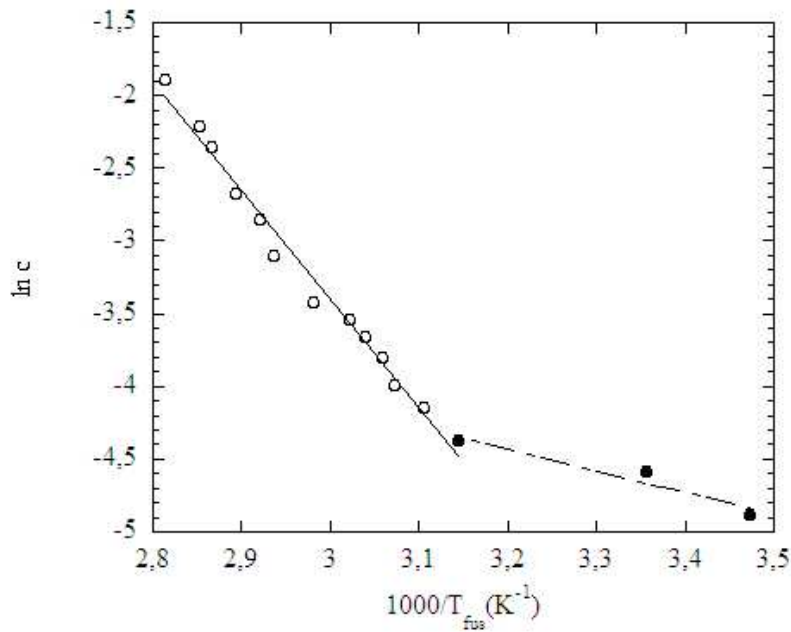
Le diagramme de phases de la figure 4-7 a été réalisé pour des gels formés lors d'une trempe à 20°C. Pour des concentrations inférieures à 2 %, nous obtenons des liquides visqueux à température ambiante. Au-delà de 2 %, nous obtenons des gels qui deviennent liquides à T<sub>fus</sub> et regélifient à T<sub>gel</sub> inférieure à T<sub>fus</sub> lors de la descente en température. Nous observons aussi une hystérèse en température d'environ 5°C.

En augmentant la température, les gels de concentrations inférieures à 3 % sont liquides avant de passer haut spin (T<sub>CS</sub>>T<sub>fus</sub>) contrairement à ceux d'une concentration supérieure à 3 %. La conversion de spin et la transition gel-liquide se font simultanément pour le gel à 3 % FeC<sub>18</sub>ptol / toluène.

Comme pour les gels au décane, nous avons tracé  $\ln(c) = f\left(\frac{1}{T_{fus}}\right)$  représenté par les symboles creux de la figure 4-8. Nous obtenons ainsi une enthalpie de fusion  $\Delta H_{fus}$  de 62 kJ.mol<sup>-1</sup> très proche de celle obtenue pour les gels au décane.



**Figure 4-7:** Pseudo-diagramme de phase  $[Fe(C_{18}trz)_3](ptol)_2$  / toluène. Les températures  $T_{fus}$  (points rouges) et  $T_{gel}$  (carrés bleus) ont été déterminés en montée et en descente de température. La ligne en pointillés correspond à  $T_{cs}$ .



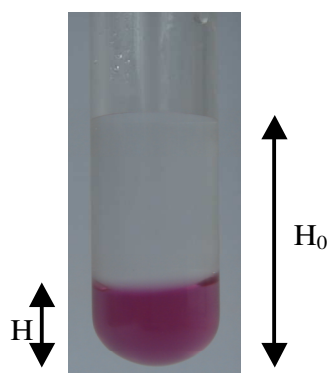
**Figure 4-8:** Logarithme de la concentration molaire en fonction de l'inverse de  $T_{fus}$  (multiplié par 1000). La régression linéaire nous donne la pente qui correspond à  $\Delta H_{fus}/R$ . Comme on multiplie  $1/T_{fus}$  par 1000,  $\Delta H_{fus}$  sera en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Les droites représentées en trait plein et en pointillée ont pour équations, respectivement,  $\ln(c) = 19 - 7 \times \frac{1000}{T_{fus}}$  et  $\ln(c) = 0.3 - 1.5 \times \frac{1000}{T_{fus}}$ .

Il est aussi possible de gélifier les mélanges avec des concentrations comprises entre 1 et

2% en les solubilisant à 60 °C et en les refroidissant cette fois à 1°C. Les gels obtenus deviendront liquides à  $T_{\text{fus}}$ . Ces points sont symbolisés par des ronds pleins dans la figure 4-8 et correspondent à une enthalpie de fusion plus faible de 12 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le procédé de gélification utilisant une trempe à 1°C est plus rapide et les liens formés sont donc moins stables [Eldridge, 1954].

## 2.4 Stabilité des gels

Nous pouvons nous demander maintenant si ces systèmes sont des gels thermodynamiques comme les gels de micelles géantes étudiés par Terech [Terech, 1994 ; 2001] ou des phases de solides divisés du même type que l'organogel de DDOA (2, 3-di-n-decyloxyanthracène) [Lescanne, 2003]. La seconde hypothèse semble la plus probable de par l'observation de phénomène de démixion – cristallisation (figure 4-4). Pour vérifier cela, nous avons centrifugé les gels obtenus dans les différents solvants à l'ultracentrifugeuse à 50000 tours/min à 20°C. Après une heure de centrifugation, les gels étudiés ont tous démixé. Nous avons vu apparaître deux phases : un gel et le solvant surnageant (figure 4-9). Nous avons vérifié par RMN <sup>1</sup>H que le solvant surnageant ne contenait pas de précurseur FeC<sub>18</sub>ptol. Ceci confirme que les systèmes ne sont pas thermodynamiques et permet donc de justifier l'appellation « pseudo » diagramme de phase utilisée précédemment. Dans la suite, nous allons nous concentrer sur les gels au toluène.



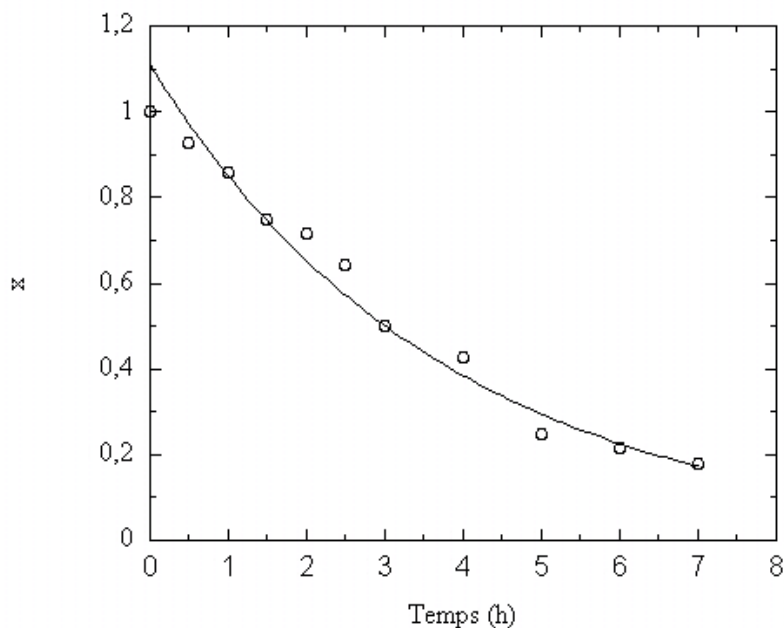
**Figure 4-9:** Gel démixé après centrifugation à 50000 tours par minute pendant 1 heure.  $H_0$  correspond à la hauteur initiale de gel et  $H$  correspond à la hauteur du gel après un certain temps  $t$  de centrifugation.

Afin de mesurer la « force » du gel, nous avons étudié l'évolution de la hauteur normalisée  $x(t) = H(t)/H_0$  en fonction du temps, ceci pour des gels de FeC<sub>18</sub>ptol à

différentes concentrations en toluène. Cette hauteur normalisée  $x$  décroît de façon exponentielle avec le temps (figure 4-10) que nous pouvons paramétrer avec une équation du type  $x(t) = A \exp(-t / \tau)$  où  $\tau$  correspond au temps caractéristique d'écroulement du gel. Dans le cas du gel 3 %  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  / toluène, nous calculons un temps caractéristique d'environ 4 h.

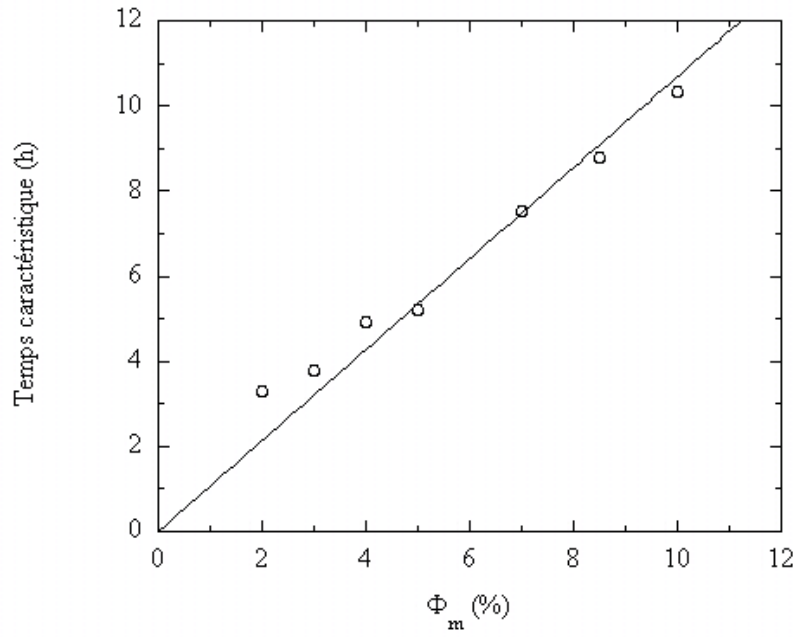
La figure 3-10 représente les temps caractéristiques pour différentes concentrations de gels au toluène. Le temps caractéristique est proportionnel à la quantité (en pourcentage massique) de précurseur. Comme cela était attendu de manière intuitive, plus le gel contient du précurseur, moins vite il s'écroulera.

Dans le cas du gel au décane, nous n'avons pas effectué assez de mesures pour déterminer un temps caractéristique mais le rapport  $x$  décroît de façon équivalente mais plus rapide que dans le cas des gels au toluène. Nous pouvons supposer que la cinétique de démixion « naturelle » (sans centrifugation) est beaucoup plus rapide que dans le cas du toluène. En effet, les gels au toluène sont plus « stables » dans le temps et aucun phénomène de démixion - cristallisation n'a été observé plus d'un an après leur formation.



*Figure 4-10:* Hauteur relative du gel 3 %  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  / toluène en fonction du temps de centrifugation à 50000 trs/min. La courbe en trait plein correspond au modèle d'exponentielle décroissante de type  $x(t) = A \exp(-t / \tau)$  avec  $A = 1.1$  et  $\tau = 1/0.265$  h.





*Figure 4-11: Temps caractéristiques d'écroulement en fonction de pourcentage massique de FeC<sub>18</sub>ptol pour des gels au toluène. La droite représentée a pour équation  $\tau = 1.1 \times \Phi_m$ .*

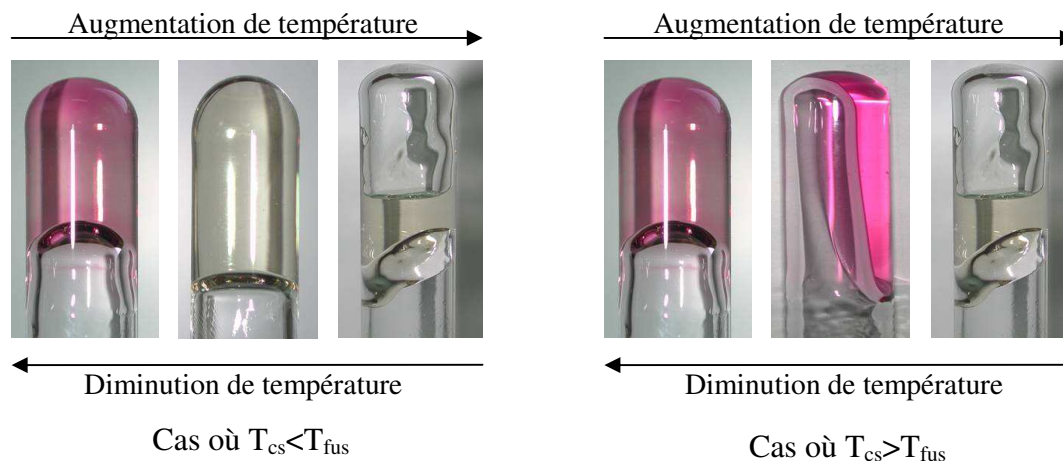
## 2.5 Récapitulatif

En dissolvant par chauffage le polymère de coordination  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane et le toluène, nous obtenons des gels en refroidissant. Les gels physiques obtenus sont thermoréversibles et thermochromiques. Ils conservent les mêmes propriétés magnétiques et optiques que le précurseur.

Le choix du solvant intervient sur les températures de transition liquide-gel que nous pouvons ainsi ajuster à la température de conversion de spin. En effet, l'utilisation de mélanges chloroforme / décane ou de toluène abaisse la température de transition gel-liquide (figure 4-12).

Ces gels ne sont pas stables d'un point de vue thermodynamique : ils démangent après centrifugation. Dans le cas des gels au décane, nous observons un processus de démixion-cristallisation quelques semaines après la formation. Afin d'améliorer la stabilité dans le temps de ces systèmes, nous avons ajouté du chloroforme au décane.

La limite entre la phase gel et la phase liquide peut être modélisée en décrivant le procédé de fusion du gel comme un procédé associé à une dissolution de cristaux.



*Figure 4-12:* Représentations schématiques des transitions pour le gel à 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane (cas où  $T_{CS} < T_{fus}$ ) et le gel le gel à 2 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le toluène (cas où  $T_{CS} > T_{fus}$ ). Ces phénomènes sont réversibles.

### **3 Caractérisations structurales : rhéologie linéaire et microscopie**

Après avoir présenté les conditions d'obtention de gels de FeC<sub>18</sub>ptol dans les paragraphes précédents, nous pouvons nous demander comment s'assemblent les chaînes de FeC<sub>18</sub>ptol afin de gélifier les solvants et d'assurer certaines propriétés mécaniques au système. Ainsi, des études de microscopie vont nous permettre de sonder la structure des gels obtenus et la force des gels sera caractérisée en déterminant les valeurs des modules élastiques et visqueux grâce à des mesures de rhéologie dans le domaine linéaire.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence des facteurs de composition sur la structure et sur les propriétés rhéologiques intrinsèques des gels de FeC<sub>18</sub>ptol, comme :

- la concentration en précurseur en étudiant des gels au décane et des gels au toluène avec différentes compositions précurseur / solvant.
- la nature du solvant en déterminant les caractéristiques structurales de gels à 3 % en FeC<sub>18</sub>ptol dans différents mélanges CHCl<sub>3</sub> / décane.
- l'effet de la température sur les propriétés mécaniques de gels à 3 % en FeC<sub>18</sub>ptol dans différents mélanges CHCl<sub>3</sub> / décane.

#### **3.1 Caractérisation par microscopie**

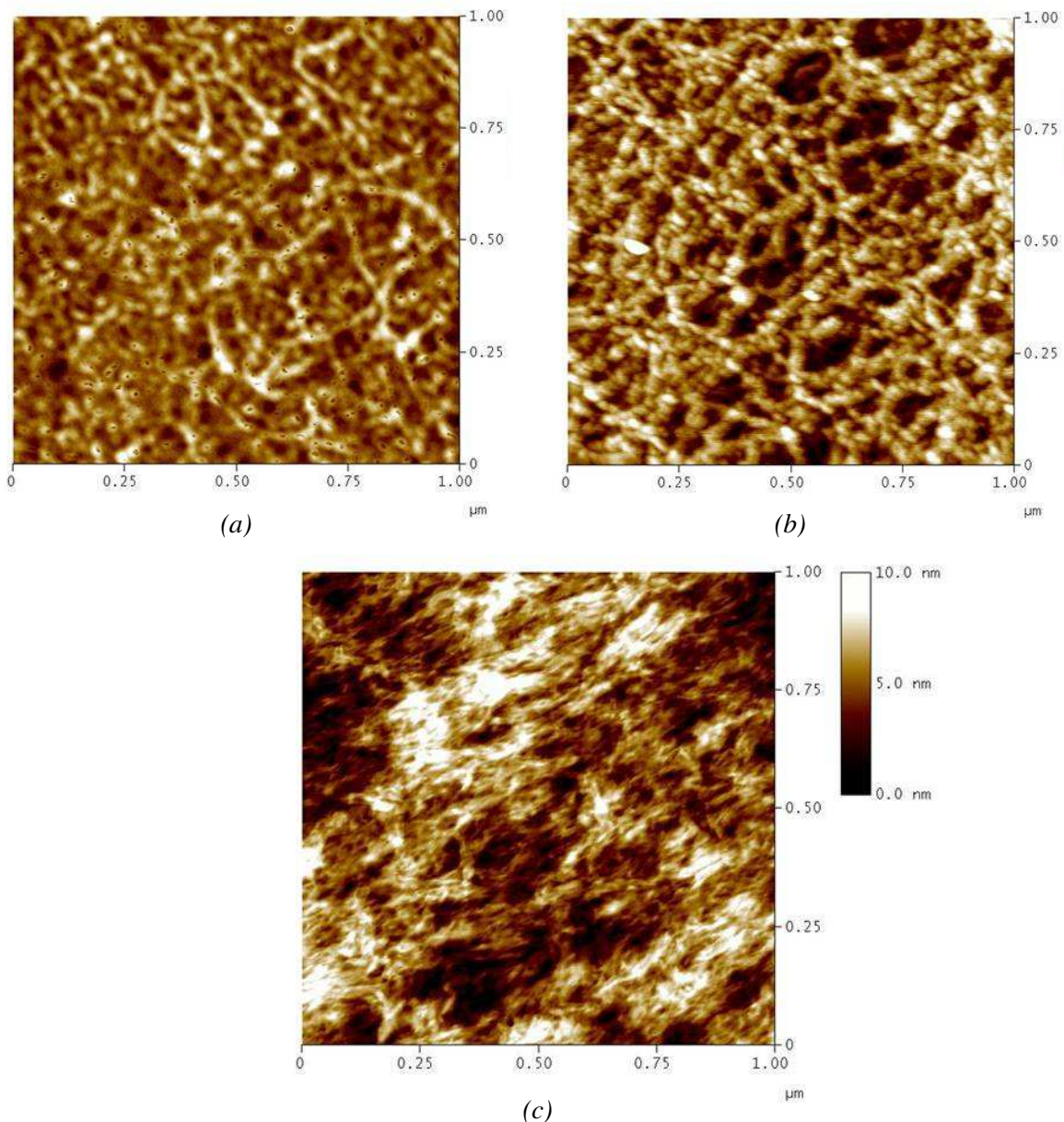
Notons immédiatement que les expériences de microscopie ont été difficiles à réaliser à cause de problèmes de mouillage des supports de microscopie et aussi de l'évaporation des solvants. Toutefois, nous pensons que les images suivantes donnent une représentation qualitative du réseau du gel. Les mesures quantitatives du pas du réseau peuvent être légèrement erronées du fait des procédures de préparation des échantillons (cf. chapitre 2).

##### **3.1.1 Gels dans des mélanges chloroforme / décane**

La mésostructure des gels à 3 % de FeC<sub>18</sub>ptol dans un mélange décane / CHCl<sub>3</sub> a été observée en microscopie à force atomique. Les clichés obtenus pour le gel au décane et celui à 35 % en chloroforme révèlent une structure en réseau 3D constitués de brins d'agrégats de FeC<sub>18</sub>ptol interconnectés (figure 4-13) avec une distribution de taille polydisperse. La taille

moyenne de ces brins est d'environ de 100 nm sur 10 nm. L'ajout de chloroforme modifie la structure du gel. En effet, nous observons qualitativement une augmentation de la distance moyenne inter-maille  $\xi$  d'environ 30 nm pour le gel au décane à 50 nm pour le gel contenant 35 % en masse de chloroforme. Une hypothèse serait que cet effet soit associé au fait que le chloroforme « gonfle » le réseau formé par les agrégats.

Dans le cas du liquide visqueux à 50 % en chloroforme, nous observons un réseau démantelé comme le montre la figure 4-13 c.

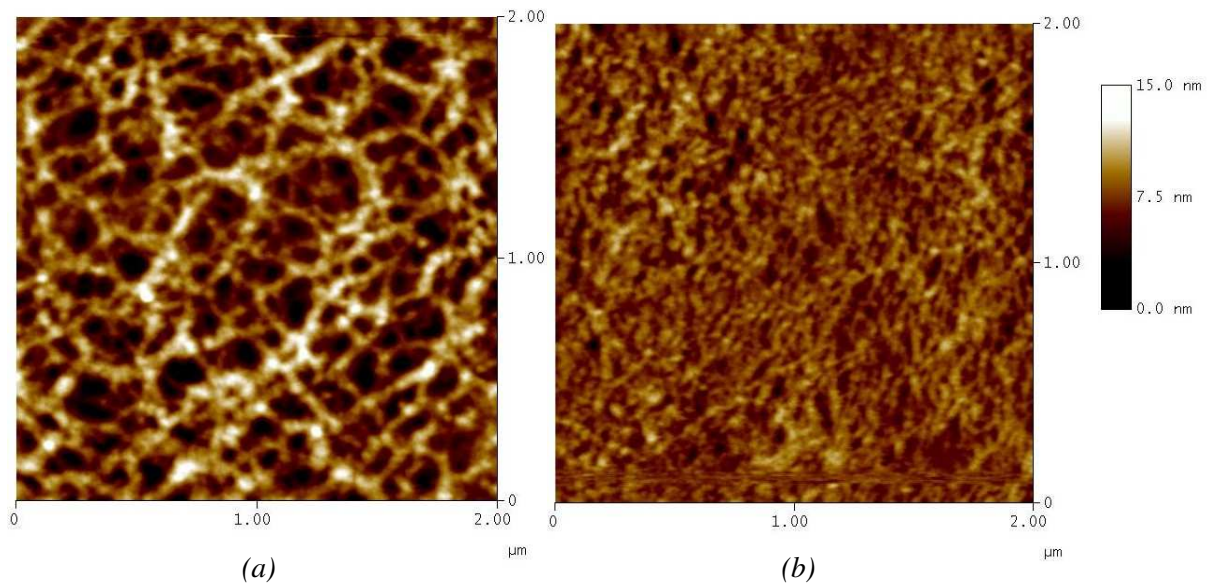


**Figure 4-13:** Clichés d'AFM en mode « tapping » de gels à 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange  $\text{CHCl}_3$ /décane. Différentes concentrations sont représentées 100 % décane (a), 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane et 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane.

### 3.1.2 Gels au toluène

Pour les gels dans le toluène, nous présenterons des clichés de microscopie AFM difficilement reproductibles (à cause des phénomènes d'évaporation), ainsi qu'une image réalisée sur un xérogel (gel séché) obtenue lors d'observations préliminaires en microscopie électronique à balayage. Les difficultés expérimentales rencontrées dans l'étude des gels au toluène ont été plus importantes que dans le cas des gels dans des mélanges chloroforme décane. En effet, nous avons observé que les gels au toluène ( $T_{\text{éb}}(\text{toluène}) = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) « séchaient » plus vite que les gels dans le décane ( $T_{\text{éb}}(\text{décane}) = 174 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ou ceux dans un mélange décane / chloroforme ( $T_{\text{éb}}(\text{CHCl}_3) = 61 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Dans le cas de ces derniers, bien que le chloroforme soit très volatile la structure du gel semble maintenue grâce au décane ayant un point d'ébullition plus haut.

#### 3.1.2.1 Microscopie AFM



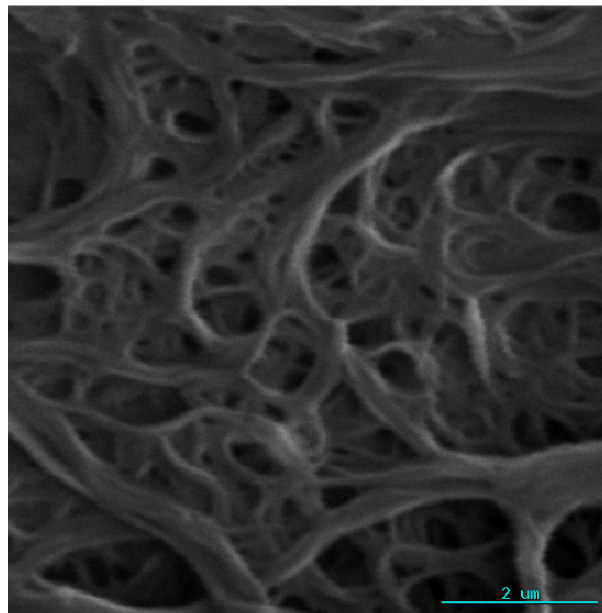
**Figure 4-14:** Clichés d'AFM en mode « tapping » de gels dans le toluène à 1 % (a) et à 3 % (b) de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$ . Comme il existe des phénomènes d'évaporation, les concentrations sont certainement plus élevées que celles du système initial.

Les images de microscopie AFM ont été réalisées sur des systèmes à 1 % et 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le toluène (figure 4-14). Ces concentrations sont données à titre indicatif ; en effet, de par l'évaporation du toluène, les systèmes observés sont certainement plus concentrés. En effet, si l'on se réfère au diagramme de phases (figure 4-7), le mélange à 1 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le toluène ne gélifie pas alors que le cliché de la figure 4-14 (a) montre une

structure en réseau 3D caractéristique d'une phase gel. Dans le cas du gel à 3 % (figure 4-14 (b)), nous observons aussi ce type de structure mais celle-ci est plus compacte. Ce réseau est constitué de brins d'agrégats de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  de tailles polydisperses. Celles-ci sont de l'ordre de 150 sur 15 nm. De plus, nous remarquons de plus que l'augmentation de la concentration en  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  du gel entraîne une diminution de la distance inter-maille  $\xi$  qui vaut environ 150 nm dans le cas du système plus dilué et 50 nm pour le gel plus concentré.

### 3.1.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 4-15 représente une image obtenue lors d'expériences préliminaires de microscopie électronique à balayage. Une solution à 1 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  est déposée sur un porte-échantillon (cf. chapitre 2), celle-ci se concentre et « sèche » grâce à l'évaporation du solvant, nous obtenons un xerogel. Le cliché révèle une structure en réseau 3D formée par des brins de plus grandes dimensions (les largeurs peuvent varier d'environ 100 nm à 1  $\mu\text{m}$ ), ce qui peut s'expliquer par le fait que l'évaporation du solvant entraîne un épaissement des fibres.



*Figure 4-15:* Cliché d'un xerogel préparé à partir d'une solution de 1 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le toluène réalisé en MEB

### 3.1.3 Bilan des expériences de microscopie

Au niveau expérimental, les études de microscopie ont été complexes. Nous pensons que les techniques d'AFM et de MEB ne sont pas des moyens d'études adaptés (au niveau quantitatif) à nos systèmes, et plus particulièrement aux gels au toluène qui « séchent » relativement vite. En perspective, la cryofracture pourrait être une technique plus performante pour aller sonder la structure des gels au toluène. En effet, l'échantillon étant gelé dans l'azote liquide lors du protocole expérimental, le système est figé, ce qui devrait éliminer le phénomène d'épaississement des fibres.

Les études de microscopie montrent que les propriétés des gels sont induites par la construction d'un réseau de fibres interconnectées. Les images obtenues ne mettent pas en évidence des fibres isolées ou des bouts de fibres. Il semble qu'une structure de « filet » soit responsable de la formation des gels et des propriétés rhéologiques que nous allons présenter dans la partie suivante.

## 3.2 Caractérisation par rhéologie linéaire

La structure en réseau 3D des gels leur confère des propriétés mécaniques particulières que nous allons définir grâce à des mesures de rhéologie dans le domaine linéaire.

Pour cela, nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée de marque TA Instruments type AR 1000. Les mesures de rhéologie linéaire ont été effectuées dans un cône-plan en aluminium ( $R = 20\text{mm}$  et  $\alpha = 2.0^\circ$ ) avec une troncature  $\varepsilon = 56\ \mu\text{m}$  et strié afin de limiter les phénomènes de glissement aux parois.

Le gel est préparé préalablement en chauffant afin de le rendre liquide et en le refroidissant à température ambiante. Pour nos expériences réalisées à une température de  $20^\circ\text{C}$ , le gel est déposé sur le plan ou dans le stator et la partie supérieure (le cône ou le rotor) est descendue lentement jusqu'au gap  $56\ \mu\text{m}$ . Nous utilisons un couvercle anti-évaporation afin d'éviter l'évaporation du solvant du gel.

### 3.2.1 Etude de la variation de la concentration en précurseur dans le décane et dans le toluène

#### 3.2.1.1 Détermination du domaine linéaire

La première étape d'une étude rhéologique consiste à déterminer le domaine linéaire où le matériau a une réponse linéaire, c'est-à-dire où sa structure ne sera pas modifiée de façon irréversible. Pour cela, nous imposons une contrainte oscillante à une fréquence  $\omega = 1$  Hz et d'amplitude  $\sigma_0$  que nous faisons varier. La déformation est mesurée en fonction de  $\sigma_0$ . Le module élastique  $G'$  et le module visqueux  $G''$  sont déduits de la déformation (cf. chapitre 2). Le domaine linéaire correspond au domaine de contrainte où les modules  $G'$  et  $G''$  sont constants pour différentes fréquences : 0.1, 1 et 10 Hz.

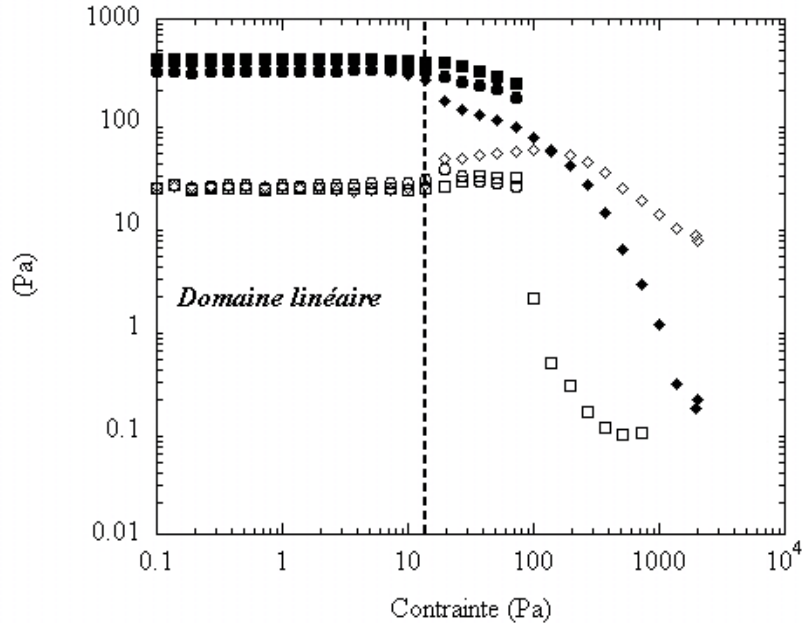
L'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de l'amplitude de la contrainte oscillante est représentée pour le gel à 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane et le gel à 2 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le toluène, respectivement, par les figures 4-16 et 4-17.

$G'$  et  $G''$  sont constants et ne varient pas avec la contrainte jusqu'à une valeur  $\sigma_{DL}$  qui est de 13 Pa pour le gel dans le décane et de 14 Pa pour le gel dans le toluène pour les différentes fréquences étudiées. Dans ce domaine de contrainte, appelé le domaine linéaire, nous remarquons que pour les deux systèmes,  $G'$  est supérieur à  $G''$ , ce qui souligne le caractère dominant élastique du gel. Dans le cas du gel au décane,  $G'$  valant 350 Pa est supérieur au moins d'une décade à  $G''$  (20 Pa). Le rapport entre  $G'$  (60 Pa) et  $G''$  (10 Pa) est moins important pour le gel au toluène qui est plus visqueux que celui au décane.

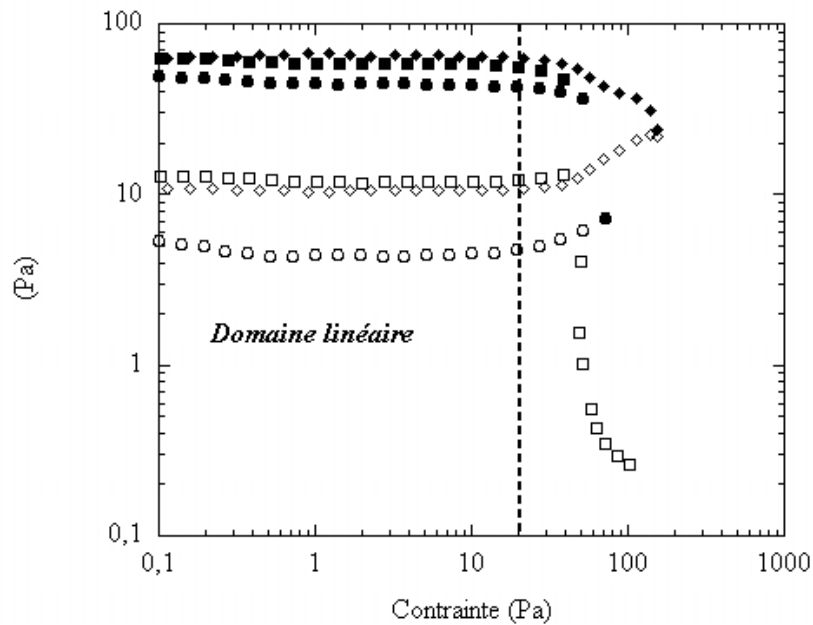
Au-delà de  $\sigma_{DL}$ , les modules deviennent dépendants de la contrainte imposée. Nous remarquons que le module visqueux  $G''$  augmente légèrement. Ceci peut être lié à des phénomènes ayant lieu à la paroi ou à des réarrangements locaux au sein du gel. Ce type de réarrangements a été déjà observé pour des émulsions [Princen, 1982 ; Mason, 1995 ; Hebraud, 2000]. Pour des contraintes supérieures à 80 Pa pour le gel au décane et 40 Pa pour celui au toluène, les modules  $G'$  et  $G''$  décroissent considérablement. On pourrait croire que le gel se casse mais si nous regardons l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation pour le gel au décane (figure 4-18), nous notons un saut de déformation à une contrainte de 80 Pa. Cette discontinuité pourrait s'expliquer par le décrochage du gel de la paroi et son glissement et/ou des fractures. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'une partie de l'échantillon soit éjectée de la cellule à la fin de cette expérience. Nous appellerons



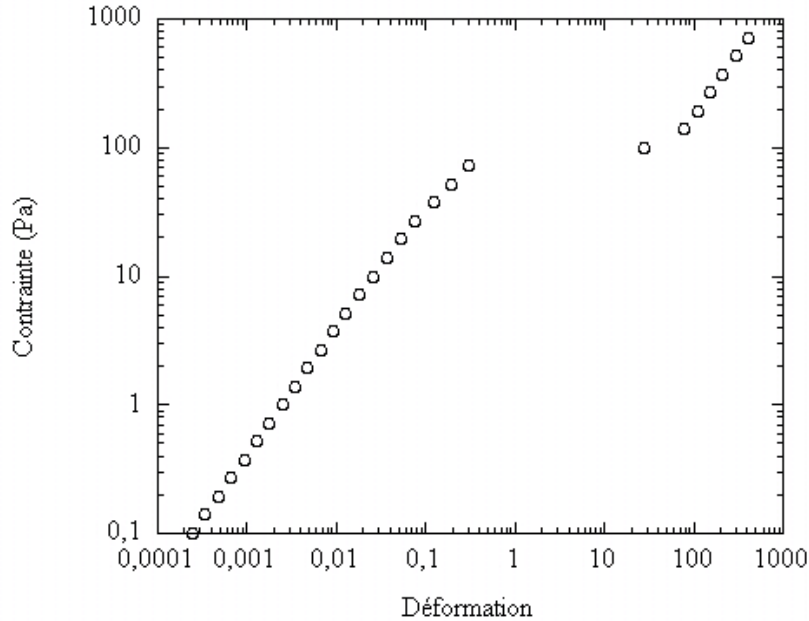
alors cette contrainte de saut, contrainte de décrochage  $\sigma_{DEC}$ . Cette valeur peut varier de 300 % d'une mesure à l'autre et dépend beaucoup de l'échantillonnage.



*Figure 4-16:* *Domaine linéaire, pour le gel 3 % FeC<sub>18</sub>ptol / décane :  $G'$  et  $G''$  (représentés respectivement par des symboles pleins et vides) sont mesurés en fonction de l'amplitude de la contrainte oscillante à différentes fréquences : 0.1 ( $\circ$ ), 1 ( $\square$ ) et 10 Hz ( $\diamond$ ). Le domaine linéaire est délimité par  $\sigma_{DL}$  représenté par une ligne en pointillés.*



*Figure 4-17:* *Domaine linéaire, pour le gel 2 % FeC<sub>18</sub>ptol / toluène :  $G'$  et  $G''$  (représentés respectivement par des symboles pleins et vides) sont mesurés en fonction de l'amplitude de la contrainte oscillante à différentes fréquences : 0.1 Hz ( $\circ$ ), 1 Hz ( $\square$ ) et 10 Hz ( $\diamond$ ). Le domaine linéaire est délimité par  $\sigma_{DL}$  représenté par une ligne en pointillés.*



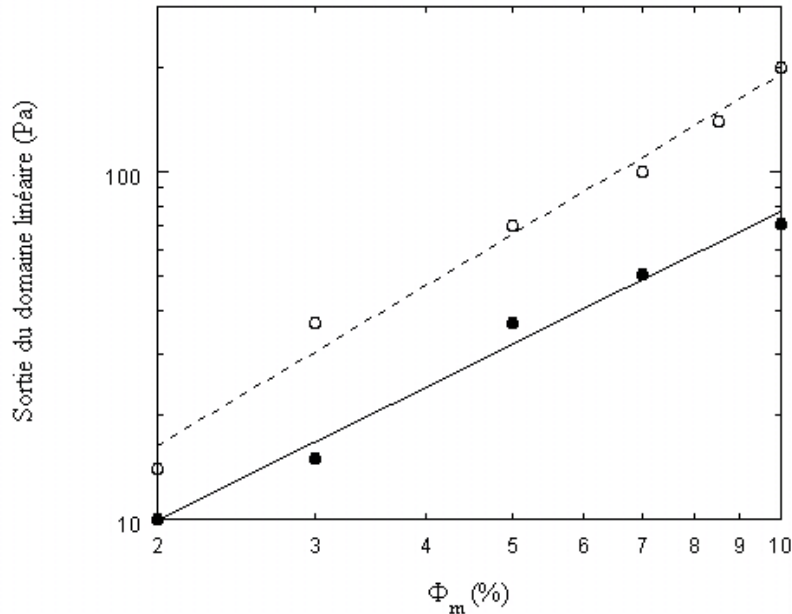
*Figure 4-18: Evolution de l'amplitude de la contrainte en fonction de l'amplitude de la déformation à 1Hz, pour le gel 3 % FeC<sub>18</sub>ptol / décane*

Le domaine linéaire a été déterminé pour des gels à différentes concentrations en précurseur pour chaque solvant. Nous observons, pour toutes ces concentrations, une remontée de  $G''$  à la suite du domaine linéaire. Le saut de déformation dans le domaine de contrainte de 0.1 Pa à 2000 Pa n'est pas toujours observé dans le cas des gels au toluène. Les gels au toluène semblent « accrocher » plus à la paroi que ceux au décane. Ainsi, pour les différents gels au décane et ceux au toluène, nous avons pu déterminer  $\sigma_{DL}$  pour différentes concentrations de FeC<sub>18</sub>ptol.

Les valeurs de  $\sigma_{DL}$  en fonction de la fraction massique en précurseur sont reportées dans la figure 4-19 pour les gels au décane et ceux au toluène. Nous notons que le domaine linéaire est d'autant plus important que le gel est concentré en précurseur et que  $\sigma_{DL}$  semble vérifier une loi de puissance en  $\Phi_m$ . En effet, la résistance du gel à la contrainte augmente avec la concentration du gel. De plus, pour une même concentration,  $\sigma_{DL}$  du gel au toluène est plus grand que celui du gel au décane. Nous pouvons relier cela au fait que le gel au toluène « accroche » plus à la paroi.

Généralement, la sortie du domaine linéaire marque le début de l'écoulement du système. Ceci n'est pas le cas des gels étudiés qui semblent décrocher aux parois, glisser jusqu'à éjection de l'échantillon (marquée par le saut de déformation). En effet, des mesures de rhéologie locale réalisées pour un système voisin, que l'on développera par la suite, ont

montré que les phénomènes à basses contraintes sont associés à une rupture des « liaisons » parois-gels.



*Figure 4-19:* Variation de la contrainte de sortie du domaine linéaire  $\sigma_{DL}$  en fonction du pourcentage massique de  $FeC_{18}ptol$ ,  $\Phi_m$ , pour les deux types de gels au décane (●) et au toluène (○). Les lignes en trait plein et en pointillés représentent respectivement les lois de puissance  $\sigma_{DL} = 4.1\Phi_m^{1.3}$  pour les gels au décane et  $\sigma_{DL} = 5.6\Phi_m^{1.5}$  pour ceux au toluène.

### 3.2.1.2 Mesures en oscillation à amplitude de contrainte imposée

Des expériences de balayages en fréquences sous une contrainte (dont l'amplitude est située dans le domaine linéaire) sont effectuées. Durant ces mesures, la structure du gel n'est pas modifiée. Pour vérifier la répétabilité des modules, des aller-retours sont effectués en augmentant et en diminuant la fréquence.

Nous avons représenté dans la figure 4-20, deux de ces mesures réalisées à une contrainte de 5 Pa comprise dans le domaine linéaire pour le gel 3 %  $FeC_{18}ptol$  / décane et le gel 3 %  $FeC_{18}ptol$  / toluène.

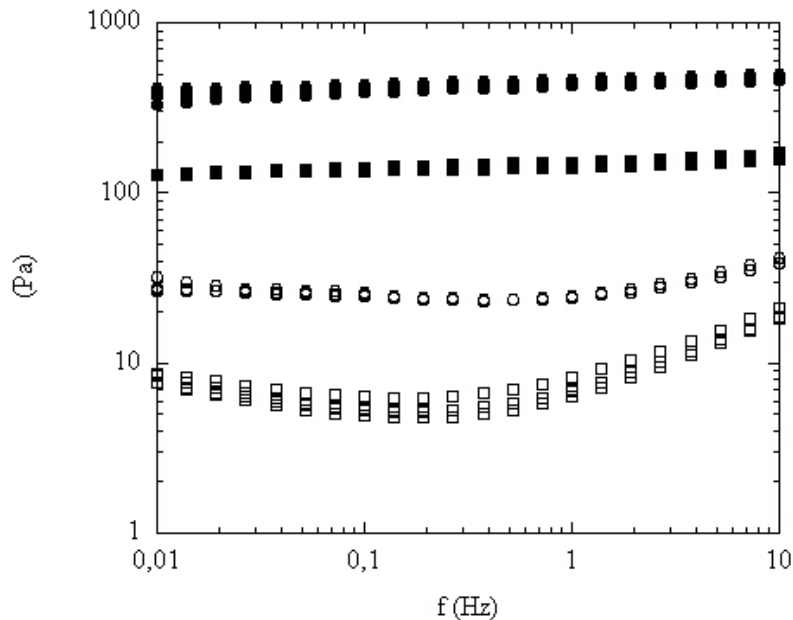
De manière générale, nous remarquons tout d'abord une bonne répétabilité des modules sur le même échantillon (même expérience, même chargement). Par contre, si nous effectuons des mesures pour d'autres échantillons (même composition mais autre synthèse et autre chargement), celles-ci peuvent varier jusqu'à 30 %, ce qui laisse penser que ces valeurs dépendent fortement de l'échantillonnage.

Ces mesures de balayages en fréquences révèlent un comportement viscoélastique dominé par la composante élastique :  $G'$  est supérieur à  $G''$  d'au moins une décade, quelle

que soit la fréquence. Ce comportement est caractéristique des gels solides.

Dans cette zone de fréquence étudiée,  $G'$  varie peu en fonction de celle-ci et la remontée de  $G''$  aux petites fréquences suggère l'existence d'un mode lent. Si nous nous référons aux clichés de microscopie AFM, ceci peut être dû à des désenchevêtrements ou à des microfractures au sein du réseau interconnecté, voire au début de nucléation de bulles d'air à la paroi.

En comparant les valeurs des modules du gel au décane à celui au toluène, nous pouvons dire que la nature du solvant joue sur le caractère solide du gel obtenu. En effet, les modules  $G'$  et  $G''$  du gel au décane ( $G' = 400$  Pa et  $G'' = 28$  Pa) sont plus élevés que pour le gel au toluène ( $G' = 150$  Pa et  $G'' = 10$  Pa).



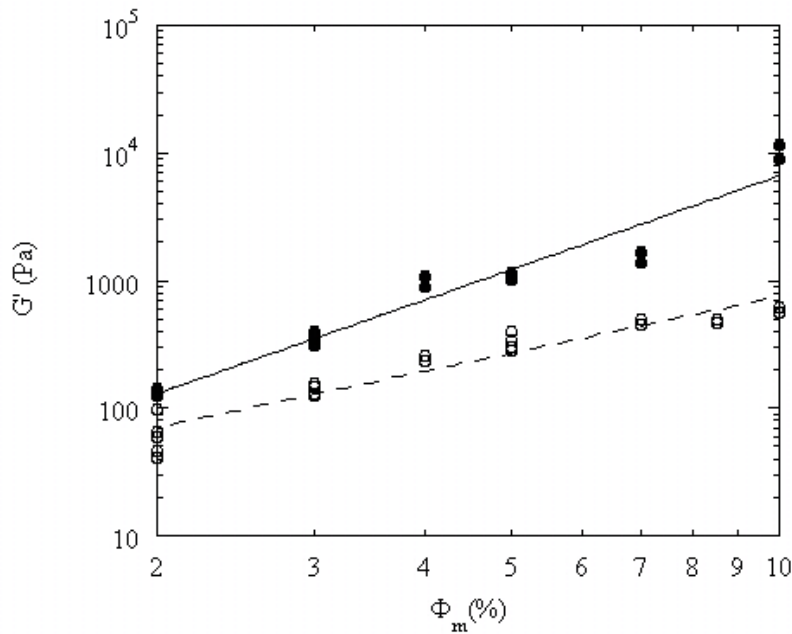
*Figure 4-20: Module élastique  $G'$  (symboles pleins) et module visqueux  $G''$  (symboles creux) en fonction de la fréquence d'oscillation à une contrainte de 5 Pa pour les gels 3 %  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane (○) et dans le toluène (□). Plusieurs mesures sur le même échantillon ont été effectuées pour vérifier la répétabilité.*

Ces mesures en balayages en fréquences ont été réalisées pour des gels à différentes concentrations en  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans le décane et dans le toluène. La figure 4-21 correspond à l'évolution du module élastique en fonction de  $\Phi_m$ . Le module  $G'$  augmente lorsque la concentration croît.

Les clichés de microscopie AFM révèlent que ces gels sont formés d'un réseau de fibres rigides connectées entre elles. D'un point de vue thermodynamique, la contribution

entropique résultant du degré de liberté de ces fibres est faible. Afin de décrire des organogels, Terech et al. [Terech, 2000] se sont inspirés du modèle du réseau permanent de chaînes rigides qu'ont développé Jones et Marques pour des réseaux de polymères [Jones, 1990]. Pour nos systèmes, le réseau peut être considéré comme permanent aux temps courts. Ce modèle permet de relier  $G'$  à la fraction volumique (dans notre cas la fraction massique) par la relation :

$$(4.3) \quad G' = B\Phi_m^2.$$



*Figure 4-21:* Variation du module élastique  $G'$  en fonction du pourcentage massique en  $FeC_{18}ptol$  pour les deux types de gels au décane (●) et au toluène (○). Les lignes en trait plein et en pointillés représentent respectivement les lois de puissance  $G' = 24\Phi_m^{2.4}$  pour les gels au décane et  $G' = 25\Phi_m^{1.5}$  pour ceux au toluène.

De plus, si l'on suppose que les fibres ont un degré de liberté en faisant varier l'angle d'accroche au niveau des connections permanentes, le module  $G'$  est alors donné par la relation :

$$(4.4) \quad G' = Ck_B T\Phi_m^{3/2}.$$

La figure 4-21 montre les lois de puissance que nous avons établies pour la variation de  $G'$  en fonction de la fraction massique en poudre. Les exposants obtenus sont 2.44 dans le cas de décane et 1.46 dans le cas du toluène. Il semble donc que le gel au décane se comporte comme un gel avec un réseau permanent. Nous pouvons considérer que l'exposant obtenu 2.44 est en accord avec celui du modèle décrit par l'équation 4-3, compte tenu des incertitudes

expérimentales. Des résultats similaires avec des exposants supérieurs à 2 ont été obtenus par Terech [Terech, 2000]. Pour le gel au toluène présentant un exposant de 1.5, il semblerait qu'un modèle prenant en compte la variation d'angle d'accroche décrit mieux le réseau.

### 3.2.2 Effet de la nature du solvant

Nous avons réalisé l'étude rhéologique de gels à 3 % en FeC<sub>18</sub>ptol dans différents mélanges chloroforme / décane : 15 % / 85 %, 35 % / 65 % et 50 % / 50 %. Pour ce dernier, nous n'avons plus un gel mais un liquide visqueux. De par ces mesures, nous voulons observer l'influence du pourcentage de chloroforme dans le gel sur ses propriétés rhéologiques, sachant que le précurseur est soluble dans ce solvant.

#### 3.2.2.1 Domaine linéaire

Comme pour les systèmes précédents, nous avons déterminé le domaine linéaire de ces gels. Dans la figure 4-22, l'évolution du module élastique  $G'$  et du module visqueux  $G''$  est représentée en fonction de la contrainte pour différentes fréquences : 0.1, 1 et 10 Hz pour le gel 3% FeC<sub>18</sub>ptol dans un mélange 15 % CHCl<sub>3</sub> / 85 % décane.

Les modules sont constants ( $G' = 170$  Pa et  $G'' = 8$  Pa) jusqu'à la contrainte  $\sigma_{DL}$  qui vaut 14 Pa si l'on considère les 3 fréquences. Le module élastique est supérieur au module visqueux d'au moins une décade, ce qui révèle le caractère solide du gel.

Nous remarquons également une remontée de  $G''$  lorsque  $G'$  diminue faiblement (dans la zone de 10 à 200 Pa pour la fréquence de 10 Hz) ; ceci peut s'expliquer par des réarrangements locaux à l'intérieur du gel ou l'apparition de bulles d'air à la paroi. Au delà de cette zone de contrainte, les modules chutent considérablement. Nous observons aussi un saut de déformation à une contrainte de 400 Pa qui peut être dû à un phénomène de glissement ou de fracture (figure 4-23). De plus, à la fin de l'expérience, une partie de l'échantillon est éjectée de la géométrie.

Les valeurs de  $\sigma_{DL}$  sont reportées dans le tableau 4-2 pour différentes concentrations en CHCl<sub>3</sub>. Le domaine linéaire semble augmenter lorsqu'on concentre les gels en chloroforme. Comme précédemment, la sortie du domaine linéaire peut être liée à des phénomènes de glissement à la paroi plutôt qu'à l'écoulement du gel pour les systèmes 0/100, 15/85 et 35/65. Le système 50/50 n'est pas un gel et se comporte comme un liquide visco-élastique comme nous le verrons plus tard.

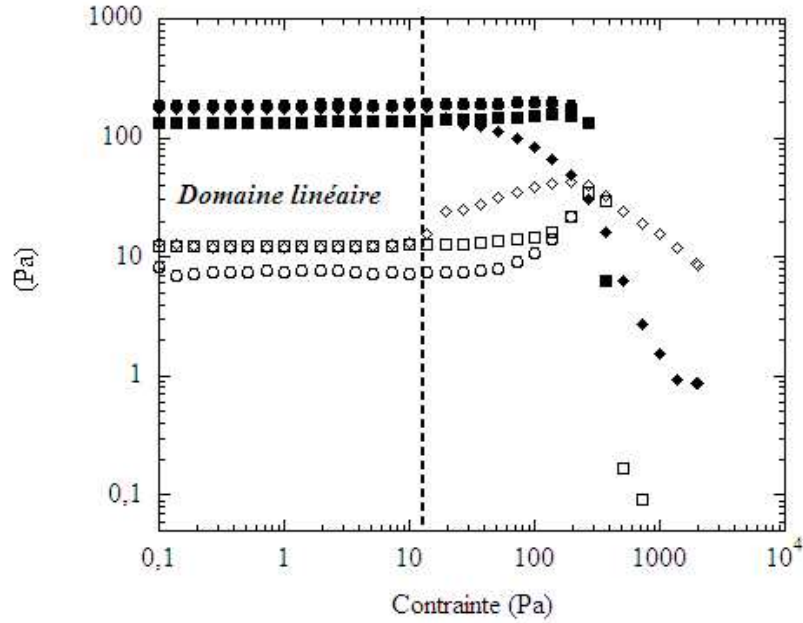


Figure 4-22: Module élastique  $G'$  (symboles pleins) et module visqueux  $G''$  (symboles creux) en fonction de la contrainte oscillante à : 0.1 Hz ( $\circ$ ), 1 Hz ( $\square$ ) et 10 Hz ( $\diamond$ ) pour le gel 3 %  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 15 %  $CHCl_3$ /85 % décane

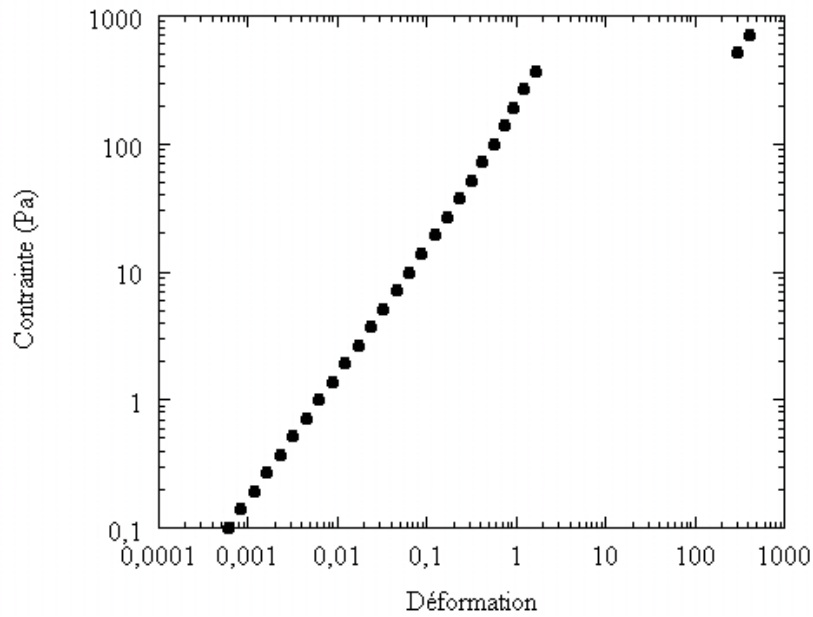


Figure 4-23: Evolution de l'amplitude de la contrainte en fonction de l'amplitude de la déformation pour le gel 3 %  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 15 %  $CHCl_3$ /85 % décane

Echantillons (CHCl <sub>3</sub> /décane)	0/100	15/85	35/65	50/50
$\sigma_{DL}$ (Pa)	14	14	20	27

*Tableau 4-2: Valeurs de  $\sigma_{DL}$  obtenues pour les gels dans différents mélanges de solvants CHCl<sub>3</sub> / décane (% massique)*

### 3.2.2.2 Balayages en fréquences

Afin de sonder les propriétés intrinsèques du gel, nous avons réalisé des mesures en oscillation sous une contrainte constante de 5 Pa, comprise dans le domaine linéaire, c'est-à-dire que la structure du gel n'est pas modifiée durant l'expérience.

La figure 4-24 représente l'évolution des modules en fonction de la fréquence d'oscillation de la contrainte pour le gel 3 % FeC<sub>18</sub>ptol dans un mélange 35 % CHCl<sub>3</sub> / 65 % décane. Comme pour les études précédentes, nous avons effectué des allers-retours afin de vérifier la répétabilité de la mesure.

Nous remarquons que les mesures des modules sont assez reproductibles sur un même échantillon. Cependant, pour deux échantillons différents, nous pouvons obtenir des écarts de valeurs de 30% car celles-ci dépendent fortement de l'échantillonnage.

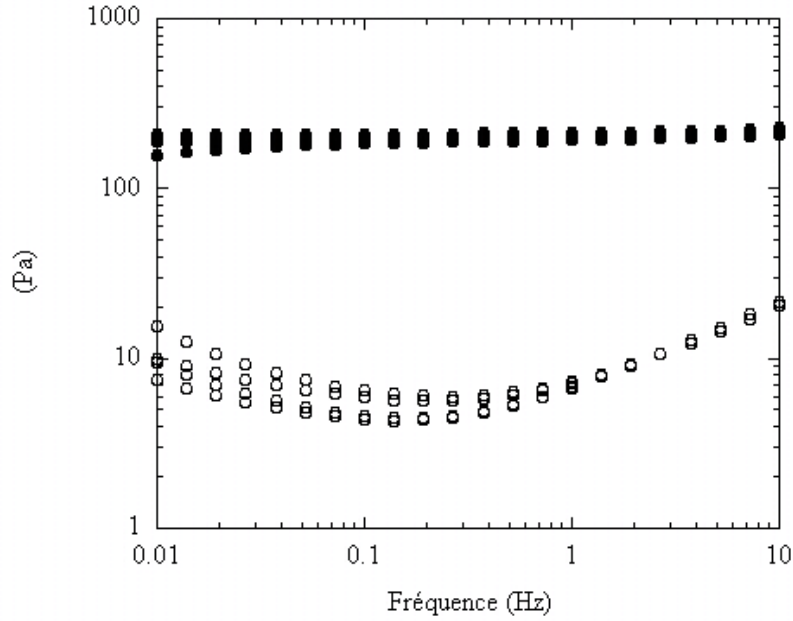
Ces mesures en oscillation à contrainte fixée dévoilent le caractère viscoélastique du gel dominé par la composante élastique :  $G'$  est supérieur à  $G''$  d'au moins d'une décade, nous avons un gel solide.

$G'$  est quasiment constant dans ce domaine de fréquences alors que la remontée de  $G''$  aux faibles et hautes fréquences laisse à penser à l'existence d'un mode lent qui pourrait correspondre à des réarrangements locaux, des microfractures, des désenchevêtrements ou à des phénomènes de glissement à la paroi.

Des expériences de balayages en fréquences ont été réalisées pour chaque type de gels. Dans le tableau 4-3, nous avons reporté les valeurs des modules moyennées sur plusieurs expériences.

Nous observons, de manière générale, un comportement viscoélastique dominé par la composante élastique  $G'$  sauf pour le cas du système à 50 % en chloroforme qui n'est pas un gel mais un liquide visqueux avec un rapport  $G''/G'$  ( $\tan \delta$ ) plus élevé. Ceci est en accord avec le cliché de microscopie AFM obtenu qui montre un réseau démantelé.





*Figure 4-24:* Module élastique  $G'$  (symboles pleins) et module visqueux  $G''$  (symboles creux) en fonction de la fréquence d'oscillation à une contrainte de 5 Pa pour le gel à 3 % en  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 35 %  $CHCl_3$  / 65 % décane. Plusieurs mesures sur le même échantillon ont été effectuées pour vérifier la répétabilité.

Echantillons ( $CHCl_3$ /décane)	0/100	15/65	35/65	50/50
$G'$ (Pa)	360	170	160	60
$G''$ (Pa)	20	8	9	23
$\tan \delta = G''/G'$	0.06	0.05	0.05	0.4

*Tableau 4-3:* Valeurs moyennées des modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  moyennées sur 5 expériences ainsi que le rapport  $G'/G''$  pour des gels à 3 %  $FeC_{18}ptol$  dans différents mélanges  $CHCl_3$  / décane

De plus, l'ajout de chloroforme diminue considérablement le caractère solide du gel :  $G'$  diminue. La variation du module élastique avec une maille de taille  $\xi$  du réseau est donnée par la relation suivante :

$$(4.5) \quad G' = \frac{E}{\xi^3}$$

où  $E$  correspond à l'énergie stockée dans une maille. En appliquant cette formule pour le gel sans chloroforme et celui à 35 % en chloroforme, nous pouvons comparer grâce aux mesures de microscopie les énergies stockées dans les mailles du réseau, respectivement  $E_0$  et  $E_{35}$  :

$$(4.6) \quad \frac{E_{35}}{E_0} = \frac{G'_{35}}{G'_0} \times \left( \frac{\xi_{35}}{\xi_0} \right)^3$$

avec  $\frac{\xi_{35}}{\xi_0} = \frac{50}{30}$ . Nous obtenons alors un rapport  $\frac{E_{35}}{E_0} \approx 0.7$ . Le gel à 35 % en chloroforme est

donc moins élastique que celui au décane. Nous pouvons ainsi conclure que l'ajout du chloroforme augmente la taille des mailles du réseau, ce qui fait chuter le module élastique. Cet effet est renforcé par la diminution de l'énergie élastique emmagasinée par maille du réseau.

Pour les gels à 15 et 35 % en  $\text{CHCl}_3$ , les valeurs de modules sont sensiblement les mêmes.

### 3.2.3 Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés mécaniques du gel par la rhéologie en oscillation pour des gels à 3 % en  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans différents mélanges décane / chloroforme. Pour cela nous avons utilisé une cellule de Couette thermostatée hermétique. Afin de s'assurer du bon remplissage de la cellule, nous avons fondu le gel à l'intérieur de la cellule à une température donnée à l'aide d'un bain thermostaté à une température  $T_{\text{bain}}$  (tableau 4-4). Puis, au cours du refroidissement de la cellule, nous avons mesuré l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps lors du refroidissement du système, en imposant une contrainte oscillante à 1 Hz et d'amplitude 1 Pa comprise dans le domaine linéaire. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre 2.

Echantillons ( $\text{CHCl}_3/\text{décane}$ )	0/100	15/65	35/65
$T_{\text{cell}}$ (°C)	99	73	52
$T_{\text{bain}}$ (°C)	130	100	70

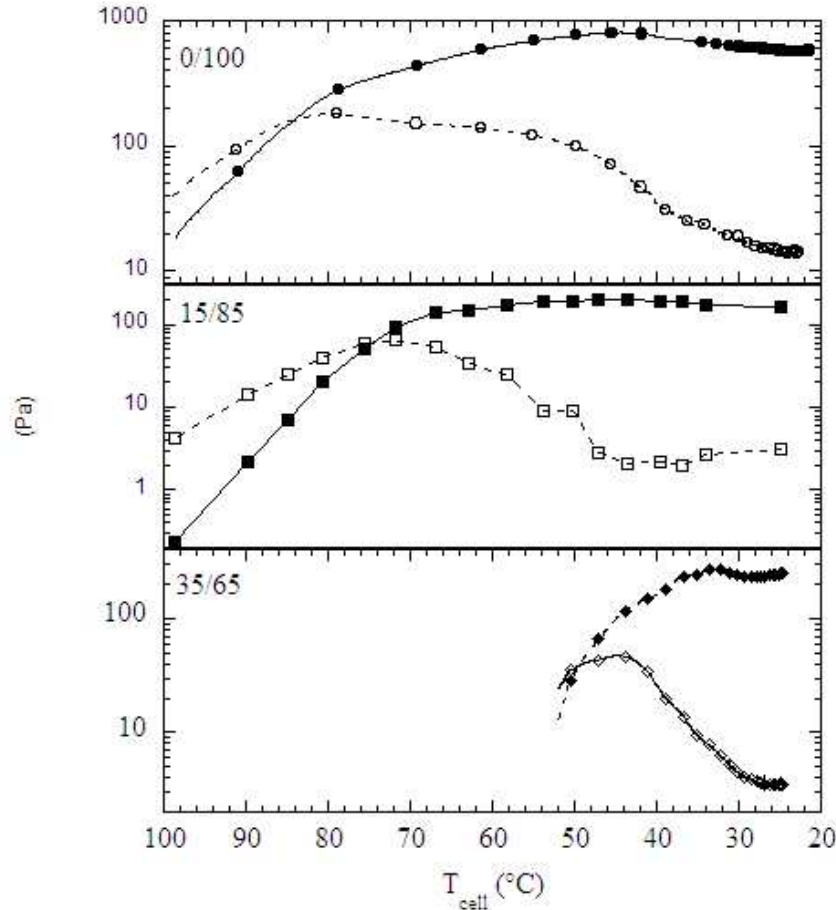
*Tableau 4-4: Températures de la cellule et de consigne du bain pour les mesures de rhéologie en température afin de « fondre » les gels qui comportent 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange de solvants  $\text{CHCl}_3/\text{décane}$  (% massique)*

L'évolution des modules en fonction de la température est représentée dans la figure 4-25. Nous remarquerons que lorsque la température diminue, le module élastique  $G'$  augmente et atteint un plateau à température ambiante alors que  $G''$  augmente jusqu'à un maximum puis diminue jusqu'à sa stabilisation à basse température. Nous observons le même type de courbes en montée en température. Ainsi, si l'on raisonne dans le sens inverse (en montée en température), nous remarquons 3 zones :

- une zone de plateau de  $G'$  et  $G''$  à basse température,
- une zone intermédiaire où lorsque la température augmente,  $G''$  croît alors que

$G'$  reste constante,

- une zone à haute température ( $>T_{\text{fus}}$ ) où  $G'$  et  $G''$  chutent lorsque la température croît.



*Figure 4-25: Evolution des modules élastiques  $G'$  (symboles pleins) et visqueux  $G''$  (symboles vides) en fonction de la température de la cellule au cours du refroidissement (vitesse moyenne -  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) pour des gels à 3 % en  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  avec différentes proportions de  $\text{CHCl}_3$  / décane (% / %) de haut en bas : 0 / 100 ( $\circ$ ), 15 / 85 ( $\square$ ) et 35 / 65 ( $\diamond$ ). Une contrainte d'amplitude de 1 Pa, oscillante à 1 Hz est appliquée.*

La zone intermédiaire peut être reliée à la zone de sortie du domaine linéaire observée précédemment, où lorsque l'amplitude de la contrainte oscillante augmente,  $G'$  reste constant alors que  $G''$  augmente, ce qui peut s'expliquer par des réarrangements locaux, ou des microfractures, voire des phénomènes de glissement. Nous pourrions imaginer que dans cette zone intermédiaire, le sous-réseau du gel fond (fontes locales) jusqu'à ce que les domaines fondus percolent ( $G'$  et  $G''$  chutent).

Les valeurs maximales de  $G'$  sont plus élevées que celles obtenues pour les gels précédents (formés et étudiés à température ambiante). En effet, dans cette expérience en

température, les gels sont formés par trempe lente (1°C/min) et sont plus solides que ceux, étudiés précédemment, obtenus par trempe rapide.

De plus, cette étude en température permet de mesurer le point gel de façon moins arbitraire que le test du tube renversé. Nous avons admis que le point gel  $T_{gel}$  correspond à la température à laquelle  $G'=G''$  [Da Silva, 2006]. Pour être plus précis, nous aurions pu utiliser la méthode des tangentes appliquée à  $G'$  ou à  $\tan \delta$  en fonction de la température [Winter, 1986]. Cependant, nous avons choisi la température initiale de la cellule, la plus petite possible afin de « fondre » le gel en limitant l'évaporation du chloroforme et du décane ainsi que l'oxydation du précurseur dans le cas du gel au décane. De ce fait, le plateau de  $G'$  ou de  $\tan \delta$  à haute température n'est pas atteint.

Le point gel  $T_{fus}$  a été déterminé par cette méthode pour 3 types de gels à 3 % de précurseur : 84°C pour le gel au décane, 75°C pour le gel à 15 % en  $CHCl_3$  et 50°C pour le gel à 50 % en  $CHCl_3$  contre respectivement 90, 85 et 40 °C déterminés par la méthode du tube renversé en montée en température (figure 3-24). Ce décalage peut s'expliquer par le fait que la méthode du tube renversé reste subjective contrairement à la méthode rhéologique.

Les expériences de microscopie nous ont permis, de manière qualitative, de définir la structure de ces gels. De plus, grâce à des mesures de rhéologie linéaire, nous avons pu caractériser les propriétés mécaniques de ces systèmes selon la composition du gel (concentration, nature du solvant) et de la température. Par la suite, nous allons nous intéresser aux comportements rhéologiques de ces systèmes en dehors du domaine linéaire.

## 4 Comportement sous écoulement

Dans cette partie, nous allons chercher à comprendre comment coule le gel dans le domaine non linéaire. Il est difficile de répondre à cette question en se limitant à des expériences de rhéologie classique. En effet, comme nous l'avons vu dans l'étude de rhéologie linéaire, les phénomènes de décrochage et d'éjection de l'échantillon sont fréquents. Nous allons focaliser notre étude sur l'écoulement de deux systèmes : un **gel solide** et un **liquide visqueux** de composition de 3 % en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  respectivement dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane et 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. Ainsi, grâce à des techniques de rhéologie locale comme la vélocimétrie ultrasonore et la PIV, nous allons mettre en évidence des instabilités élastiques et des phénomènes de fractures à la paroi expliquant les observations faites en rhéologie linéaire comme le saut de déformation.

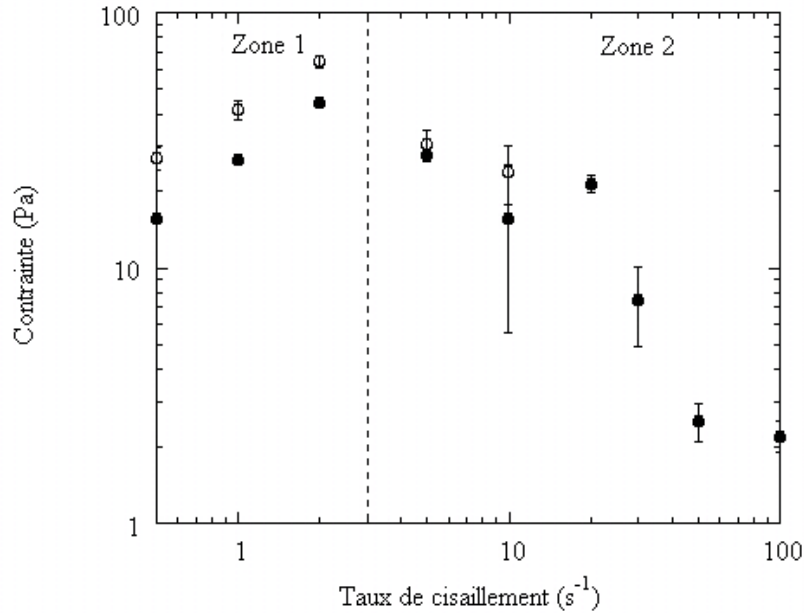
### 4.1 Cas du gel dans un mélange 35 % $\text{CHCl}_3$ / 65 % décane

#### 4.1.1 Etude par la rhéologie classique

La courbe d'écoulement, réalisée dans une géométrie cône-plan (figure 4-26), observée pour ce système laisse apparaître deux zones : la première où la contrainte augmente avec le taux de cisaillement et la deuxième, à partir de  $3 \text{ s}^{-1}$ , où l'on observe une chute de la contrainte en fonction du cisaillement. Ce type de comportement dans la dernière zone ne signifie pas que la viscosité est négative mais que des fractures apparaissent au sein de l'échantillon ou que l'échantillon est éjecté de la cellule de mesure.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons donc réalisé des mesures locales de profils de vitesses par vélocimétrie ultrasonore (dans une cellule de Couette) [Manneville, 2004]. Comme l'échantillon est transparent aux ultrasons, nous avons inséré, comme marqueurs aux ultrasons, des billes de verre creuses dans le mélange de solvants avant la synthèse du gel en proportion de 0.5 % en masse. Nous nous sommes préalablement assurés que l'ajout de précurseur n'influence pas les propriétés rhéologiques du gel. Pour cela, des mesures en rhéologie linéaire de balayage en fréquence et rhéologie non linéaire (courbe d'écoulement à cisaillement imposé – c.f. figure 4-26) ont été effectuées sur un gel sans bille de verre et un autre avec 1% de billes de verre. En rhéologie linéaire, les gels ont à peu près les mêmes valeurs de modules (en considérant que celles-ci peuvent varier de 30 %) et la

même évolution. Pour la courbe d'écoulement (figure 4-26), nous obtenons le même comportement que le gel contienne ou non des billes de verre.

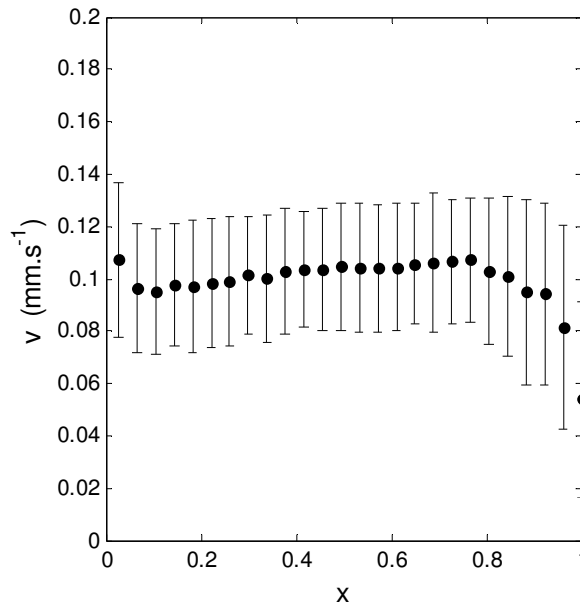


*Figure 4-26:* Courbes d'écoulement à cisaillement imposé pour le gel à 3% en masse de  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 35 %  $CHCl_3$  / 65 % décane sans bille (symboles pleins) et avec des billes de verres creuses à 1 % (symboles creux). Les mesures ont été réalisées par paliers de taux de cisaillement de 15 minutes. Les valeurs représentées sont celles moyennées sur les 5 dernières minutes.

#### 4.1.2 Etude par vélocimétrie ultrasonore : mise en évidence de fractures à la paroi

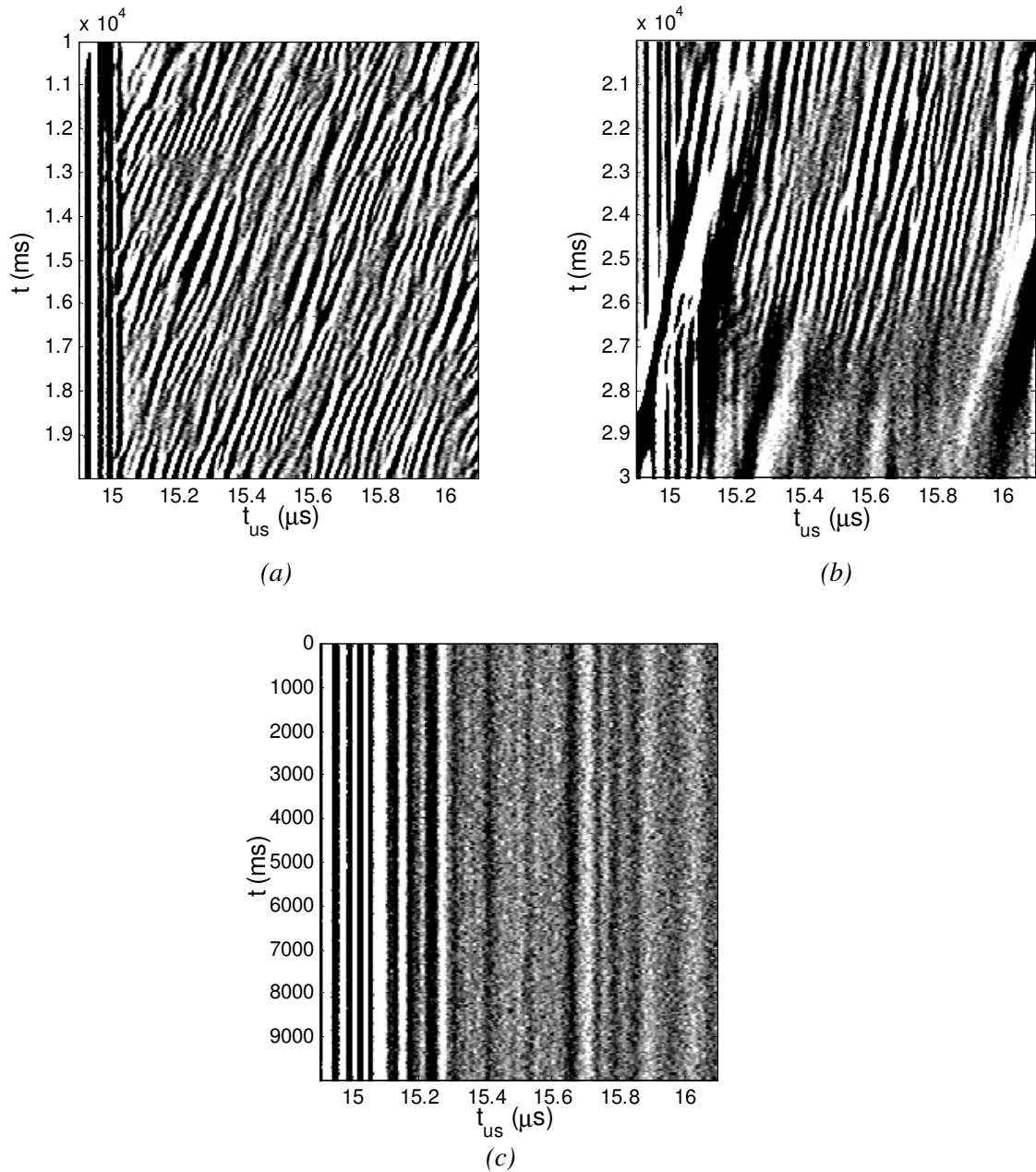
Les mesures réalisées sont faites dans une cellule de Couette sablée pour éviter le glissement (cf. chapitre 2).

La figure 4-27 représente le profil de vitesse moyenné sur la durée de l'expérience pour un taux de cisaillement de  $0.5 \text{ s}^{-1}$  compris dans la zone 1. La vitesse est quasiment la même en tous points de l'entrefer ( $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$ ), l'échantillon s'écoule comme un solide en glissant de manière importante aux parois : la vitesse de l'échantillon au rotor ( $0.11 \text{ mm.s}^{-1}$ ) est différente de celle du rotor (égale ici à  $0.25 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et celle de l'échantillon au stator n'est pas nulle mais relativement faible ( $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



**Figure 4-27:** Profil de vitesses moyennées sur la durée de l'expérience pour  $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$  (dans la zone 1) pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane. La vitesse du rotor est ici de  $0.25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.

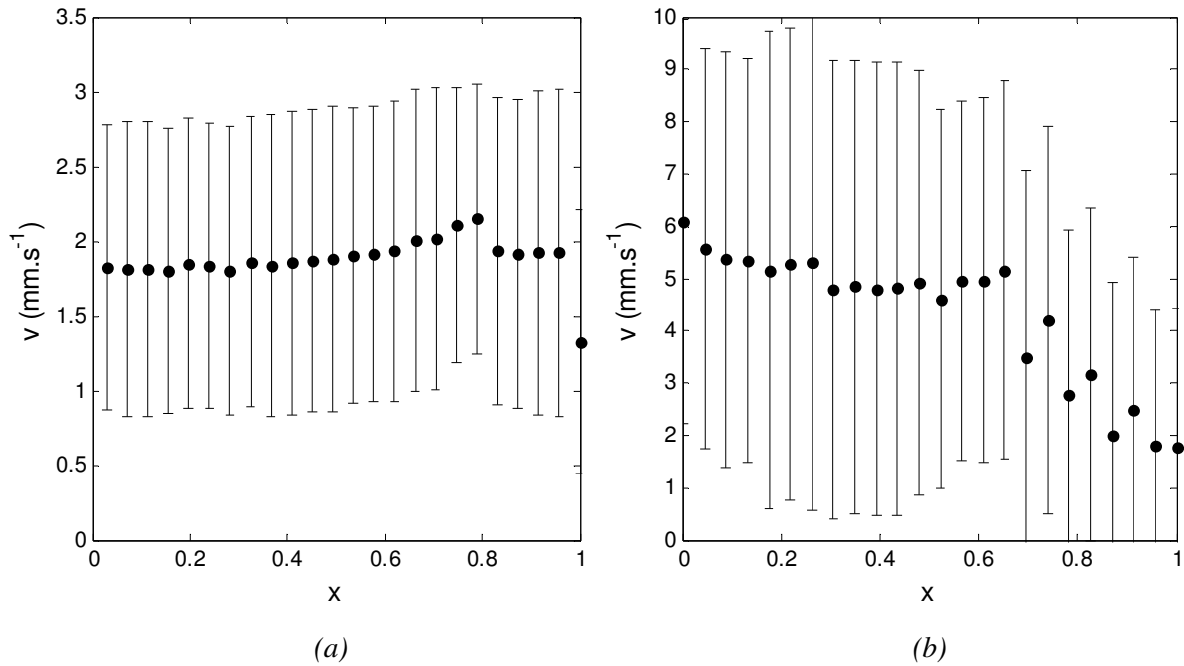
Nous pouvons nous focaliser sur les diagrammes spatio-temporels des signaux de pression (figures 4-28 (a), (b) et (c)) qui correspondent à l'amplitude (codée en niveaux de gris) du signal diffusé par les billes de verres creuses durant l'expérience (cf. chapitre 2). C'est comme une échographie du gap (la position dans le gap est représentée par le temps de parcours de l'écho  $t_{\text{us}}$  en abscisse) en fonction du temps (en ordonnée). Dans le cas de la figure 4-28 (a), nous remarquons clairement que les lignes ont la même inclinaison, ce qui veut dire que l'échantillon n'est pas cisailé (la vitesse est la même dans tout l'échantillon) et se comporte comme un solide glissant aux parois. La figure 4-28 (b) montre qu'à partir de  $t = 26 \text{ s}$ , apparaissent des signaux de très faible amplitude avec un signal très fort au stator et très faible au rotor. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que des bulles d'air formées près du stator passent dans le faisceau ultrasonore, ce qui atténue beaucoup le signal. La nucléation de ces bulles d'air révèle que le gel se détache de la paroi. Dans la figure 4-28 (c), tout le signal est bruité, une grosse bulle d'air se retrouve dans le faisceau ultrasonore.



**Figure 4-28:** Signaux de pression rétrodiffusés réalisés à  $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$  (dans la zone 1) pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane. La pression normalisée  $p/p_0$  est codée en niveaux de gris. L'axe horizontal représente la position relative du gap  $x$  et l'axe vertical le temps correspondant à l'envoi de l'impulsion ultrasonore. Le rotor et le stator se situent respectivement à  $t_{us} = 16.1 \mu\text{s}$  et  $15 \mu\text{s}$ .

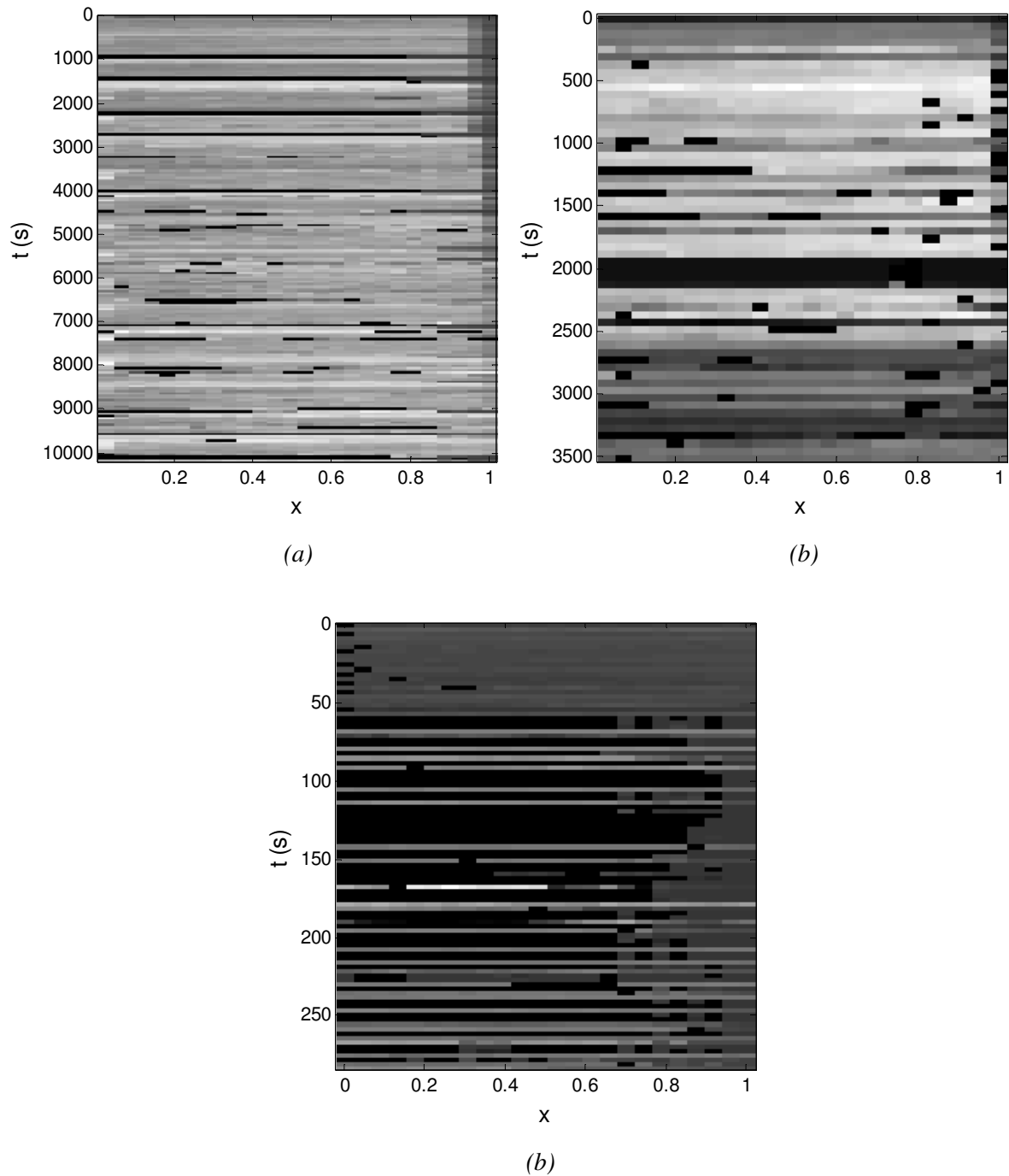
Pour des taux de cisaillement plus importants, nous observons le même comportement d'écoulement. Comme le montrent les profils de vitesses des figures 4-29 (a) et (b), l'échantillon s'écoule comme un solide et glisse énormément aux parois.





**Figure 4-29:** Profils de vitesses moyennées sur la durée de l'expérience pour  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  (a) et  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  (b) (dans la zone 2) pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane. Les vitesses du rotor sont ici de  $2.5 \text{ mm.s}^{-1}$  (a) et  $25 \text{ mm.s}^{-1}$  (b).  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.

Ainsi, l'écoulement dans la zone 2 ne diffère pas de celui de la zone 1. La seule différence entre ces deux zones repose sur la quantité de bulles formées à la paroi. Dans la zone 2, de nombreuses et grosses bulles passent dans le faisceau ultrasonore. Afin de quantifier ce nombre de bulles, nous avons tracé dans les figures 4-30 (a), (b) et (c), les vitesses en fonction de la position dans le gap  $x$  et en fonction du temps. Ces vitesses sont normalisées par la vitesse maximale ( $v / v_{\text{max}}$ ) pour le taux de cisaillement imposé et représentées en niveaux de gris (blanc pour un maximum et noir pour un minimum). Pour un faible taux de cisaillement  $0.5 \text{ s}^{-1}$ , les signaux enregistrés sont assez homogènes mis à part quelques signaux très bas correspondant au passage de bulles d'air (figure 3-30 (a)). Pour de plus grands cisaillements 5 et  $50 \text{ s}^{-1}$  compris dans la zone 2 (figures 3-30 (b) et (c)), les signaux enregistrés sont hétérogènes et plus bruités, c'est-à-dire que des bulles passent plus fréquemment devant le faisceau. Ce phénomène est amplifié pour un taux de cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$ . Nous n'avons pratiquement pas pu enregistrer de signal issu de l'échantillon tant il était bruité. Il s'est donc formé une poche d'air macroscopique près du stator.



**Figure 4-30:** Profils de vitesses pour une expérience réalisée en imposant un taux de cisaillement de  $0.5 \text{ s}^{-1}$  (a) (dans la zone 1),  $5 \text{ s}^{-1}$  (b) et  $50 \text{ s}^{-1}$  (c) (dans le zone 2) sur un échantillon de gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane. La vitesse normalisée  $v / v_{\max}$  est codée en niveaux de gris,  $v_{\max}$  étant la vitesse maximale enregistrée durant l'expérience. L'axe horizontal correspond à la position relative dans l'entrefer et l'axe vertical au temps d'envoi de l'impulsion ultrasonore.  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.

Nous pouvons réaliser une étude plus approfondie du phénomène de glissement mis en évidence sur les profils de vitesses. Celui-ci peut être quantifié en définissant la vitesse de

glissement au rotor  $v_{g1}$  comme la différence entre la vitesse du rotor et celle du fluide au rotor  $v_1$  :

$$(4.7) \quad v_{g1} = v_0 - v_1$$

et la vitesse de glissement au stator  $v_{g2}$  comme la vitesse du fluide au stator :

$$(4.8) \quad v_{g2} = v_2.$$

Les vitesses du fluide aux parois  $v_i$  ( $i = 1$  et  $i = 2$  se rapportent respectivement au rotor et au stator) sont déduites par extrapolation linéaire des profils de vitesses en  $x = 0$  et  $x = 1$  en les ajustant par une droite sur 3 points au voisinage de chaque paroi.

En prenant en compte l'inhomogénéité de la contrainte au sein de l'entrefer, nous avons représenté dans la figure 4-31, par des symboles pleins, les vitesses de glissement  $v_{gi}$  à chaque paroi en fonction des contraintes locales  $\sigma_i$  déduites à partir de la contrainte globale  $\sigma$  mesurée par le rhéomètre, grâce aux relations (cf. chapitre 2):

$$(4.9) \quad \sigma_1 = \frac{2R_2^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma,$$

$$(4.10) \quad \sigma_2 = \frac{2R_1^2}{R_1^2 + R_2^2} \sigma.$$

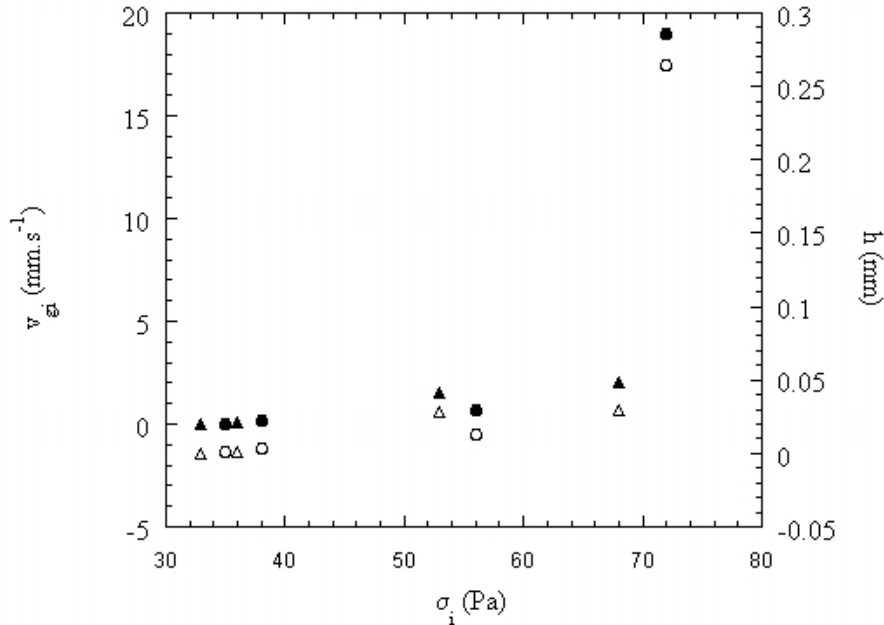
Nous observons alors que pour une contrainte locale donnée et particulièrement dans la zone des fortes contraintes, l'échantillon glisse préférentiellement au rotor. Ainsi, l'interaction du fluide est différente que l'on se situe au stator ou au rotor et l'échantillon se décrochera plus facilement de la paroi du rotor. Les bulles d'air semblent se former plutôt au rotor qu'au stator. La vitesse de glissement au rotor augmente avec la contrainte au rotor.

Dans le cas des fluides complexes, le glissement est souvent expliqué par la présence de films de lubrification peu visqueux localisés au voisinage des parois [Barnes, 1995]. Ces films fortement cisailés ont une épaisseur très faible. Si nous faisons l'hypothèse que les films sont composés uniquement de solvants en prenant une viscosité  $\eta_f$  de  $10^{-3}$  Pa.s (sachant que  $\eta_{\text{décane}}^{20^\circ\text{C}} = 0.92$  mPa.s et  $\eta_{\text{CHCl}_3}^{20^\circ\text{C}} = 0.56$  mPa.s), nous pouvons calculer leurs épaisseurs, pour chaque paroi, grâce à l'équation :

$$(4.11) \quad h_i = \frac{\eta_f v_{si}}{\sigma_i}.$$

Ces épaisseurs de films de lubrification au rotor et au stator sont reportées en fonction de la contrainte locale dans la figure 4-31. Si nous nous intéressons aux phénomènes au rotor, nous remarquons que ces épaisseurs de films augmentent avec la contrainte au rotor avec des

valeurs qui sont de l'ordre de 10 % voire 50 % du gap. Ceci peut s'expliquer par le fait que la viscosité  $\eta_f$  de notre hypothèse est surestimée. Il faut donc prendre en compte que ce film est quelquefois composé d'air ( $\eta_{\text{air}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$  Pa.s). Ces mesures renforcent l'hypothèse de la présence de bulles d'air.



**Figure 4-31:** Vitesses de glissement en fonction de la contrainte (axes de gauche, symboles pleins) : au rotor,  $v_{g1}$  en fonction de  $\sigma_1$  (●) et au stator  $v_{g2}$  en fonction de  $\sigma_2$  (▲) ; épaisseurs du film de glissement aux parois  $h_i$  (axe de droite, symboles creux) :  $h_1$  en fonction de  $\sigma_1$  (○) et au stator  $h_2$  en fonction de  $\sigma_2$  (△)

L'écoulement du gel à 35 % en  $\text{CHCl}_3$  est un écoulement « bouchon » avec un fort glissement aux parois dans une cellule de Couette. Nous nous sommes donc demandés si le même phénomène pouvait se rencontrer dans le cas d'un écoulement dans un microcanal.

### 4.1.3 Ecoulement du gel dans un microcanal : P.I.V

Nous avons étudié l'écoulement par PIV du gel à 35 % en chloroforme que l'on a préalablement ensemencé de traceurs de diamètre de  $1.88 \mu\text{m}$  dispersibles dans les huiles (cf. chapitre 2). Ces mesures ont été difficiles à réaliser à cause de l'agrégation des particules dans le gel, ce qui explique l'importance des barres d'erreur.

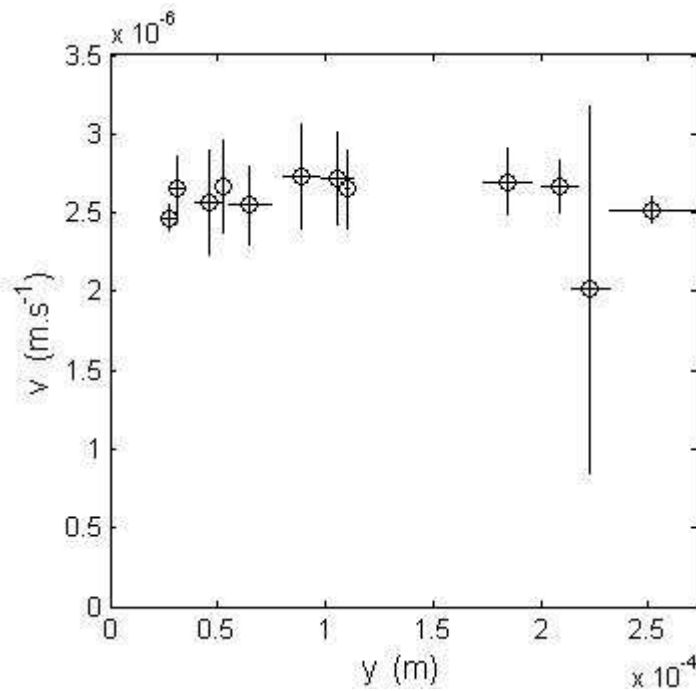
Nous avons réalisé des expériences pour 3 valeurs de  $\Delta p$  : 0,2, 0,3 et 0,4 bar qui correspondent à une contrainte au paroi ( $\sigma_{\text{paroi}} = \frac{\Delta p l}{2L}$ , cf. chapitre 2) donnée dans le tableau

4-5. Pour ces trois manipulations, nous obtenons un écoulement en bloc. La figure 4-32

représente les profils de vitesses moyennées pour l'expérience à 0.2 bar. Nous remarquons de même que les vitesses sont quasiment les mêmes en tout point de la largeur avec un phénomène de glissement important aux parois. Ces observations sont valables à plus forte contrainte et plus celle-ci augmente, plus les vitesses de glissement (que l'on assimile à la vitesse de l'échantillon moyennée sur tous les points de l'entrefer) deviennent importantes (tableau 4-5).

$\Delta P$ (bar)	0.2	0.3	0.4
$\sigma_{\text{paroi}}$ (Pa)	43	64	89
$v_g$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	2.5	200	3000
$h$ ( $\mu\text{m}$ )	$6\cdot 10^{-5}$	$3\cdot 10^{-3}$	$3\cdot 10^{-2}$

*Tableau 4-5: Contraintes aux parois, vitesses de glissement et épaisseur de film  $h$  pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane dans un microcanal pour différentes pressions*



*Figure 4-32: Profil de vitesses moyennées pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane dans un microcanal à  $\Delta P = 0.2$  bar.  $y = 0$  et  $y = 272.5 \mu\text{m}$  correspondent aux parois.*

Comme dans le cas de la vélocimétrie ultrasonore, nous avons calculé l'épaisseur  $h$  du film de lubrification responsable du glissement pour chacune des expériences en se plaçant dans l'hypothèse de film constitué uniquement de solvants ( $\eta_f$  de  $10^{-3}$  Pa.s). Les valeurs de  $h$  sont reportées dans le tableau 4-5. Celles-ci sont très faibles, particulièrement dans le cas  $\Delta P$

= 0.2 bar où nous avons une épaisseur de l'ordre de l'angström ! Ainsi, cette hypothèse d'un film composé seulement de solvants ne peut être validée. Le film doit être plus visqueux que le solvant, il peut s'agir de gel « fondu » fortement cisailé.

En cellule de Couette, celui-ci se décroche des parois, glisse et peut être éjecté de la cellule en laissant apparaître des bulles d'air. Dans un microcanal, le gel s'écoule sans être cisailé. Un film mince de gel fondu apparaît aux parois et assure le glissement.

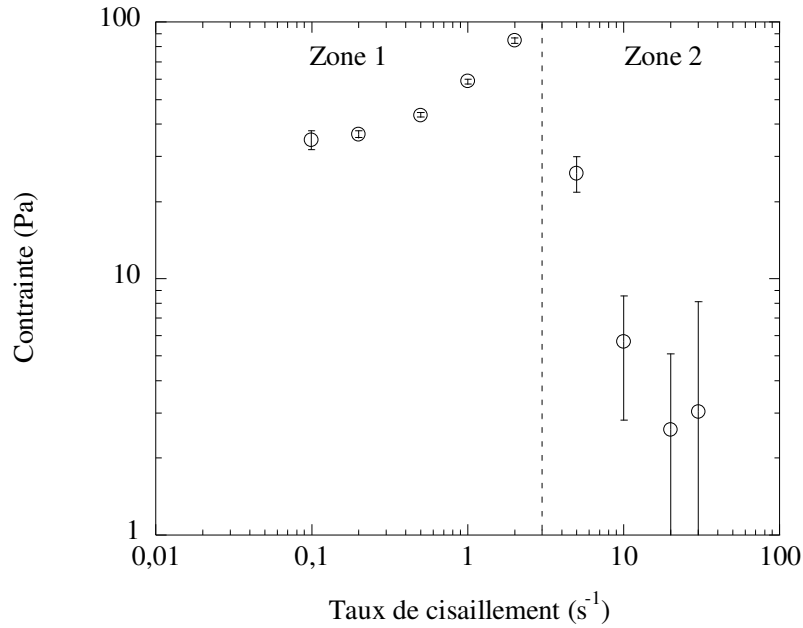
En conclusion, nous ne parvenons pas à cisailier le gel à 3% en masse de FeC<sub>18</sub>ptol dans un mélange 35 % CHCl<sub>3</sub> / 65 % décane dans les différentes géométries utilisées (cône-plan, cellule de Couette, microcanal rectangulaire). Les phénomènes mis en jeu dans le glissement diffèrent selon la géométrie et la nature des surfaces.

## 4.2 Etude du « gel visqueux » dans un mélange 50 % CHCl<sub>3</sub> / 50 % décane

Nous avons étudié l'écoulement du gel visqueux à 3 % FeC<sub>18</sub>ptol dans un mélange 50% CHCl<sub>3</sub> / 50 % décane, qui présente une structure en réseau 3D démantelée.

### 4.2.1 Etude par rhéologie classique

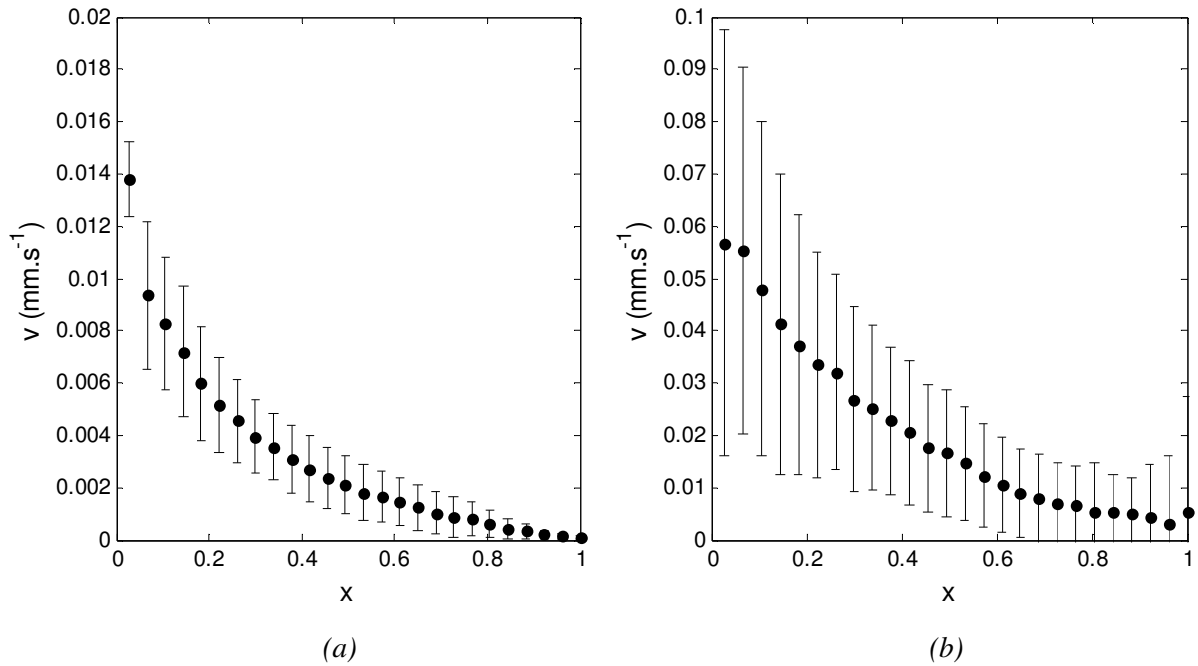
La courbe d'écoulement à cisaillement imposé dans une géométrie cône-plan (figure 4-33) montre une croissance de la contrainte avec le cisaillement (zone 1) mais aussi un écroulement de la contrainte à partir de 2 s<sup>-1</sup> comme pour le système précédent (zone 2). La décroissance de la contrainte avec le taux de cisaillement correspond à l'éjection de l'échantillon. Pour connaître les raisons de ce phénomène, nous avons aussi réalisé des expériences en vélocimétrie ultrasonore sur ce système en l'ensemencant avec des billes de verre (0.5 % en masse).



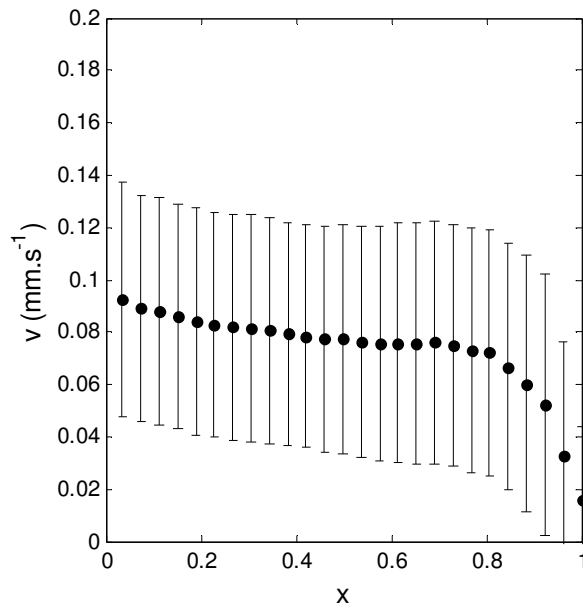
*Figure 4-33:* Courbe d'écoulement à cisaillement imposé pour le système à 3% en masse de  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 50 %  $CHCl_3$  / 50 % décane. Les mesures ont été réalisées par palier de taux de cisaillement de 15 minutes. Les valeurs représentées sont celles moyennées sur les 5 dernières minutes.

#### 4.2.2 Vélocimétrie ultrasonore : écoulement 3D lié à des instabilités élastiques

Nous avons réalisé des expériences à des taux de cisaillement compris dans la zone 1 : 0.1, 0.5 et 1  $s^{-1}$ . Les profils de vitesses pour 0.1 et 0.5  $s^{-1}$  (figures 4-35 (a) et (b)) sont assez courbés, le fluide s'écoule très lentement avec une vitesse de glissement au rotor assez importante (la vitesse de l'échantillon au rotor est plus petite que celle du rotor) et celle au stator beaucoup moins importante. Dans le cas de 1  $s^{-1}$  (figure 4-36), le profil de vitesses moyen révèle 2 bandes de cisaillement avec près du rotor, un large bande non cisailée s'écoulant comme un solide à une vitesse de 0.075  $mm.s^{-1}$  (avec un glissement important au rotor) et une bande légèrement cisailée au stator (avec un glissement moins important au stator).



**Figure 4-34:** Profils de vitesses moyennées sur la durée de l'expérience pour  $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$  (a) et  $\dot{\gamma} = 0.5 \text{ s}^{-1}$  (b) (dans la zone 1) pour le « gel » à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. Les vitesses du rotor sont ici de  $0.05 \text{ mm.s}^{-1}$  (a) et  $0.25 \text{ mm.s}^{-1}$ .  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.



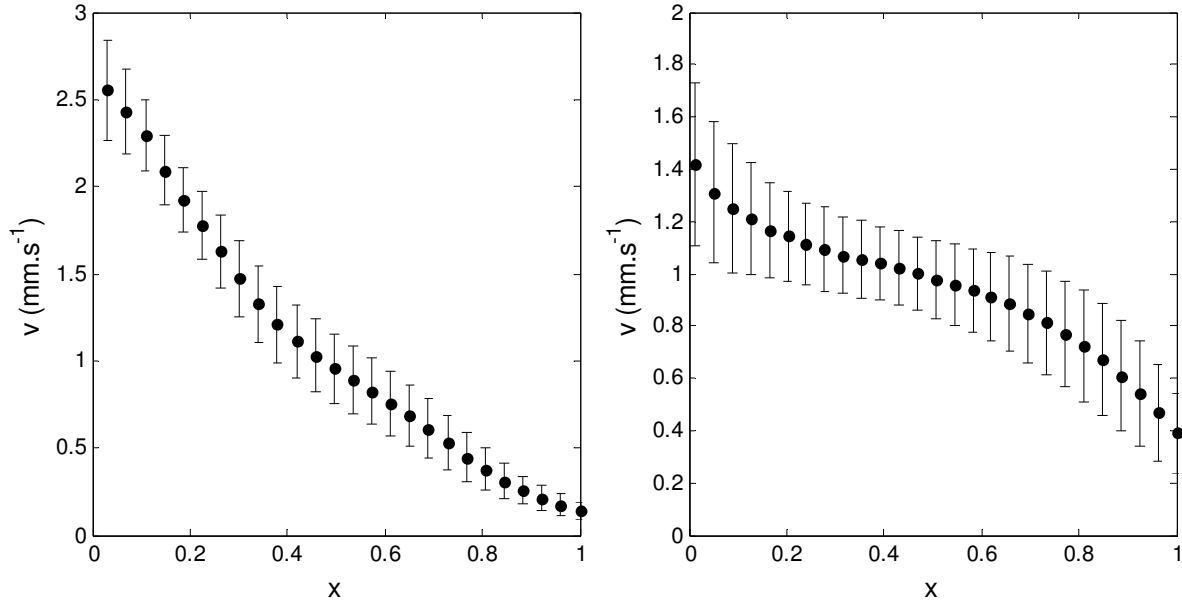
**Figure 4-35:** Profil de vitesses moyennées sur la durée de l'expérience pour  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  (dans la zone 2) pour le « gel » à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. La vitesse du rotor est ici de  $0.50 \text{ mm.s}^{-1}$ .  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux mesures de profils de vitesses dans la zone



2, plus particulièrement à un taux de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ .

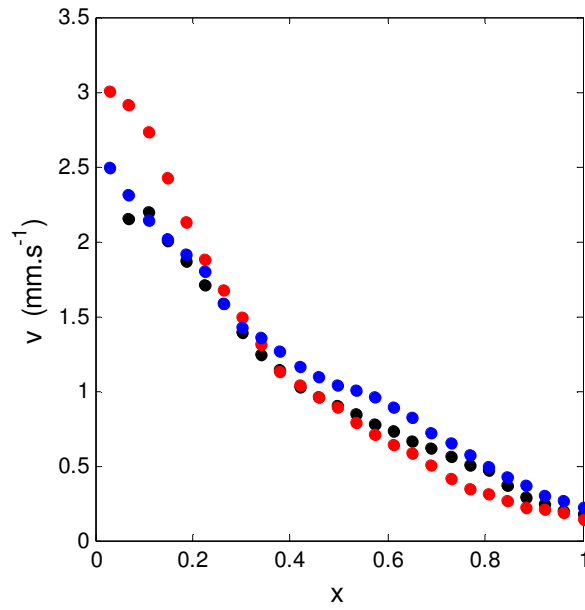
Pour plusieurs expériences réalisées sur différents échantillons de même composition, nous remarquons une forte disparité sur les profils obtenus (figure 4-36) soit le profil est légèrement courbé avec des vitesses de glissement faibles, soit il est sous forme de S avec une bande cisailée au rotor et une autre au stator avec un important glissement aux parois.



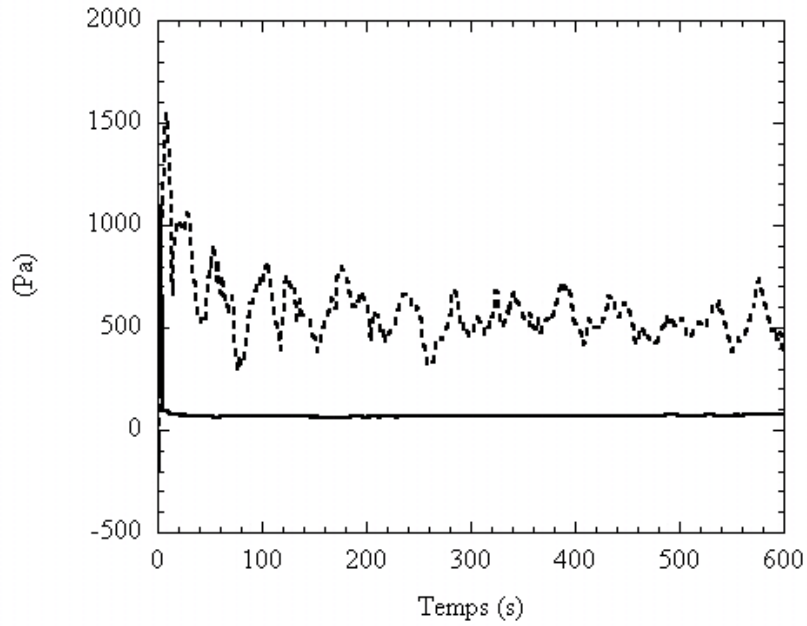
**Figure 4-36:** Profils de vitesses moyennées sur la durée pour différentes expériences pour  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  (dans la zone 2) pour le « gel » à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. La vitesse du rotor est ici de  $2.5 \text{ mm.s}^{-1}$ .

Nous nous sommes focalisés sur les profils instantanés pour une même expérience pour un taux de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$  représentés dans la figure 4-37. Ceux-ci dévoilent, quelquefois, une vitesse de l'échantillon au rotor supérieure à la vitesse du rotor qui ici vaut  $2.5 \text{ mm.s}^{-1}$ , ceci est surprenant et peut s'expliquer par une surestimation de la vitesse. En effet, pour calculer la vitesse au sein de l'entrefer, nous nous plaçons dans l'hypothèse d'un écoulement purement ortho-radial. Dans ce cas, nous pouvons lier ce phénomène au fait que la vitesse a une autre composante (radiale et/ou verticale), ce qui peut être dû à l'existence d'instabilités au sein de l'écoulement.

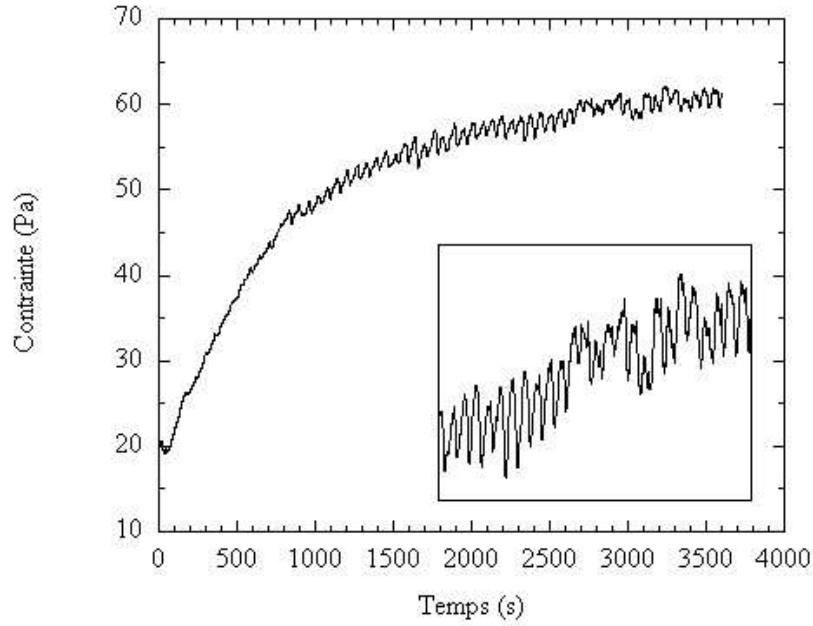
De plus, durant ces expériences de vélocimétrie ultrasonore, nous avons observé des contraintes normales élevées (figure 4-38) et une dynamique temporelle de la contrainte (figure 4-39).



*Figure 4-37:* Profils de vitesses instantanés correspondant à l'expérience à  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  (dont le profil moyenné est représenté dans la figure 3-37 en haut) pour le « gel » à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. La vitesse du rotor est ici de  $2.5 \text{ mm.s}^{-1}$ .  $x = 0$  correspond à la position du rotor et  $x = 1$  à celle du stator.



*Figure 4-38:* Evolution de la contrainte normale (en pointillés) et de la contrainte de cisaillement (en trait plein) en fonction du temps durant une expérience à  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  réalisée dans une cellule cône-plan.



*Figure 4-39: Evolution de la contrainte en fonction du temps durant une expérience à  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$ . L'encart correspond à l'agrandissement d'une partie de la courbe.*

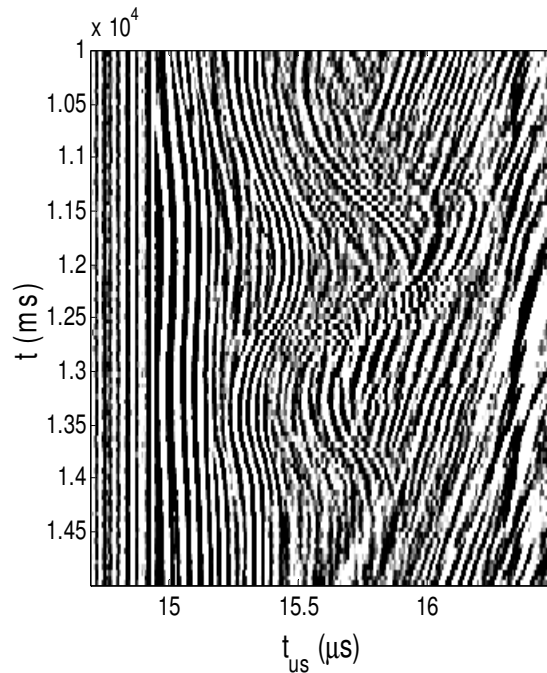
De façon similaire au gel à 35 % en  $\text{CHCl}_3$ , nous nous sommes intéressés aux diagrammes spatio-temporels des signaux de pression dont un est représenté par la figure 4-40. Celui-ci nous révèle des lignes de courant en forme de zigzags avec des vitesses apparentes négatives, ce qui montre la présence d'instabilités provoquant un écoulement 3D.

Pour le liquide visqueux à 50 % en  $\text{CHCl}_3$ , le comportement observé est généralement caractéristique d'un écoulement 3D lié aux instabilités élastiques ou à des instabilités de Taylor Couette. Pour savoir si l'on se situe dans ce dernier cas, nous pouvons calculer le nombre de Taylor  $T_a$  grâce à la relation :

$$(4.12) \quad T_a = \frac{\rho^2 \Omega^2 R e^3}{\eta^2}$$

avec  $\rho$  la masse volumique,  $\Omega$  la vitesse angulaire,  $\eta$  la viscosité,  $R$  le rayon moyen des cylindres et  $e$  l'entrefer. Si celui-ci est proche d'une valeur critique  $T_{ac} = 1712$ , des instabilités de Taylor Couette peuvent apparaître au sein de l'écoulement [Guyon, 2001]. Dans le cas du gel à 3 % de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane de masse volumique  $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ , pour un taux de cisaillement de  $5 \text{ s}^{-1}$ , nous avons  $\Omega = 0.01 \text{ rad.s}^{-1}$ ,  $\eta = 12 \text{ Pa.s}$ ,  $R = 24.75 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ,  $e = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ , nous obtenons un nombre de Taylor très faible de l'ordre de  $10^{-9}$ . Donc cet écoulement est très éloigné des instabilités de Taylor Couette. Ceci renforce donc l'idée que cet écoulement tridimensionnel est lié à des instabilités élastiques

[Larson,1990].



**Figure 4-40:** Signaux de pression rétro diffusés réalisés à  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  (dans la zone 1) pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane. La pression normalisée  $p/p_0$  est codée en niveaux de gris. L'axe horizontal représente la position relative du gap  $x$  et l'axe vertical le temps correspondant à l'envoi de l'impulsion ultrasonore. Le rotor et le stator se situent respectivement à  $t_{us} = 15 \mu\text{s}$  et  $16.3 \mu\text{s}$ .

Ces instabilités élastiques sont liées à la courbure de la géométrie de Couette. Ainsi, nous pouvons nous demander si nous pouvons éliminer ce phénomène en augmentant le rayon de courbure. Ainsi, nous allons nous intéresser à l'écoulement de ce fluide dans un microcanal de dimension rectangulaire.

### 4.2.3 Etude du gel par écoulement dans un microcanal : PIV

De façon préliminaire, nous avons étudié l'écoulement dans un microcanal du gel démantelé à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane de la même manière que le gel celui à 35 % en décane, cela pour différentes  $\Delta P$  : 0.1, 0.15 et 0.25 bar qui correspondent à une contrainte  $\sigma_{\text{paroi}}$  donnée dans le tableau 4-6. Pour chaque expérience, les profils moyennés sont donnés dans la figure 4-41. Ceux-ci présentent des vitesses de glissement répertoriées dans le tableau 4-6.

$\Delta P$ (bar)	0.1	0.15	0.25
$\sigma_{\text{paroi}}$ (Pa)	22	32	54
$v_g$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	50	40	800

Tableau 4-6: Contraintes aux parois, vitesses de glissement et épaisseur de film  $h$  pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 35 %  $\text{CHCl}_3$  / 65 % décane dans un microcanal pour différentes pressions

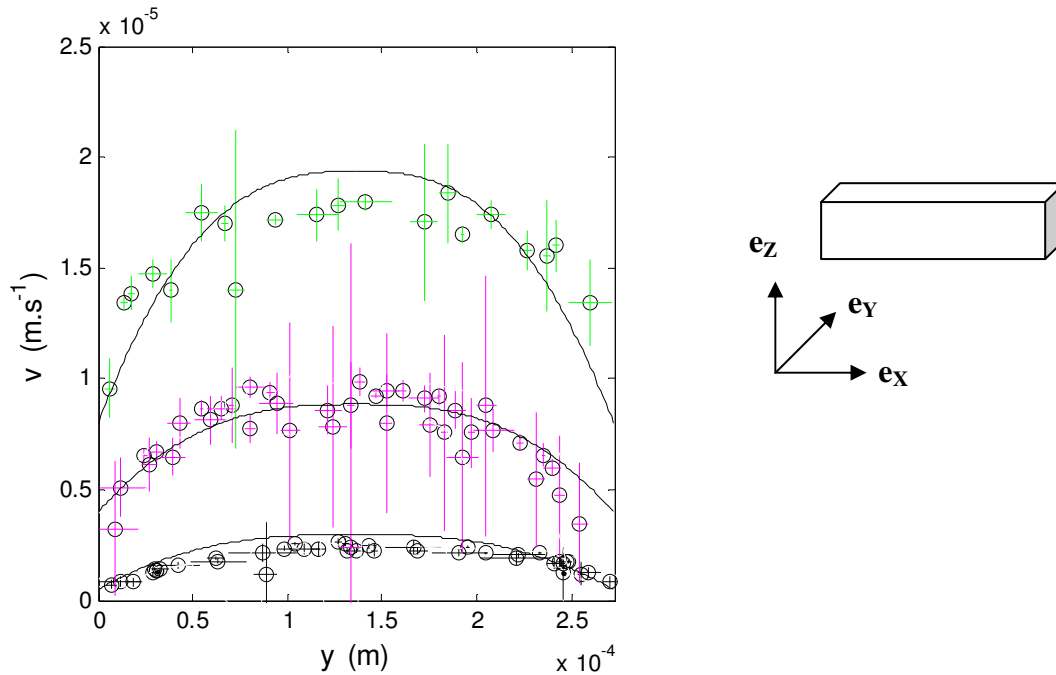


Figure 4-41: Profil de vitesses moyennées pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane dans un microcanal à  $\Delta p = 0.1$  (en noir), 0.15 (en rose) et 0.25 bar (en vert). Les lignes pleines correspondent au modèle  $\sigma = 0.13\dot{\gamma}^{0.6}$ .

Les profils de vitesses ont un sommet légèrement aplati. Plus la contrainte augmente ( $\Delta p$  augmente), plus le profil de vitesses s'accroît, ce qui veut dire que le fluide se rhéofluidifie. Nous pouvons donc appliquer une loi de comportement rhéologique à ces courbes de la forme (cf. chapitre 2) :

$$(4.13) \quad \sigma = A\dot{\gamma}^n \text{ où } n \text{ est le coefficient de rhéofluidification } (<1).$$

Pour cela, nous nous intéressons à la moitié gauche du profil de vitesses de  $y = 0$  à

$y_0 = 186.25 \mu\text{m}$  puis nous ferons une symétrie.

Grâce aux relations établies entre  $\Delta p$  et  $\sigma$  puis  $v_x(y)$  et  $\dot{\gamma}$  (cf. chapitre 2), nous savons que la contrainte varie linéairement avec la position :

$$(4.14) \quad \sigma = \frac{\Delta p}{L}(y - y_0)$$

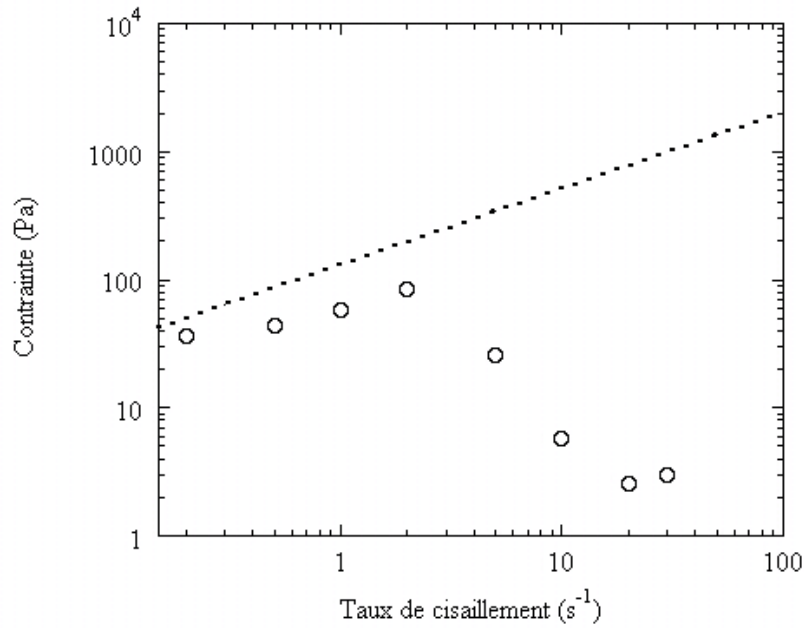
et que l'on peut calculer le taux de cisaillement en dérivant la vitesse en fonction de la position :

$$(4.15) \quad \dot{\gamma} = \frac{dv_x(y)}{dy} .$$

Il suffit alors d'adapter A et n afin de vérifier l'équation 4-13 (sans prendre en compte la contrainte seuil) en corrigeant les vitesses de glissement. L'équation rhéologique réelle (sans le glissement) qui correspond le mieux est  $\sigma = 0.13\dot{\gamma}^{0.6}$  (figure 4-41).

Lors de cette expérience, nous avons donc pu faire écouler le gel liquide à 3 % en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane dans un microcanal sans faire apparaître des instabilités. Nous mesurons un champ de vitesses unidirectionnel selon x (figure 4-41) et nous n'avons pas mis en évidence des vitesses selon y et z. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle les instabilités observées en cellule de Couette sont des instabilités élastiques. En effet, elles doivent disparaître lorsqu'on augmente le rayon de courbure.

La figure 4-42 représente la courbe d'écoulement expérimentale et celle correspondant à l'équation rhéologique du type  $\sigma = 0.13\dot{\gamma}^{0.6}$  corrigée des instabilités élastiques et du glissement mais aussi de l'éjection de l'échantillon pour des taux de cisaillement supérieurs à  $2\text{s}^{-1}$ . Ce modèle de fluide rhéofluidifiant est en accord avec les données expérimentales de rhéologie classique. De plus, lors de ces mesures, nous notons bien que pour une contrainte donnée, le cisaillement mesuré par le rhéomètre est surestimé par rapport au taux de cisaillement réel, ce qui s'explique par les phénomènes de glissement aux parois.



**Figure 4-42:** Courbe d'écoulement à cisaillement imposé pour le système à 3% en masse de  $FeC_{18}ptol$  dans un mélange 50 %  $CHCl_3$  / 50 % décane. Les mesures ont été réalisées par paliers de taux de cisaillement de 15 minutes. Les valeurs représentées sont celles moyennées sur les 5 dernières minutes. La ligne en pointillés correspond au modèle  $\sigma = 0.13\dot{\gamma}^{0.6}$ .

### 4.3 Conclusion sur la rhéologie non linéaire

Dans le cas du gel à 35 % en chloroforme, nous ne sommes pas parvenus à le faire écouler que ce soit en géométrie cône-plan, en cellule de Couette ou dans un microcanal de dimension rectangulaire. Celui-ci se décolle de la paroi, se met à glisser jusqu'à l'extérieur de la cellule en laissant apparaître des bulles d'air comme nous avons pu le voir en vélocimétrie ultrasonore.

L'écoulement du gel plus dilué en chloroforme (à 50 %) en géométrie de Couette révèle des phénomènes de glissement à la paroi ainsi que des instabilités élastiques. Nous avons pu éliminer celles-ci en optant pour une géométrie de rayon de courbure infini.

Pour ces deux systèmes, l'étude rhéologique est très dépendante des phénomènes de glissement et donc de l'interaction entre la surface de la cellule et le fluide.

## 5 Conclusion sur les gels

Grâce aux longues chaînes alkyles, le composé à conversion de spin  $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{trz})_3](\text{ptol})_2$  gélifie des alcanes et le toluène. Les propriétés de gélifiant semblent dépendre de la longueur de la chaîne et de la nature du contre-ion. Les gels physiques résultant sont thermoréversibles et conservent les propriétés magnétiques et optiques des précurseurs. En utilisant un mélange décane / chloroforme ou du toluène,  $T_{\text{melt}}$  est proche de la température ambiante et de la température de conversion de spin, rendant les deux phénomènes simultanés.

Des études en rhéologie locale nous ont permis de mettre en évidence deux types de comportement de ces gels :

- l'écoulement en bloc sous forme de fractures pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 65 %  $\text{CHCl}_3$  / 35 % décane
- l'écoulement 3D dû aux instabilités élastiques avec des phénomènes de glissement aux parois pour le gel à 3% en masse de  $\text{FeC}_{18}\text{ptol}$  dans un mélange 50 %  $\text{CHCl}_3$  / 50 % décane

Ces deux types d'écoulement présentent des phénomènes de glissement aux parois. Des expériences préliminaires en microfluidique ont été réalisées afin d'observer la structure des gels sous écoulement. L'écoulement en bloc avec glissement a été confirmé pour le premier système. Dans le second cas, nous avons pu nous affranchir des instabilités élastiques mais pas du glissement. En corrigeant les profils de vitesses mesurés par PIV des vitesses de glissement, nous avons pu définir l'équation rhéologique du système.

Parmi les expériences qui seront développées, nous allons tenter d'observer dans les microcanaux l'écoulement des gels sous l'effet d'un champ magnétique.



## 6 Annexes

Solvants	ZnC <sub>16</sub> Cl	ZnC <sub>13</sub> Cl	ZnC <sub>10</sub> Cl	FeC <sub>16</sub> Cl	FeC <sub>10</sub> Cl	FeC <sub>16</sub> ptol	FeC <sub>13</sub> ptol
Heptane	I	I	I	I	I	G	G
Décane	I	I	I	I	I	G	G
Hexadécane	I	I	I	I	I	G	G
Toluène	I	I	I	I	I	G	G
Méthanol	I	I	I	I	I	I	I
Éthanol	I	I	I	I	I	I	I
Heptanol	I	I	I	I	I	I	I
Octanol	I	I	I	I	I	I	I
Décanol	I	I	I	I	I	I	I
Dodécanol	I	I	I	I	I	I	I
Acétone	I	I	I	I	I	I	I
Pentanone	I	I	I	I	I	I	I
Eau	I	I	I	I	I	I	I
CHCl <sub>3</sub>	I	I	I	I	I	S	S
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I	I	I	I	I	I	I
THF	I	I	I	I	I	I	I
DMF	I	I	I	I	I	I	I
DMSO	I	I	I	I	I	S + O	S + O

*Tableau 4-7: Résultats des tests de solubilité (réalisés en chauffant et en refroidissant le mélange) pour les composés ZnC<sub>n</sub>Cl, ZnC<sub>n</sub>ptol, FeC<sub>n</sub>Cl et FeC<sub>n</sub>ptol. Les lettres représentent les observations faites : gélification (G), solubilisation (S), oxydation (O) à 3 % en masse en poudre ; insolubilité à 0.5 % (I).*

## 7 Bibliographie

- Aoki M., Nakashima K., Kawabata H., Tsutsui S., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 347-354, (1993)
- Barnes H. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56: 221-251, (1995)
- Da Silva M. A., Farhat T I. A., Aréas E. P. G., Mitchell J. R., *Biopolymers*, 83: 454, (2006)
- Eldridge J.E., Ferry J.D., *J. Phys. Chem.*, 58: 992-995, (1954)
- Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley : New-York, (1980)
- Guyon E., Hulin J.-P., Petit L., *Hydrodynamique physique*, CNRS Editions : Paris, Coll. EDP Sciences, (2001)
- Hebraud P., Lequeux F., Palierne J. F., *Langmuir*, 16: 8296-8299, (2000)
- Jones J. L., Marques C. M., *J. Phys. France*, 5: 1113-1127, (1990)
- Larson R. G., Shaqfeh E. S. G, Muller S. J., *J. Fluid Mech.*, 218: 573-600, (1990)
- Lescanne M., Colin A., Mondain-Monval O., Fagès F., Pozzo J.-L, *Langmuir*, 19: 2013-2020, (2003)
- Manneville S., Bécu L., Colin A., *Eur. Phy. J. Appl. Phys.*, 28: 361-373, (2004)
- Mason T. G., Bibette J., Weitz D. A., *J. Colloid Interface Sci.*, 179: 439-448, (1995)
- Placin F., Desvergues J.-P., Lassègues J.-C., *Chem. Mater.*, 13: 117-121, (2001)
- Princen H. M., *J. Colloid Interface Sci.*, 91: 160-175, (1982)
- Roubeau O., Colin A., Schmitt V., Clérac R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 3283-3286, (2004)
- Terech P., Coutin A., *J. Phys. Chem. B*, 105: 5670-5676, (2001)
- Terech P., Maldivi P., Dammer C., *Journal de Physique II*, 4: 1799-1811, (1994)
- Terech P., Pasquier D., Bordas V., Rossat C., *Langmuir*, 16: 4485-4494, (2000)
- Terech P., Weiss R. G., *Chem. Rev.*, 97: 3133-3159, (1997)
- Winter H. H., Chambon F., *J. Rheol.*, 30: 367-382, (1986)



# **CONCLUSION GÉNÉRALE**



Dans cette conclusion, nous allons rappeler les points essentiels du travail réalisé durant cette thèse et proposer quelques perspectives.

Dans le premier chapitre, nous avons introduit le phénomène de conversion de spin et présenté, plus particulièrement, les composés unidimensionnels du type  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{triazole})_3]\text{A}_2$  qui ont été proposés comme potentiels matériaux moléculaires pour le stockage de l'information ou comme composants de systèmes optiques [Kahn, 1998]. Bien que leurs propriétés de conversion de spin thermique et de thermochromisme soient bien souvent mises en avant, quelques prototypes ont été développés sans aboutir à une application industrielle. En effet, la mise en forme de ce type de matériaux constitue une étape limitante. Ainsi, l'équipe matériaux moléculaires magnétiques s'est intéressée à une stratégie de mise en forme complètement inexplorée en 2002 mis à part le travail de Y. Galyametdinov [Galyametdinov, 1991] et l'a appliqué aux composés  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{triazole})_3]\text{A}_2$ . L'idée a été de fonctionnaliser les groupements triazoles avec de longues chaînes alkyles afin d'obtenir des nouveaux matériaux capables de développer des mésophases et/ ou de gélifier des solvants. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques de ces cristaux liquides et de ces gels magnétiques.

Les différentes techniques de caractérisation de ces cristaux liquides et de ces gels magnétiques sont présentées dans le chapitre 2.

Dans le chapitre 3, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés magnétiques et thermotropes des composés  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$ . Ainsi, nous avons pu démontrer de façon complète l'existence d'une phase lamellaire dans le cas des matériaux  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  qui sont diamagnétiques et plus stables en température. Ce travail n'a jamais été réalisé sur des matériaux polymères. Dans le cas des composés à base  $\text{Fe}^{\text{II}}$  qui présentent des propriétés de conversion de spin, nous ne parvenons pas à obtenir de réelles mésophases à cause des phénomènes d'oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le cas  $\text{A} = \text{Cl}^-$  et  $\text{ptol}^-$ . Cette stratégie semble donc limitée par les phénomènes de dégradation.

Un des objectifs à court terme serait de rendre la phase smectique du système  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  stable à plus basse température (inférieure à  $100^\circ\text{C}$ ) afin que le composé ne s'oxyde pas. Par analogie avec les systèmes mésomorphes traditionnels, la ramification des groupements mésogènes sur le ligand triazole paraît la meilleure solution. Par exemple, on pourrait imaginer greffer un groupement benzyl fonctionnalisé par deux ou trois chaînes. On notera que les groupes de A.B Gaspar et T. Aida [Seredyuk, 2006] se sont eux aussi intéressés à ce type de système. Leurs travaux semblent confirmer la présence de

phases cristal liquide en dessous de 100°C sans pour autant que l'on puisse affirmer la nature et les caractéristiques de ces phases.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes concentrés sur les propriétés de gélifiant de ces composés qui semblent dépendre considérablement du contre-ion. Ainsi, nous avons étudié plus particulièrement les gels à base de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  qui représentent les premiers gels physiques thermochromes à conversion de spin mis en évidence par Roubeau et coll. [Roubeau, 2004]. Ainsi, nous avons pu étudier la structure et les propriétés rhéologiques de ces gels. De plus, des mesures de rhéologie en dehors du domaine linéaire nous a permis de mettre en évidence deux types d'écoulement selon la formulation: un écoulement dominé par l'apparition de fracture et un écoulement tridimensionnel dû à des instabilités élastiques mais aussi des phénomènes importants de glissement à la paroi.

En perspective de ce travail concernant les gels, l'influence d'un champ magnétique sur les propriétés rhéologiques de ces systèmes semble être une orientation envisageable. De plus, il semble intéressant de comprendre les phénomènes de démouillage à l'interface avec le substrat déjà observés par des mesures de rhéologie.

Dans la continuité des travaux présentés ci-dessus, il nous reste encore beaucoup de travail concernant la compréhension des mécanismes permettant l'obtention de mésophases et de gels pour ces systèmes. En effet, le choix du contre-ion joue un rôle majeur dans la capacité du matériau à gélifier comme le montrent des études préliminaires sur les composés :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  (avec  $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ ) qui ne gélifient pas les solvants testés alors que l'utilisation d'anion de type  $\text{ptol}^-$  permet une gélification.

Il semble aussi intéressant d'explorer ces systèmes avec d'autres types d'ions métalliques. Par exemple, des travaux de K. Kuroiwa et coll. montrent que le composé  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_{16}\text{-triazole})]$  présente une transition liquide / gel inverse (et aussi thermochrome) jamais observé auparavant [Kuroiwa, 2004]. En effet, le changement de symétrie de la sphère de coordination de l'ion  $\text{Co}^{\text{II}}$  (tétraédrique / octaédrique) permet au matériau qui est liquide à température ambiante (20°C) de devenir un gel au-dessus de 25°C. Il serait donc aussi possible d'étudier les futurs systèmes  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{triazole})_3]\text{A}_2$  avec du cobalt et éventuellement de regarder ces systèmes dopés par des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour comprendre la stabilité de cette transition liquide / gel. On pourra également penser à généraliser l'étude aux autres ions paramagnétiques de métaux de transitions 3d ( $\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ ) voire à certains ions 3+ :  $\text{Mn}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

## Bibliographie

Kahn O., Jay Martinez C., *Science*, 279: 44-48, (1998)

Galyametdinov Y., Ksenofontov V., Prosvirin A., Ovchinnikov I., Ivanova G., Gütllich P., Haase W., *Angew. Chem. Int.*, 40: 4269- 4271, (1991)

Kuroiwa K., Shibata T., Takada A., Nemoto N., Kimizuka N., *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 2016-2021, (2004)

Roubeau O., Colin A., Schmitt V., Clérac R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 3283-3286, (2004)

Seredyuk M., Gaspar A.B., Ksenofontov V., Reiman S., Galyametdinov Y., Haase W., Rentschler E., Gütllich P., *Chem. Mater.*, 18: 2513-2519, (2006)



