



**HAL**  
open science

# Mise en forme de nanocomposites par contrôle des interactions d'un métallogel fer-triazole avec la silice et étude des propriétés de transition de spin du matériau

Hugo Voisin

► **To cite this version:**

Hugo Voisin. Mise en forme de nanocomposites par contrôle des interactions d'un métallogel fer-triazole avec la silice et étude des propriétés de transition de spin du matériau. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066654 . tel-01363847

**HAL Id: tel-01363847**

**<https://theses.hal.science/tel-01363847v1>**

Submitted on 7 Jul 2017

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

ED 397. Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris / Matériaux et Biologie*

## **Mise en forme de nanocomposites par contrôle des interactions d'un métallogel fer-triazole avec la silice et étude des propriétés de transition de spin du matériau**

Par Hugo Voisin

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Carole Aimé, Thibaud Coradin, Cécile Roux

Présentée et soutenue publiquement le mardi 29 septembre

Devant un jury composé de :

Mme Bleuzen Anne, professeur à Paris-Sud 11, membre du jury

M. Coradin Thibaud, directeur de recherche CNRS, directeur de thèse

M. Hasenknopf Bernold, professeur à l'UPMC, membre du jury

Mme. Larionova Joulia, professeur à Montpellier 2, rapporteur

Mme. Mathonière Corine, professeur à Bordeaux 1, rapporteur,

M. Rabu Pierre, directeur de recherche CNRS, membre du jury

Mme. Roux Cécile, maître de conférences à l'UPMC, co-encadrante de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



# Sommaire

|   |     |
|---|-----|
| Sommaire .....  | 3   |
| Introduction générale.....  | 5   |
| Chapitre 1 : Présentation du contexte bibliographique .....   | 8   |
| I. L'ion fer(II) et ses propriétés de transition de spin .....  | 8   |
| 1. Généralités sur la transition de spin .....  | 8   |
| 2. Profils de transition de spin et influence de la coopérativité .....   | 13  |
| 3. Polymères fer-triazole, propriétés et coopérativité .....  | 16  |
| 4. Mise en forme des composés fer-triazole .....  | 20  |
| II. Métallogels .....   | 23  |
| 1. La chimie supramoléculaire.....  | 23  |
| 2. Les métallogels : nature des interactions guidant l'assemblage et description état de l'art .....                                | 24  |
| 3. Gels à partir de polymères fer triazole .....  | 27  |
| III. Stabilisation d'un système polymère par ajout de silice.....   | 29  |
| 1. Introduction au procédé sol-gel pour la synthèse de la silice .....  | 29  |
| 2. Système hybride par polymérisation de la silice.....   | 30  |
| 3. Nanocomposites intégrant des polymères organiques et des nanoparticules de silice .....  | 32  |
| Conclusion.....   | 34  |
| Chapitre 2 : Obtention d'une suspension colloïdale stable à transition de spin.....   | 36  |
| I. Travaux préliminaires : obtention d'un gel à transition de spin et observations.....   | 36  |
| II. Recherche d'un système permettant l'obtention d'une suspension homogène .....   | 39  |
| Conclusion.....   | 42  |
| Chapitre 3 : Nanocomposites à nanoparticules fonctionnalisées sulfonate.....  | 43  |
| I. Exploration des conditions d'obtention d'un gel à transition de spin .....   | 43  |
| 1. Nanoparticules de silice : préparation, fonctionnalisation et caractérisation.....   | 43  |
| 2. Préparation des composites et protocole expérimental .....   | 52  |
| 3. Modulation des quantités de nanoparticules de silice, de fer et d'aminotriazole ..   | 55  |
| II. Caractérisation complète du système G <sub>120</sub> .....  | 61  |
| 1. Caractérisation de la transition de spin .....   | 62  |
| 2. Propriétés rhéologiques du système G <sub>120</sub> .....  | 68  |
| III. Compréhension des mécanismes du système : étude cinétique, comparaison avec le système témoin, autres systèmes .....           | 71  |
| 1. Caractérisation structurale et compréhension de l'origine des propriétés rhéologiques et de transition de spin du composite..... | 71  |
| 2. Etude cinétique : compréhension des phénomènes impliqués.....  | 83  |
| 3. Comparaison avec le système témoin : influence des particules sur la transition de spin .....                                    | 89  |
| 4. Comparaison avec les autres systèmes : .....   | 92  |
| IV. Discussion à propos de l'influence de chaque constituant du système sur les propriétés de transition de spin.....               | 105 |
| Conclusion.....   | 107 |
| Chapitre 4 : Elaboration d'un matériau à transition de spin manipulable à partir du gel G <sub>120</sub> .....                      | 109 |
| I. Principe de la méthode .....   | 109 |
| II. Premiers essais et expérimentations sur la nature du silane .....   | 111 |
| III. Etude et caractérisation de l'échantillon exposé au MTEOS .....  | 114 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1.  | Mise en place du protocole et influence du temps d'exposition aux vapeurs de MTEOS .....                            | 114 |
| 2.  | Caractérisation de l'échantillon exposé une semaine aux vapeurs de MTEOS...   | 116 |
| IV. | Discussion sur l'influence du traitement en phase vapeur sur les propriétés de transition de spin du matériau ..... | 120 |
| V.  | Dégradation des échantillons et protection.....   | 122 |
| VI. | Etude et compréhension du blanchiment des échantillons .....  | 128 |
|     | Conclusion.....   | 129 |
|     | Chapitre 5 : Système silice – Fe(Atrz) : approche bottom-up.....  | 131 |
| I.  | Principe des démarches .....  | 131 |
| II. | Propriétés d'assemblages de nanoparticules « habillées » de polymère .....  | 131 |
| 1.  | Nanoparticules fonctionnalisées par des groupes triazoles.....  | 131 |
| 2.  | Nanoparticules fonctionnalisées par du polystyrène sulfonate .....  | 137 |
| II. | Synthèse d'un alcoxy silane possédant une fonction triazole accessible pour la coordination de fer .....            | 140 |
| 1.  | Greffage sur un aminotriazole .....   | 140 |
| 2.  | Formation d'un hétérocycle à partir de diformylhydrazine .....  | 142 |
|     | Conclusion.....   | 145 |
|     | Conclusion générale .....   | 146 |
|     | Bibliographie.....  | 150 |
|     | Annexe .....  | 159 |

## Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, le développement de l'informatique et de l'électronique en général a contribué à un essor considérable des technologies de communication et d'information. De grandes découvertes, comme celle de l'effet de magnétorésistance géante, ont permis une augmentation exponentielle des capacités de traitement et de stockage de l'information comme l'avait prédit Moore. Cette évolution qui est encore d'actualité risque toutefois de ralentir dans les prochaines années en raison des limites atteintes dans la miniaturisation des composés en silicium qui constituent aujourd'hui la grande majorité des composants utilisés.

En raison de l'importance des enjeux, de multiples alternatives sont aujourd'hui étudiées pour permettre à l'électronique de demain de continuer à se développer. L'une de ces alternatives est celle de l'électronique moléculaire, qui présente l'intérêt de la miniaturisation : une molécule est généralement de taille plus réduite que n'importe quel circuit imprimé actuellement réalisé.

Dans ce contexte, les propriétés de transition de spin que présentent certaines espèces sont particulièrement attractives pour des applications comme le stockage de l'information ou l'affichage, en raison de leur capacité à commuter entre deux états possédant des propriétés différentes en réaction à des perturbations. Un « cahier des charges » des propriétés de transition de spin optimales pour ce type d'applications a été mis au point au cours des années 90, et de nombreuses équipes de recherche ont œuvré au cours des années qui ont suivi à synthétiser des espèces répondant à ces exigences. Les polymères de coordination fer-triazole constituent une famille de composés particulièrement attractive pour répondre à cette problématique, ce qui explique le grand nombre de publications dans la littérature traitant de l'étude de ces espèces. Aujourd'hui, 20 ans après l'élaboration de ce cahier de charges, le chercheur dispose d'une importante banque de données sur ces composés, leur synthèse et leurs propriétés. Cependant, afin de pouvoir être utilisés dans des applications, ces polymères doivent pouvoir être mis en forme, ce qui reste encore aujourd'hui un défi : différentes stratégies ont été décrites dans la littérature, dont un grand nombre entraîne une dégradation des propriétés de transition de spin nécessaires à l'application.

Ce thèse s'inscrit dans ce contexte et cherche à utiliser différents outils hérités de plusieurs disciplines de la science des matériaux pour élaborer un matériau à transition de spin fonctionnel. Dans la stratégie que nous avons utilisée, le polymère de coordination est utilisé à la fois comme un composant fonctionnel, en raison de ses propriétés de transition intrinsèques, et structurel de l'échantillon en formant un métallogel. Ces propriétés sont améliorées en intégrant des nanoparticules de silice pour former un nanocomposite, et l'ajout de silice synthétisée par voie sol-gel conduit à l'élaboration d'un matériau composite. Pour que ces matériaux soient des composites homogènes conservant les propriétés originelles de transition de spin, nous avons dû ajuster à chaque étape les paramètres physico-chimiques. Les différents systèmes préparés étant inédits dans la littérature traitant des systèmes à transition de spin, nous avons cherché à comprendre les différents phénomènes impliqués.

Ce manuscrit structuré en cinq chapitres décrit les différentes stratégies développées au cours de cette thèse. Il présente les résultats obtenus et la compréhension déduite des phénomènes impliqués.

Le premier chapitre constitue un rappel, appuyé par des publications de référence, de la notion de transition de spin, de la coopérativité associée et de ses conséquences sur les propriétés de transition. Une attention particulière sera portée aux polymères fer-triazole qui constituent les espèces étudiées. Il contient aussi une description de l'état de l'art des métallogels ainsi qu'une rapide présentation des phénomènes à l'origine de leurs propriétés. Enfin, une dernière partie traitera de la composante sol-gel du projet, et plus particulièrement des techniques employées au cours de cette thèse.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des manipulations effectuées et des résultats expérimentaux obtenus avant et au début de cette thèse. Nous avons obtenu une suspension colloïdale stable, qui présente de meilleures propriétés de transition de spin qu'un gel et qui constitue le point de départ pour la préparation des composites, en explorant l'ensemble des conditions expérimentales. A la suite de ces travaux, le polymère  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3(\text{SO}_4)$  qui présentait le meilleur potentiel a été utilisé pour le reste des manipulations.

Le troisième chapitre décrit la préparation de gels nanocomposites obtenus en mélangeant des nanoparticules de silice aux suspensions décrites dans le deuxième chapitre. L'influence des conditions de préparation, et des paramètres chimiques (concentration des différents constituants, nature du polymère, du solvant, de la chimie de surface des particules)

sur les propriétés rhéologiques et de transition de spin du composite sera décrite. La caractérisation du gel composite par de multiples techniques, le suivi cinétique de son évolution et sa comparaison avec d'autres systèmes ont permis de formuler des hypothèses sur les mécanismes à l'origine de la formation du système, et sur le rôle de chaque constituant sur ses propriétés ; cette démarche est détaillée dans les deux dernières parties de ce chapitre.

Le quatrième chapitre traite du dépôt en phase vapeur de silice dans le gel composite décrit précédemment afin de le stabiliser. La variation des conditions de dépôt (nature du silane, temps d'exposition) mène à l'obtention de différents types de matériaux, qui seront détaillés dans une première partie. Après avoir déterminé la nature de l'alcoxyasilane et les conditions expérimentales optimales, nous avons pu préparer un matériau résistant et manipulable présentant les propriétés de transition désirées. La caractérisation des différentes propriétés de ce matériau est décrite dans une seconde partie, suivie d'une discussion sur l'influence de ce traitement sur la transition de spin. Pour finir, les études du vieillissement et de la protection du matériau sont présentées.

Le cinquième et dernier chapitre décrit deux approches « bottom-up » du système silice-polymère fer-triazole. La première consiste à fonctionnaliser des nanoparticules de silice par le polymère de coordination et d'étudier leur auto-assemblage, et la deuxième à synthétiser des silanes portant une fonction triazole.

Enfin, la conclusion de ce manuscrit résumera les résultats obtenus et les hypothèses faites, ainsi que les avantages et inconvénients des stratégies employées par rapport à l'objectif de thèse. Des perspectives de recherche seront fournies.



# Chapitre 1 : Présentation du contexte bibliographique

## I. L'ion fer(II) et ses propriétés de transition de spin

### 1. Généralités sur la transition de spin

La première observation du phénomène de transition de spin par Cambi et Szëgo remonte à 1931<sup>1</sup> lorsqu'ils constatèrent un changement de propriétés magnétiques du complexe fer<sup>III</sup>-tris(dithiocarbamate). Ils ne purent alors expliquer ce phénomène avec précision, et supposèrent qu'il était dû à l'existence de deux isomères magnétiques. Ce n'est pas avant les années 1960 que, grâce aux recherches effectuées sur la théorie du champ de ligand et sur la chimie de coordination, Martin et White<sup>2,3</sup> posèrent les bases de la théorie de la transition de spin en étudiant ces complexes. La préparation de ce type de complexes et la compréhension de leurs propriétés de transition furent étendues au cours des années suivantes étendue aux autres métaux de transition des groupes d<sup>4</sup> à d<sup>7</sup>.

Ce travail de thèse traitant des complexes de fer<sup>II</sup>, nous focaliserons cette partie sur leur description. Pour observer le phénomène de transition de spin, un ion d'un des groupes d<sup>4</sup> à d<sup>7</sup> doit posséder une conformation octaédrique ou légèrement distordue. Si la force du champ de ligand est dans une certaine gamme d'énergie, une conversion thermiquement induite peut intervenir entre un état bas-spin (BS) et un état haut spin (HS).

L'ion fer<sup>II</sup> possède la configuration électronique [Ar]3d<sup>6</sup>. A l'état isolé, les 5 orbitales 3d de l'ion sont dégénérées ; mais une fois qu'il est complexé dans la configuration octaédrique décrite précédemment, il y a éclatement des niveaux d'énergie entre les 3 orbitales t<sub>2g</sub> (d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub>) et les deux orbitales e<sub>g</sub> (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>) antiliantes qui auront une plus haute énergie. La force du champ cristallin  $\Delta = 10 Dq$  va influencer l'écart d'énergie entre les deux niveaux, et la répartition des électrons sur ces niveaux (voir figure I.1). Pour comprendre comment ces électrons se répartissent, il faut connaître la valeur du facteur  $\Pi$  qui correspond à l'énergie d'appariement des électrons. On peut alors séparer deux cas, correspondant aux états haut-spin et bas-spin, en fonction du rapport des énergies  $\Pi$  et  $\Delta$ :

- Si  $\Delta$  est très supérieur à  $\Pi$ , le gap d'énergie entre les deux niveaux est trop important pour que les électrons puissent remplir les orbitales  $e_g$  ; les 6 électrons remplissent donc les orbitales  $t_{2g}$  en s'appariant. Le spin résultant est nul, c'est l'état bas spin, diamagnétique.

- Si  $\Pi$  est très supérieur à  $\Delta$ , le gap en énergie n'est plus suffisant pour forcer les électrons à rester sur les orbitales  $e_g$ . Ils remplissent donc toutes les orbitales en suivant le principe de Hund. Le spin résultant vaut 2, c'est l'état haut spin, paramagnétique. Dans cet état, les liaisons métal ligand sont allongées d'environ 10%<sup>4</sup> à cause du peuplement des niveaux  $e_g$  antiliants.

Pour observer une transition de spin induite par des perturbations extérieures, telles que la température, la pression, le champ magnétique ou la lumière, les énergies  $\Pi$  et  $\Delta$  doivent être du même ordre de grandeur.

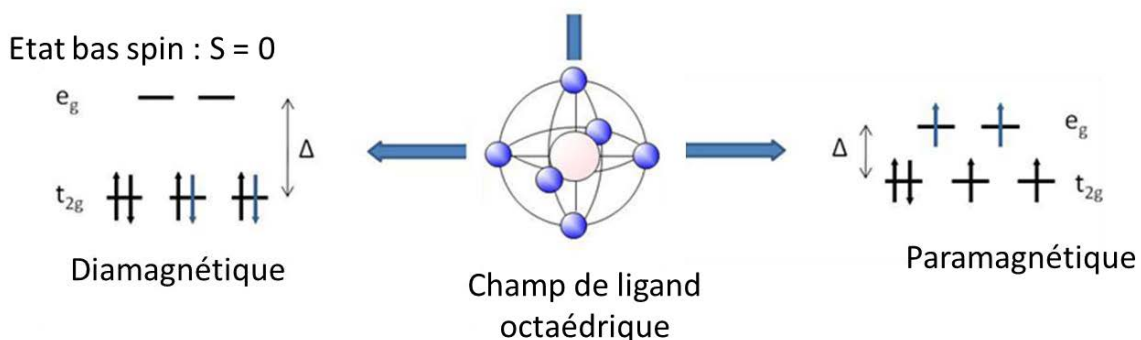


Figure I.1 : représentation des niveaux d'énergie électroniques et leur occupation d'un ion de configuration  $[Ar]3d^6$  en possédant un champ de ligand de géométrie octaédrique à l'état bas spin (à gauche) et haut spin (à droite)

Le diagramme de Tanabe-Sugano<sup>5</sup> (voir fig. I.2) illustre l'ensemble des termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  pour un ion de configuration  $d^6$  (comme l'ion  $Fe^{II}$ ), c'est-à-dire comment les termes de l'ion libre éclatent en fonction du champ cristallin dans une géométrie octaédrique. La frontière entre les parties haut spin et bas spin du diagramme correspond à une certaine valeur du champ cristallin notée  $\Delta_{crit}$ . On constate que pour des ligands exerçant

un champ faible, l'état fondamental des complexes est  ${}^5T_2$ , et  ${}^1A_1$  dans les cas de ligands exerçant un champ fort.

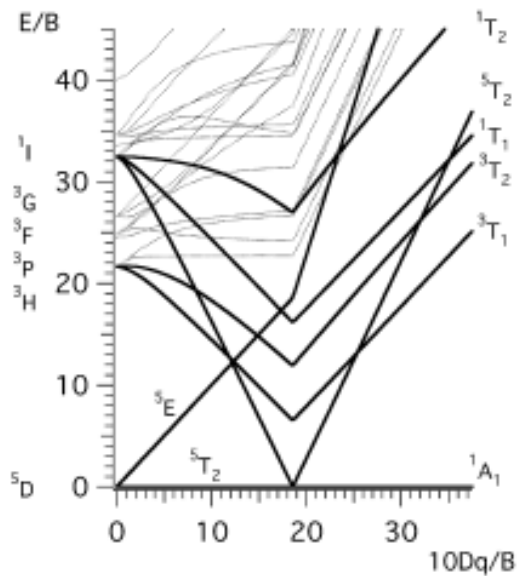


Figure I.2 : diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion  $[Ar]d^6$  en symétrie octaédrique

Ce diagramme ne permet cependant pas de comprendre le phénomène de transition de spin induite thermiquement, car il ne donne que les valeurs des énergies des états excités par rapport à l'état fondamental en fonction de la force du champ de ligand. Afin de comprendre ce phénomène, il est nécessaire de considérer que la force du champ de ligand n'est pas uniquement fonction de la nature chimique de ce ligand, mais aussi de la distance  $r$  à laquelle il se trouve du métal<sup>6</sup>. Dans le cas des ligands neutres, cette relation peut s'écrire  $10Dq \approx \mu / r^6$ , avec  $\mu$  le moment dipolaire du ligand. On peut déterminer expérimentalement pour un ligand donné la valeur de la distance entre le métal et le ligand à l'état de repos notée  $r_0$  ;  $10Dq(r)$  peut alors s'exprimer sous la forme :

$$10Dq(r) = 10Dq(r_0) \left( \frac{r_0}{r} \right)^6$$

On peut donc alors exprimer les valeurs des énergies des états excités en fonction de  $r$  à partir de la relation précédente et du diagramme de Tanabe-Sugano, représentées sur la figure I.2. Le décalage en abscisse du puits de potentiel entre l'état bas spin et haut spin, noté  $\Delta r_{HL}$  provient de la différence des distances métal-ligand explicitée précédemment. Le décalage en ordonnée, noté  $\Delta E_{HL}^0 = \Delta E_{HS}^0 - \Delta E_{LS}^0$  dépendra fortement de la nature du ligand

et est de première importance pour l'existence d'une transition de spin. Dans le cas où cette différence d'énergie est de l'ordre de grandeur de l'agitation thermique  $kT$ , on peut alors observer une transition de spin : pour des températures basses, seul l'état fondamental de  ${}^1A_1$  peut être occupé ; au cours de la montée en température, l'état  ${}^5T_2$  commence à être occupé. En raison de la plus grande dégénérescence de l'état  ${}^5T_2$  et de sa plus grande densité d'états vibrationnels, l'état haut spin sera favorisé par la différence d'entropie des deux états. La transition de spin est donc un phénomène entropique.

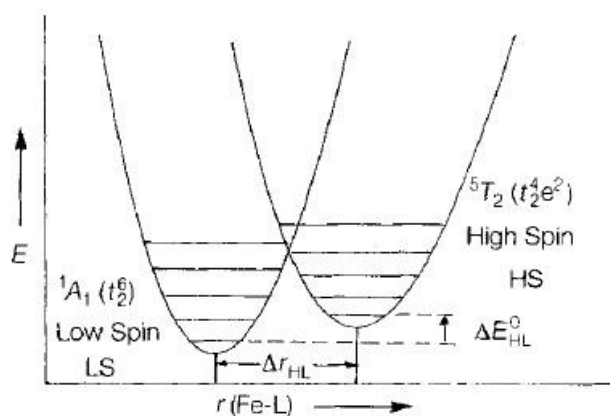


Figure I.3 : représentation de la valeur de l'énergie  $E$  en fonction de la distance métal ligand  $r$  pour les états haut et bas spin<sup>7</sup>

Le point  $\Delta_{\text{crit}}$  du diagramme de Tanabe-Sugano correspond alors à l'intersection des puits de potentiel de la figure I.3 ; on aura donc toujours  $10Dq^{\text{HS}} < \Delta_{\text{crit}} < 10Dq^{\text{BS}}$  en raison de la dépendance de  $10Dq$  en  $r$ , et de la différence  $\Delta r_{\text{HL}}$  entre les états d'équilibre. Dans le cas des composés à transition de spin de fer<sup>II</sup>, la valeur de  $r_{\text{BS}}$  vaut entre 1,96 et 2 Å et  $r_{\text{HS}}$  entre 2,16 et 2,20 Å<sup>8-10</sup>. Ces caractérisations permettent d'obtenir une condition sur les valeurs de  $10Dq$  pour chaque état ; on a :

$$\frac{10Dq^{\text{BS}}}{10Dq^{\text{HS}}} = \left(\frac{r_{\text{HS}}}{r_{\text{BS}}}\right)^6 \approx 1,73$$

On a de plus posé la condition que la différence  $\Delta E_{\text{HL}}^0$  doit être du même ordre de grandeur que l'énergie thermique ; on obtient ainsi une fenêtre de conditions sur  $10Dq^{\text{HS}}$  et  $10Dq^{\text{BS}}$  pour que la transition puisse se produire. Ces conditions sont résumées dans le tableau I.1.

|                   | Complexe Haut Spin          | Complexe à transition de spin   | Complexe Bas Spin         |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| $10Dq^{HS}$       | $< 11\ 000\ \text{cm}^{-1}$ | $11500 - 12500\ \text{cm}^{-1}$ |                           |
| $10Dq^{BS}$       |                             | $19000 - 21000\ \text{cm}^{-1}$ | $> 21500\ \text{cm}^{-1}$ |
| $\Delta E_{HL}^0$ | $< 0\ \text{cm}^{-1}$       | $0 - 2000\ \text{cm}^{-1}$      | $> 2000\ \text{cm}^{-1}$  |

Tableau I. : conditions sur la force du champ de ligand nécessaire à l'obtention d'une espèce haut spin ou bas spin, ou pouvant basculer entre les deux états<sup>6</sup>

Comme on le constate, la fenêtre de conditions de champ de ligands nécessaire à la présence d'une transition de spin est remarquablement étroite. Une modification des ligands ou de la seconde sphère de coordination entraînera une variation importante des températures de transition de spin, voire sa disparition.

Le changement d'état de spin s'accompagne d'un changement de plusieurs propriétés du composé, permettant de suivre avec précision le phénomène. Comme écrit précédemment, l'état HS est paramagnétique tandis que l'état BS est diamagnétique. Ainsi, en fonction de la population de chaque état, le composé présentera une susceptibilité magnétique associée : élevée pour l'état HS et plus basse (nulle pour le  $\text{Fe}^{II}$ ) pour l'état BS. On pourra donc suivre la transition de spin en mesurant l'évolution des propriétés magnétiques de l'échantillon. Le changement d'état de spin s'accompagne aussi d'une modification de l'énergie de transition entre les orbitales  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Les couleurs observées pour chaque état indiquent que l'énergie de la transition électronique de l'état bas spin est plus importante que l'état haut spin, ce qui reflète un champ de ligand plus fort. Ainsi l'ion  $\text{Fe}^{II}$  présentera une absorbance différente en fonction de l'intensité du champ de ligand. Dans les fenêtres de condition sur le champ de ligand nécessaire à l'existence d'une transition de spin, l'état bas spin aura généralement une couleur violette (pour le cas des polymères de coordination décrit dans le paragraphe suivant) correspondant à la transition  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ , tandis que l'état haut spin sera blanc en raison d'une bande d'absorption de la transition  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$  décalée dans l'infrarouge, comme visible sur le spectre de  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  de la figure I4. Les bandes d'absorption correspondant au transfert de charges seront en général dans la région des rayonnements ultraviolets.

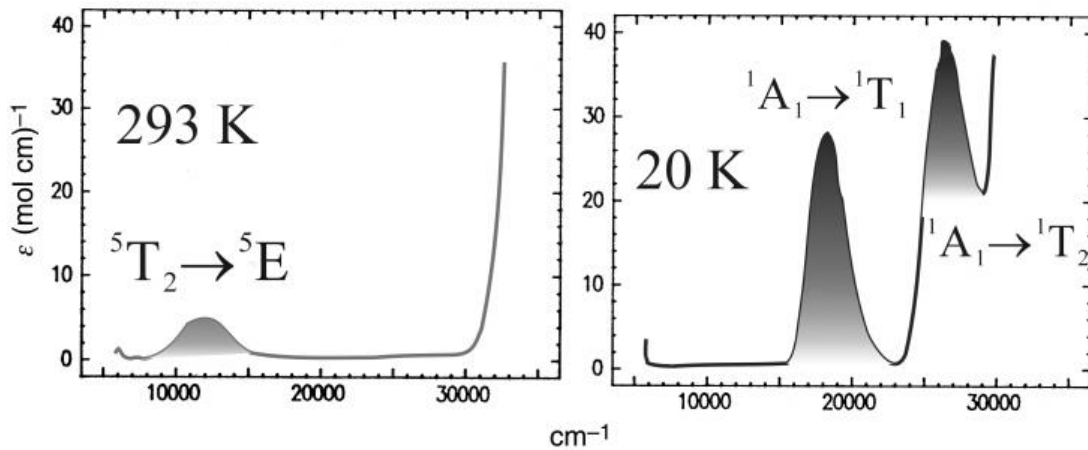


Figure I.4 : spectre d'absorbance de l'espèce  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  à l'état haut spin (à gauche) et bas spin (à droite)<sup>7</sup>

## 2. Profils de transition de spin et influence de la coopérativité

Dans le paragraphe précédent, nous avons expliqué d'où provenait la transition de spin, pourquoi et dans quelles conditions elle était possible. Cependant, afin de mieux comprendre l'existence de différents profils de transition, il est nécessaire de comprendre l'évolution de la thermodynamique du système au cours de la transition. Les différents profils de transition de spin sont présentés sur la figure I.5, qui représente l'évolution de la fraction en état haut spin  $\gamma_{\text{HS}}$  en fonction de la température<sup>11</sup>. Les transitions d) et e) sont des cas particuliers de transition, respectivement en deux étapes et partielle.

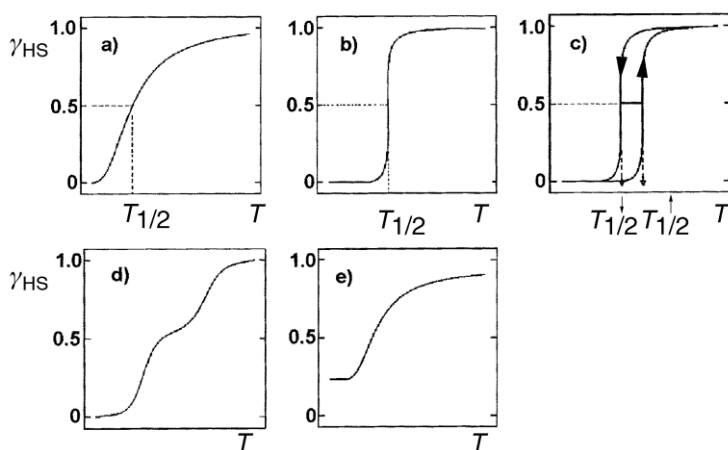


Figure I.5 : différents profils de transition de spin : a) transition graduelle, b) transition abrupte, c) transition abrupte avec hystérésis, d) transition en deux étapes, e) transition partielle

Si l'on considère la transition de systèmes isolés les uns des autres, comme par exemple des complexes en solution, on peut la considérer comme l'équilibre physique entre l'état HS et l'état BS. L'évolution de cet équilibre sera liée à la variation de l'énergie de Gibbs du système, notée  $\Delta G$ , définie dans l'équation ci-dessous :

$$\Delta G = G_{HS} - G_{BS} = \Delta H - T\Delta S$$

Avec  $\Delta H$  ( $H_{HS}-H_{BS}$ ) la variation d'enthalpie du système, et  $\Delta S$  ( $S_{HS}-S_{BS}$ ) variation d'entropie. Ces composantes peuvent être séparées en une contribution électronique et une contribution vibrationnelle. La variation d'enthalpie peut être approximée par sa contribution électronique, pour une valeur de  $\Delta H$  positive et estimée à environ  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . La contribution d'origine électronique de la variation d'entropie est constante, ce qui implique que seule la contribution d'origine vibrationnelle a un rôle sur cette variation. La sphère de coordination étant plus régulière à l'état BS, on a bien une augmentation de l'entropie lors de la transition. Comme ces valeurs sont positives, la variation d'entropie est la force motrice des transitions de spin thermo induites. A basse température, le terme  $\Delta H$  domine par rapport à  $T\Delta S$ ,  $\Delta G$  sera donc positif et l'état du système sera bas spin. En revanche, lorsque la température monte, la contribution négative du terme  $-T\Delta S$  augmente jusqu'à contrebalancer la contribution enthalpique. Il existera donc une température  $T_{1/2}$  pour laquelle  $\Delta G = 0$ , correspondant donc à un équilibre entre l'état HS et l'état BS, pour laquelle il existe autant de sites à l'état HS qu'à l'état BS. Cette température vaut :

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Des analyses calorimétriques du phénomène de la transition de spin ont montré que, pour des complexes de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  possédant des températures de transition autour de 130K,  $\Delta H$  vaut entre 6 et 13  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et que  $\Delta S$  vaut entre 45 à 65  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette observation mena Sorai et Seki<sup>12</sup> à conclure que la transition de spin était un phénomène majoritairement causé par la variation de l'entropie, comme nous l'avons exposé précédemment.

Cette description rapide du point de vue thermodynamique permet de montrer que dans ce cas, la proportion de chaque état varie linéairement avec la température, correspondant à un comportement de transition graduel et sans hystérésis (voir figure I.5) ; il correspond à une situation où les sites métalliques sont très éloignés les uns des autres comme par exemple en solution. A l'état solide où des interactions vont exister entre ces sites, cette approche ne suffit plus à modéliser et à décrire toutes les transitions de spin : les interactions doivent être prises en compte.

Afin de décrire ces interactions, Slichter et Drickamer<sup>13</sup> ont introduit un terme de coopérativité  $\Gamma$ . L'enthalpie libre  $G$  d'un système d'ions fer(II) en interactions les uns avec les autres, dont une quantité  $\gamma$  est à l'état haut spin et une quantité  $1 - \gamma$  est à l'état bas spin, peut alors s'écrire :

$$G = (1 - \gamma)G_{BS} + \gamma G_{HS} - TS_{mix} + \Gamma\gamma(1 - \gamma)$$

Avec  $S_{mix}$  l'entropie gagnée par le système lors de la transition en raison du nombre de voies de transitions possibles, s'exprimant  $S_{mix} = R[(1-\gamma)\ln(1-\gamma) + \gamma\ln(\gamma)]$  avec  $R$  la constante des gaz parfaits. En prenant  $G_{BS}$  comme origine de l'énergie, on a alors  $G_{HS} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Sachant qu'à l'équilibre, on a la condition  $\left(\frac{\partial G}{\partial \gamma}\right)_{T,P} = 0$ , on peut exprimer la température en fonction de la proportion d'état haut spin  $\gamma$  :

$$T = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma)}{R \ln\left(\frac{1 - \gamma}{\gamma}\right) + \Delta S}$$

On remarque que lorsque l'on a autant de sites haut spin que bas spin, c'est-à-dire pour  $\gamma = 0,5$ , on obtient  $T = \Delta H / \Delta S$ , ce qui correspond à la valeur de la température  $T_{1/2}$  définie précédemment. Le coefficient  $\Gamma$ , qui représente les interactions entre les sites de fer, peut prendre différentes valeurs qui influenceront la façon dont la proportion de fer à l'état haut spin évolue en fonction de la température. On peut alors remarquer 3 régimes distincts en fonction du rapport de  $\Gamma$  avec la valeur  $2RT_{1/2}$  :

- Pour  $\Gamma < 2RT_{1/2}$ , on a une transition de spin graduelle car les interactions considérées sont faibles (figure I.5.a)



- Pour  $\Gamma = 2RT_{1/2}$ , la transition est abrupte mais sans hystérésis, caractéristique d'interactions plus fortes que le cas précédent (figure I.5.b)
- Pour  $\Gamma > 2RT_{1/2}$ , la transition de spin est abrupte et avec une hystérésis en raison des fortes interactions existantes dans le système (figure I.5.c)

On a représenté sur la figure I.6 l'évolution de la température en fonction de la fraction  $\gamma$  pour différentes valeurs de  $\Gamma$  en suivant l'équation précédente, permettant ainsi de mettre en évidence les différents profils associés à chaque valeur de  $\Gamma^{14}$  :

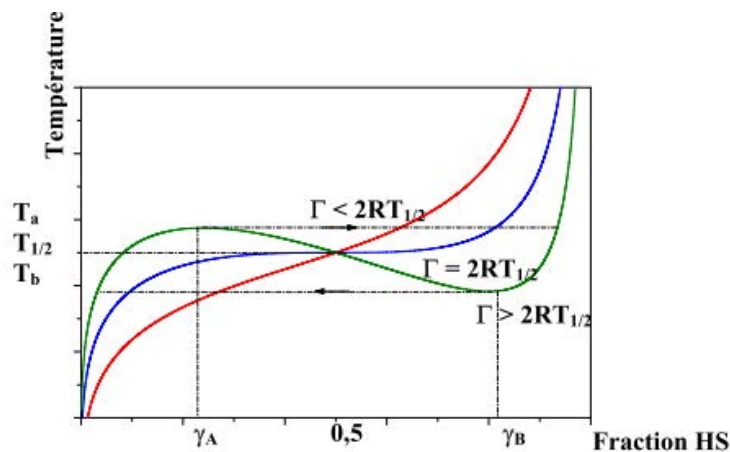


Figure I.6 : Variation de la température en fonction de la fraction HS pour différentes valeurs de  $\Gamma$ .  $\Delta H = 600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta S = 4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Gamma = 104 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma < 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 208.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma = 2RT_{1/2}$ ),  $\Gamma = 300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma > 2RT_{1/2}$ )<sup>14</sup>

Après avoir décrit quel pouvait être l'effet d'interactions moléculaires sur le profil d'une transition de spin en général, nous allons maintenant présenter les polymères fer-triazole qui sont le sujet de ce travail, ainsi que l'origine de la coopérativité entre les sites de fer.

### 3. Polymères fer-triazole, propriétés et coopérativité

Le premier composé fer-triazole a été synthétisé par Haasnoot et al. en 1977<sup>15</sup>. Il s'agissait du composé  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{BF}_4)$  et, par sa large hystérésis, sa transition abrupte et son fort contraste visuel entre ses états HS et BS, il remplissait les critères définis par Kahn et al.<sup>16</sup> pour l'utilisation dans des dispositifs d'affichage ou de stockage de données. C'est au cours de sa première étude systématique<sup>17</sup> que fût proposée pour la première fois une structure de ce type de composé, avec les azotes en position 1 et 2 sur le triazole pontant les atomes de fer en

une structure polymérique. Cette structure fut proposée en raison de la forte coopérativité nécessaire entre les atomes de fer pour expliquer une hystérésis aussi large. L'existence d'une coopérativité interchaîne fut aussi supposée. Malheureusement, la difficulté de faire croître des monocristaux de ce type de composés (de nombreux autres furent synthétisés au cours des années suivantes) empêcha longtemps une confirmation nette de ces affirmations. Les résultats d'une étude par EXAFS du même composé l'année suivante<sup>18</sup> furent en parfait accord avec cette structure. D'autres chercheurs essayèrent de préparer des monocristaux de  $[M(\text{Rtrz})_3]X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , où M est un autre métal que le fer, afin d'obtenir leur structure. Cette démarche appliquée à des polymères cuivre-triazole permet de vérifier que leur structure était bien celle d'une chaîne polymère linéaire de sites de cuivre reliés chacun à son voisin par trois triazoles<sup>19</sup>. Si cette constatation était un nouvel indice pour la structure des composés à base de fer, il a néanmoins été constaté que les composés à base de cuivre et de fer présentaient des diffractogrammes très différents. Ce n'est qu'en 2011 que Grosjean et al. réussirent à faire croître un monocristal du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>20</sup>, confirmant la structure polymérique du complexe et donnant aussi son arrangement cristallin (voir fig. I.7).

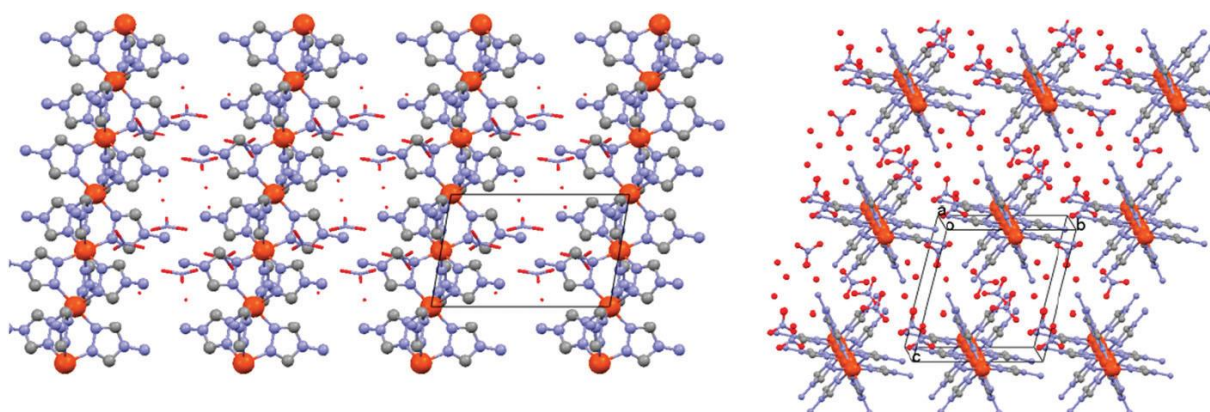


Figure I.7 : Structure cristalline du composé  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  suivant l'axe b (à gauche) et l'axe  $a^*$  (à droite)<sup>20</sup>

Cette famille de composés a donc été largement synthétisée et caractérisée en raison de l'intérêt pratique qu'ils présentent pour les applications des composés à transition de spin, par leur large hystérésis et leur thermochromisme. En revanche, la raison de l'existence de cette hystérésis est encore sujette à controverse. En effet, comme décrit dans la partie précédente, l'exacte nature des interactions à l'origine de la coopérativité observée entre les sites de fer n'a toujours pas été déterminée pour les autres composés à transition de spin, ce

qui est aussi le cas pour les composés fer-triazole. De plus, leur forme de macromolécules entraîne la distinction de la coopérativité potentielle entre les sites de fer en deux familles différentes : la coopérativité intramoléculaire, pour laquelle les interactions sont véhiculées le long d'une chaîne ; et la coopérativité intermoléculaire, concernant les interactions entre les différentes chaînes de polymère.

L'origine précise de la coopérativité pour les composés à transition de spin en général et les polymères fer-triazole en particulier reste donc aujourd'hui sujette à débat dans la communauté scientifique. La théorie la plus communément admise repose sur l'idée que la transition de spin se propage comme une transition de phase par une interaction élastique agissant à longue distance en raison des distorsions locales de chaque unité moléculaire<sup>21</sup>. Les centres métalliques sont alors modélisés comme des sphères reliées par des ressorts qui modélisent ainsi les interactions d'origine stérique liées au réseau moléculaire. La modification de la taille des liaisons fer-azote lors de la transition de spin est ainsi propagée aux atomes de fer voisins par ce processus<sup>22,23</sup>. Une étude plus récente<sup>24</sup> suivant le même principe et modélisant les atomes de fer ayant changé d'état de spin comme des défauts dans une maille cristalline a permis d'expliquer des résultats de comportements de transition sous l'application de pressions restés incompris jusque-là.

Plus récemment encore, une nouvelle étude par DFT (Density Functional Theory) a mis en évidence l'importance des interactions magnétiques de superéchanges véhiculées par les ligands organiques<sup>25</sup>. Des premiers modèles combinant les effets des interactions magnétiques et élastiques ont permis de modéliser avec précision le comportement d'analogues du bleu de Prusse<sup>26,27</sup>, tout particulièrement à très basse température ce qui est de première importance pour le phénomène de photomagnétisme parfois observés pour des matériaux à transition de spin, nommé LIESST. Une autre étude<sup>28</sup> s'est focalisée sur le problème des matériaux à transition de spin monodimensionnel, traitant exactement l'interaction élastique spin-phonon intr chaîne par un hamiltonien, et modélisant les interactions interchaînes par une approximation de champ moyen. La modélisation de ces interactions intra- et interchaînes par des interactions ferroélastiques fait apparaître des transitions du premier ordre, tandis qu'une combinaison d'interactions ferro et antiferroélastiques donne naissance à une transition en deux étapes. Une modélisation plus systématique des interactions magnétiques et élastiques intra et interchaînes, intégrées dans l'hamiltonien (voir figure I.8), et comparée aux propriétés expérimentales de systèmes fer-

triazole<sup>29</sup>, a mis en évidence que les interactions magnétiques sont aussi importantes que les interactions élastiques. Les modélisations *ab initio* des systèmes considérés suggèrent que l'interaction élastique intrachaîne pour les polymères fer-triazole est de nature antiferroélastique, impliquant alors que la bistabilité observée est complètement causée par l'interaction magnétique.

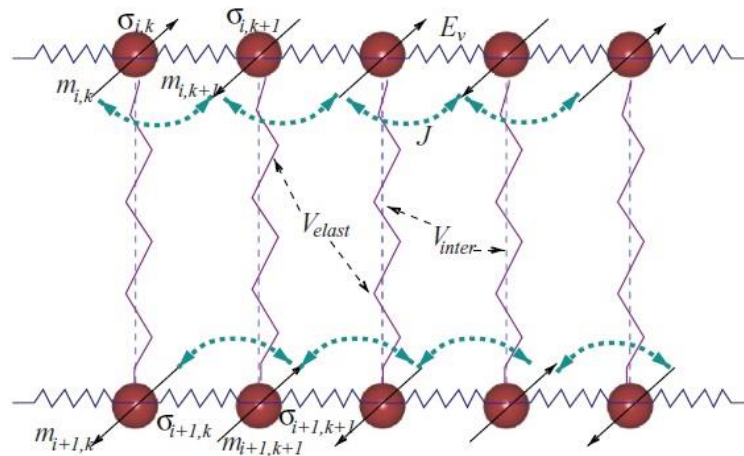


Figure I.8 : représentation des interactions entre les sites métalliques dans un système fer-triazole :  $m_i$  représente le spin d'Ising et  $\sigma_i$  l'état de spin de l'électron  $i$ ,  $E_v$  l'interaction électrostatique intrachaîne entre deux sites métalliques voisins,  $J$  la constante de couplage de superéchanges magnétiques,  $V_{inter}$  et  $V_{elast}$  les composantes respectivement électrostatiques et stériques de l'interaction interchaîne<sup>29</sup>

L'importance des interactions interchaînes est aussi mise en évidence lorsque l'on observe la conséquence de la diminution de la taille des objets considérés sur les propriétés de transition de spin, comme par exemple lors de la préparation de nanoparticules. La taille nécessaire à la présence de coopérativité suffisante pour les phénomènes étudiés fut initialement posée à 1000 centres métalliques, en dessous de laquelle les interactions ne sont plus suffisantes pour assurer la présence d'une transition présentant une hystérésis. Il fut plus récemment considéré qu'un cube de 6 motifs de côté, soit 216 sites en tout, suffisait à l'apparition d'une hystérésis<sup>30</sup>. Une étude récente a aussi démontré le rôle crucial joué par la forme des clusters considérés<sup>31</sup> ; l'anisotropie des domaines à transition de spin considérés a donc une grande influence sur les propriétés macroscopiques du matériau.

#### 4. Mise en forme des composés fer-triazole

Comme on l'a montré précédemment, les polymères fer-triazole sont extrêmement prometteurs pour la mise au point de dispositifs à transition de spin en raison de la largeur de leur hystérésis et du caractère modulable de leurs températures de transition. Cependant, avant de pouvoir utiliser leurs propriétés pour une application, il est nécessaire de pouvoir les mettre en forme. Malheureusement, s'ils ont été intensivement synthétisés et caractérisés, c'est très majoritairement sous forme de poudre, compliquant ainsi leur intégration dans des dispositifs. Plusieurs efforts ont donc été effectués au cours des deux dernières décennies pour en faire des matériaux fonctionnels<sup>32</sup>.

La première proposition de mise en forme d'un polymère de ce type a été décrite par Kahn et al.<sup>16</sup>. Après avoir énoncé les propriétés du composé à transition nécessaire à leur utilisation dans un dispositif, ils ont décrit l'élaboration d'un dispositif d'affichage dans lequel le polymère de coordination ( $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3]\text{Br}_2$  ou  $[\text{Fe}(\text{trz})(\text{Htrz})_2](\text{BF}_4)$ ) est dispersé dans une résine, devant elle aussi répondre à plusieurs exigences afin de rendre l'élaboration du dispositif possible. Plus récemment, Létard et al. ont présenté un autre dispositif d'affichage basé sur le même principe<sup>33</sup>, visible sur la figure I.9. Cette méthode peut être affinée en utilisant les techniques de dépôt et de nanostructuration disponibles, telles que la lithographie, l'assemblage séquentiel couche par couche, ou l'utilisation de différents moulages. Au cours des dernières décennies, la recherche sur les composés à transition de spin s'est focalisée sur la préparation de nanoparticules de ces composés, afin d'exporter leurs propriétés à l'échelle nanométrique et de mieux comprendre les relations entre la taille de ces particules et les propriétés de transition de spin. Obtenues sous forme de poudres, la mise en forme de ces nanoparticules peut donc être envisagée en suivant le procédé d'inclusion dans une résine.

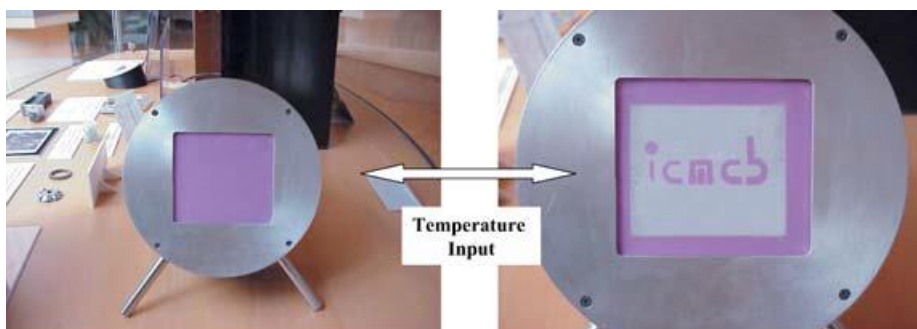


Figure I.9 : dispositif d'affichage élaboré à l'ICMCB constitué d'une résistance chauffante, d'un pochoir isolant pour obtenir le motif et d'une couche de résine comprenant le polymère à transition de spin<sup>33</sup>

Une autre voie de mise au point de matériaux à transition de spin passe par l'intégration du polymère sous forme cristalline, ou non, dans un autre matériau, formant ainsi un composite. Plusieurs polymères organiques furent étudiés pour remplir le rôle de la matrice de ces composites<sup>34-40</sup>. L'un d'entre eux, particulièrement étudié, est le Nafion, un polymère commercial ionique dérivé du PTFE, nanostructuré par des canaux de taille nanométrique (2,4 nm) à l'intérieur desquels pointent des fonctions sulfonates<sup>34,35,38-40</sup>. Ces fonctions jouent le rôle de contre anions pour les ions fer des chaînes, qui viennent s'insérer dans les canaux. Le polymère à transition de spin est préparé *in situ* : le film de Nafion est d'abord immergé dans une solution du sel de fer choisi jusqu'à ce que les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  aient pénétré les canaux, puis il est rincé et plongé dans une solution de triazole, formant ainsi le composé voulu (voir figure I.10). Si les films obtenus ont la coloration violette caractéristique de l'état BS de ces polymères et présentent le thermochromisme associé ainsi que la capacité à changer d'état de spin sous illumination, la transition perd son caractère abrupt. Citons aussi le cas du polyméthacrylate de méthyle<sup>37,41</sup>, formant des composites dont la transition de spin conserve un caractère abrupt et une hystérésis, et du polyvinylpropylène<sup>36</sup>, pour lequel le composite obtenu a un comportement analogue à ce qui est observé pour le Nafion. Le polycarbonate a aussi été employé pour la création d'un composite homogène comprenant 50% en masse de composé à transition de spin ( $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ )<sup>42</sup>, préparé indépendamment puis ajouté dans une solution du polymère dissous. Le composite obtenu présente une hystérésis un peu plus étroite que le composé solide (40 au lieu de 50K) mais conserve un profil abrupt. Ce matériau a été utilisé en synergie avec un alliage dont la résistance varie avec la déformation, permettant ainsi de mesurer la déformation du composite induite par la transition de spin. Enfin, des fibres de cellulose ont aussi été recouvertes de nanoparticules à transition de spin préparées au préalable<sup>43</sup>, permettant ainsi d'obtenir des fibres présentant le thermochromisme caractéristique de ces composés.

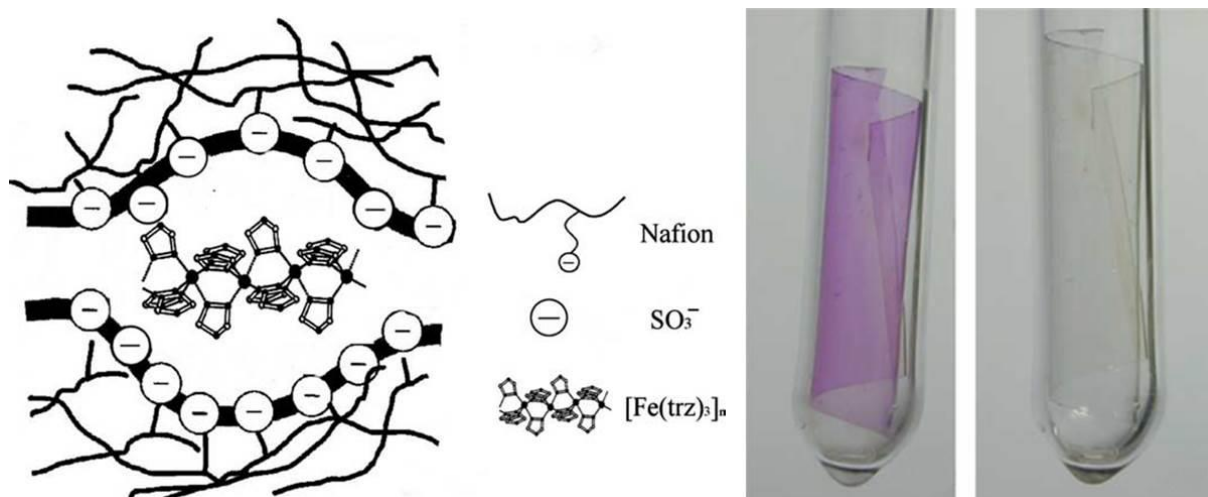


Figure I.10 : à gauche, représentation schématique de l'intégration du polymère  $\text{Fe}(\text{trz})_3$  dans les cavités du film de Nafion ; à droite, démonstration du thermochromisme du film composite obtenu entre l'état BS (77K) et HS (300K).<sup>38</sup>

Des matrices inorganiques ont aussi été utilisées pour l'élaboration de composites à transition de spin. La majeure partie des travaux décrits dans la littérature emploie dans ce rôle la silice<sup>44,45</sup>. Une démarche consiste à former le polymère *in situ* dans un monolithe de silice déjà formé<sup>45</sup>, donnant naissance à des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  dont la transition présente une hystérésis particulièrement large relativement à leur taille (figure I.11) ; l'explication avancée repose sur l'hypothèse que le confinement des nanoparticules dans une matrice rigide permet de propager les interactions à longue distance et favorise la coopérativité. A l'opposé, une autre démarche consiste à intégrer le complexe de fer dans une solution de précurseurs de silice, qui vient ensuite polymériser autour du composé<sup>44</sup>. Dans ce cas, le composé présente une hystérésis plus étroite que sous forme solide, et la silice est supposée ralentir ou même empêcher la transition. Des nanoparticules hybrides silice-polymère à transition de spin, dont la surface peut être fonctionnalisée voire habillée de nanoparticules d'or<sup>46</sup> ou de molécules luminescentes<sup>47</sup> ont aussi été synthétisées en suivant la voie de la micelle inverse ; la silice révèle alors avoir peu d'influence sur les propriétés de transition de spin des particules.



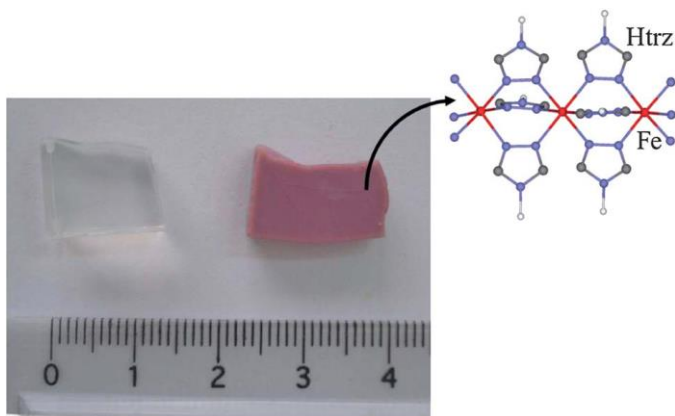


Figure I.11 : Monolithe de silice seul (à gauche) et imprégné des nanoparticules de  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (à droite)<sup>45</sup>

Enfin, le graphène a été utilisé comme matrice pour la dispersion de nanoparticules à transition de spin<sup>48</sup>. La répartition des particules est homogène dans le produit fini, et les propriétés de transition du composite sont proches du composé sous forme solide.

Nous l'avons vu, de multiples voies de mise en forme des composés à transition de spin existent en intégrant le polymère dans un autre matériau ; cependant, dans chacun de ces cas, le polymère de coordination constitue une « charge » intégrée dans une matrice, et ne constitue jamais cette matrice lui-même. Il existe pourtant des exemples de systèmes pour lesquels des polymères de coordination, dont font partie les complexes fer-triazole, forment une matrice homogène : ce sont les métallogels, qui font l'objet du paragraphe suivant.

## II. Métallogels

### 1. La chimie supramoléculaire

Récompensées par le prix Nobel de Cram, Lehn et de Pedersen en 1987, la chimie supramoléculaire a connu depuis un très grand intérêt de la part de la communauté scientifique en raison de la versatilité de ses applications autant en biologie, en chimie ou en science des matériaux. L'un des champs d'étude et d'application de cette science concerne les gels supramoléculaires, qui ont depuis rempli de nombreux rôles dans la vie courante et demeurent un sujet de recherche très dynamique. Ces gels reposent sur l'emploi de molécules, les gélateurs, qui en s'organisant en solution en raison d'interactions supramoléculaires vont venir emprisonner le solvant dans lequel elles sont dissoutes, jusqu'à l'empêcher de couler.



En fonction de la nature du solvant emprisonné, les gels obtenus seront nommés organogels ou hydrogels.

A partir des années 90 et au cours des décennies qui suivirent, de nombreux exemples de gélateurs à base organique furent synthétisés. En parallèle, d'autres types de gélateurs, reposant sur des interactions métal-ligand, furent préparés. Les premiers exemples de ce type de composés furent décrits par Shinkai et al.<sup>49,50</sup>, ainsi que par Fages et al.<sup>51</sup>. Les gels supramoléculaires basés sur de tels composés sont alors appelés métallogels. Un fort engouement pour l'emploi de complexes métalliques comme gélateurs suivit en raison de la diversité des composés existants, permettant d'accéder à une grande variété de structures de gel différentes ainsi qu'à de nombreuses propriétés intéressantes. L'un des avantages de la liaison métal-ligand pour l'élaboration contrôlée de structures étendues est son orientation privilégiée dans une direction, donnant naissance à des édifices de structure contrôlée. L'un des exemples les plus célèbres de système que l'assemblage de ce type d'objets permet d'obtenir est celui des MOFs, pour Metal Organic Frameworks, pour lesquels l'utilisation de ces interactions métal-ligand permet de construire des édifices « infinis » à une, deux ou trois dimensions et ordonnés à grande échelle. Après avoir rappelé les bases sur lesquelles repose la construction de ce type de composés, nous allons maintenant présenter, à travers quelques exemples récents, comment ils permettent d'obtenir des gels supramoléculaires conservant les propriétés des centres métalliques à partir desquels ils sont synthétisés.

## **2. Les métallogels : nature des interactions guidant l'assemblage et description état de l'art**

Afin d'obtenir des gels métalliques supramoléculaires, plusieurs stratégies peuvent être employées. Une première est de favoriser la formation de réseau polymériques « infini » par l'ajout de cations métalliques, qui en pontant les ligands entre eux viennent former les chaînes de polymères responsables de la gélification. C'est le cas pour les complexes de l'ion Ag(I) et de la mélanine qui, dans l'eau et les bonnes conditions stœchiométriques, forment des chaînes parfaitement rectiligne qui s'organisent en un réseau fibreux menant à la formation d'un métallogel<sup>52</sup>. Le même ion pourra aussi former un gel en présence d'un ligand chiral bis-bipyridine doté d'une fonction binaphtyl, en s'assemblant tout d'abord en un polymère de coordination hélicoïdal qui s'auto-organise par la suite en multicouches puis en nano fibres, en raison d'interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les fonctions naphtyl des ligands<sup>53</sup>. Ces organisations ont été obtenues pour de nombreux autres cations métalliques, tels que le cuivre<sup>54-57</sup>, le palladium<sup>58-</sup>

<sup>61</sup>, le fer<sup>62,63</sup>, le cobalt<sup>64</sup> et le lanthanide<sup>65-68</sup>. De nombreux types de systèmes similaires à ce qui peut être préparé à partir de polymères « classiques » peuvent être obtenus, tels que ceux décrits sur la figure I.12, produits à partir de polymère contenant de la terpyridine<sup>69</sup>.

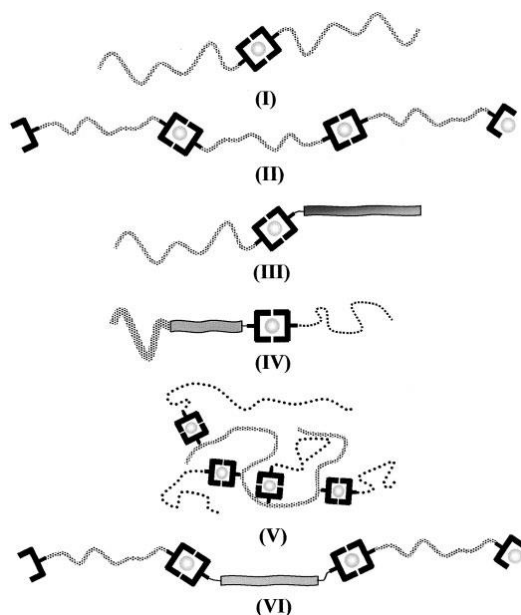


Figure I.12 : Représentation schématique de polymères métallo-supramoléculaires possibles avec (I) des homopolymères A-[•]-A, (II) des polymères allongés d'une chaîne A-[•]-n, (III) des copolymères à blocs A-[•]-B, (IV) des copolymères à triblocs AB-[•]-C, (V) des copolymères greffés (A-[•]-n)-B, (VI) des copolymères à blocs allongés d'une chaîne A-[•]-B-[•]-n, où [•] représente l'atome de fer entouré des extrémités chélatantes des polymères<sup>69</sup>

Une autre stratégie consiste à partir de complexes de coordination déjà connus dont les ligands sont fonctionnalisés afin de promouvoir leur assemblage en raison d'interactions supramoléculaires telles que par des liaisons hydrogène ou des interactions hydrophile-hydrophobe. L'un des avantages est la flexibilité de telles constructions, puisque le choix de la fonctionnalisation des complexes permet d'emprisonner une grande variété de solvants organiques, ou de l'eau. Un gel phosphorescent a été réalisé dans l'hexane avec un complexe Au<sup>I</sup>-pyrazolate fonctionnalisé par de longues chaînes alkyles (voir figure I.13)<sup>70</sup>, en raison des interactions de Van der Waals s'exerçant entre les chaînes carbonées mais aussi de

l'interaction métal-métal particulièrement forte dans le cas de l'or. Un métallogel, formé à partir de complexes Au<sup>I</sup>-carbènes hétérocycliques dans le DMSO, a été observé<sup>71</sup>. Ici, les interactions impliquées sont des liaisons hydrogènes, des interactions coulombiennes et des interactions hydrophile-hydrophobe. De tels métallogels, fondés sur cette stratégie, ont aussi été obtenus pour l'ion Au<sup>III</sup><sup>72-74</sup>, le platine<sup>75-78</sup>, et c'est aussi la stratégie qui a été employée pour obtenir des gels à transition de spin à partir de polymères fer-triazole, décrits plus en détail dans la partie suivante. Le lecteur désirant obtenir une liste plus exhaustive des métallogels ayant récemment été préparés, et une description de leurs propriétés, est invité à lire la revue de A. Yiu-Yan Tam et de V. Wing-Wah Yam<sup>79</sup>.

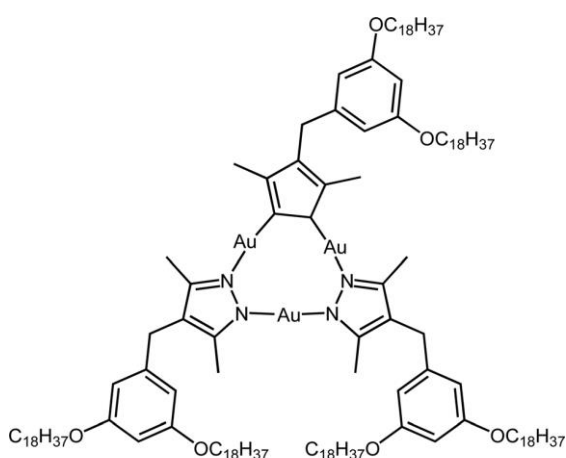


Figure I.13 : représentation du complexe pyrazolate trinuéclaire de Au<sup>I</sup><sup>70</sup>

Les liaisons constituées entre tous les monomères décrits ici ne sont pas covalentes mais plus faibles, soit des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou de coordination. Les énergies mises en jeu ne sont donc pas du même ordre de grandeur, et leur temps moyen de dissociation s'en trouve sensiblement raccourci : la durée de vie d'un dimère lié par quatre liaisons hydrogène a ainsi été estimé à 100 ms<sup>80</sup>. Dans le cas des polymères de coordination, les constantes considérées sont propres à chaque cation métallique : un même ligand peut donner naissance à des complexes labiles ou complètement inertes selon le métal auquel il est lié<sup>81</sup>. Un cas intéressant de métallogel à base de polymère de coordination est celui d'un polymère cobalt-triazole, qui devient liquide en refroidissant<sup>82</sup> et présente un thermochromisme (figure I.14). Les atomes de cobalt complexés par des triazoles fonctionnalisés forment des complexes tétraédriques polymériques menant à l'obtention d'un gel dans le chloroforme pour une température au-dessus de 25 °C. Lorsque le système est

refroidi, des complexes octaédriques métastables sont formés, provoquant la fragmentation des polymères et la dissolution du gel.

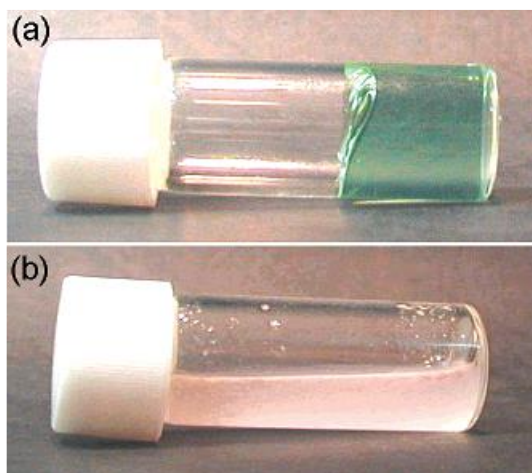


Figure I.14 : aspect du composé  $\text{Co}-(\text{C}_{12}\text{OC}_3\text{-trz})_3\text{Cl}_2$  dans le chloroforme a) à  $25^\circ\text{C}$  b) à  $0^\circ\text{C}$  <sup>82</sup>

Les polymères formés à partir de ce type de liaisons sont dits dynamiques, car la barrière énergétique est suffisamment faible pour que la polymérisation s'effectue en continu, simultanément avec la dépolymérisation, menant alors à des chaînes polymères monodisperses. La longueur des chaînes est proportionnelle à la racine carrée de la concentration initiale  $C_0$  en monomère<sup>83</sup>, en suivant la relation  $DP_n \approx \sqrt{KC_0}$ , avec K la constante d'équilibre du système. La valeur de K sera fonction de la labilité du monomère, de la température et du solvant. Ce modèle, qui met en avant le rôle crucial de la concentration pour les propriétés du système a permis de calculer avec succès la longueur des chaînes dans de nombreux cas <sup>83-87</sup>, mais s'éloigne toutefois de la réalité lorsque des effets stériques ou électroniques sont à prendre en compte, et en particulier pour les systèmes coopératifs<sup>88,89</sup>.

### 3. Gels à partir de polymères fer triazole

Comme évoqué dans la partie précédente, des gels supramoléculaires à partir de polymères fer-triazole ont été obtenus en les fonctionnalisant de façon adéquate. La date de la première communication à propos d'un gel de ce type, en 2004 par Roubeau et al.<sup>90</sup>, coïncide avec la publication de Kuroiwa et al.<sup>82</sup> qui a obtenu en utilisant la même stratégie un gel cuivre-triazole. Dans les deux cas, les ligands triazoles ont été fonctionnalisés par une longue chaîne alkyle, connue pour transformer une molécule en gélateur<sup>91</sup>. Leurs travaux s'inspirent

d'une publication de Kahn de 1995<sup>92</sup>, dans laquelle il décrit la synthèse du ligand triazole possédant une chaîne carbonée (le 4-octadécyl-1,2,4-triazole) destiné à favoriser l'auto-organisation des chaînes de polymères en un film de Langmuir-Blodgett. Roubeau et al. publient d'ailleurs en même temps que leur travail sur le gel à transition de spin un autre travail sur un film de Langmuir-Blodgett utilisant le même ligand<sup>93</sup>. Leur gel décrit en 2004 utilise donc un ligand lipophile et un contre-anion connu pour induire une transition de spin autour de la température ambiante, le para-tolylsulfonate. Le composé est tout d'abord obtenu sous forme solide ; le polymère peut alors être représenté sous la forme de chaînes entourées de groupes organiques pendants, comme représenté sur la gauche de la figure I.15. Ce composé est soluble jusqu'à 35% en masse à 140°C dans divers alcanes. Une fois refroidi, le mélange se transforme alors en gel transparent de couleur rose. Ce gel présente ensuite des propriétés de transition de spin, comme visible sur la droite de la figure I.15.

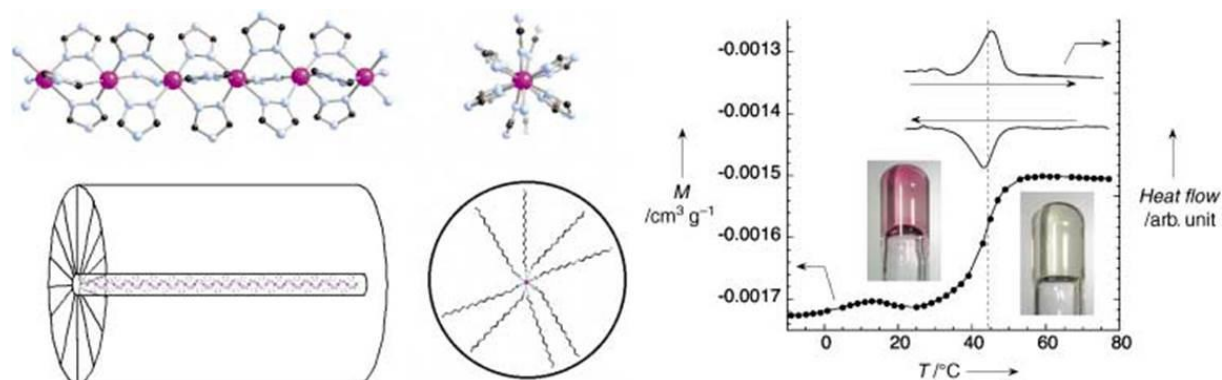


Figure I.15 : A gauche : représentation de l'orientation des chaînes alkyles autour de la chaîne polymérique ; à droite, représentation de la variation de l'aimantation des gels en fonction de la température, accompagnée de son profil DSC et de son aspect macroscopique<sup>90</sup>

Si cette première préparation de gel à transition de spin est très intéressante pour la mise en forme de tels composés, on constate néanmoins que sa transition de spin est plus graduelle que le même composé sous forme solide<sup>94</sup>, qui possède une hystérésis d'environ 9 K contrairement au gel qui n'en présente quasiment pas. Kahn et al. avaient supposé suite à plusieurs expériences sur ce composé<sup>92</sup> que sa coopérativité provenait uniquement des interactions intrachânes, ce qui peut alors laisser supposer que le protocole de préparation du gel mène à la formation de chaînes plus courtes que pour le composé solide.

Ces systèmes ont été caractérisés plus en avant au cours des années qui ont suivi, montrant ainsi que l'utilisation de ligands lipidiques mène à une auto-organisation des chaînes de polymères en fibrilles<sup>95</sup>. L'auto-assemblage des chaînes a aussi été mis en évidence en utilisant des contre-anions lipidiques<sup>96,97,98</sup>, ou possédant des cycles benzène<sup>99</sup>. Cette organisation supramoléculaire a mené ainsi à l'obtention de gels<sup>100</sup>, de films<sup>101</sup> ou de cristaux liquides<sup>102</sup>. Plus récemment, l'utilisation d'un contre-anion chiral a aussi permis d'obtenir un gel à transition de spin<sup>103</sup>.

Toutefois, comme pour le premier travail de Roubeau et al<sup>90</sup>., une constante de ces résultats est le très fort rétrécissement, si ce n'est la disparition, de l'hystérésis de la transition de spin des gels. Ils présentent bien le thermochromisme et le thermomagnétisme des systèmes, mais sans l'effet de mémoire caractéristique des systèmes à hystérésis. Ce type de système présente donc des limites, que nous nous sommes proposé de surmonter en associant les gels avec une composante inorganique afin d'obtenir un système hybride. La silice, par exemple, a été particulièrement étudiée et permet la structuration de systèmes hybrides contenant des polymères organiques. Nous allons décrire dans la prochaine partie de tels systèmes, ainsi que les avantages de l'usage de la silice.

### **III. Stabilisation d'un système polymère par ajout de silice**

#### **1. Introduction au procédé sol-gel pour la synthèse de la silice**

Le procédé sol gel a été pour la première fois décrit par Thomas Graham en 1864<sup>104</sup>. Il consiste à produire de la matière solide à partir de précurseurs liquides, la réaction s'effectuant à température ambiante. Depuis cette découverte, il a été très largement employé dans un très grand nombre de procédés différents, et constitue aujourd'hui un sujet de recherche particulièrement bien documenté. En raison de cette abondance de littérature et étant donné que cette chimie ne constitue pas le cœur de cette thèse, nous invitons le lecteur désirant obtenir plus d'informations à ce sujet à parcourir les nombreuses œuvres de référence<sup>105-108</sup> existantes.

La silice est un matériau de choix pour l'utilisation dans des matériaux hybrides en tant que composante inorganique pour de multiples raisons. Son faible coût lui permet d'être intégrée en quantité importante dans le matériau hybride, et sa chimie a été particulièrement étudiée dans le cadre des procédés sol gel. Ainsi, il existe de multiples protocoles permettant

d'obtenir des objets en silice revêtant une très grande variété de formes et de morphologie. De plus, la connaissance de sa chimie entraîne la disponibilité sur le marché d'un grand nombre de précurseurs de silice, donnant ainsi accès à de nombreuses fonctions chimiques qu'il est possible d'intégrer aux différents objets préparés. On peut donc préparer des édifices sous de nombreuses formes, et avec de nombreuses chimies de surface.

La versatilité de la chimie de la silice a permis son intégration dans de nombreux systèmes hybrides comprenant un polymère organique. Nous allons maintenant expliquer le principe et présenter des exemples de tels systèmes. Plusieurs démarches ont été utilisées : la silice peut être polymérisée autour du polymère, par ajout d'alcoxyde en phase liquide ou en phase vapeur, ce qui fera l'objet de la première partie, ou peut être ajoutée sous forme de nanoparticules dans le réseau de polymère organique, technique présentée dans la deuxième partie.

## **2. Système hybride par polymérisation de la silice**

### **a) Ajout d'alcoxyde en phase liquide**

L'intégration d'une composante inorganique telle que la silice à un polymère dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques s'effectuait initialement en ajoutant la charge déjà formée au polymère. C'est au début des années 1980 qu'une nouvelle méthode est apparue, consistant à provoquer la précipitation *in situ* par voie sol-gel de silice dans des réseaux de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) afin de les renforcer<sup>109</sup>. Cette méthode est particulièrement adaptée aux polymères siliconés, dans lesquels elle donne naissance à des nanoparticules dans le réseau<sup>110</sup>, en raison de leur affinité avec les précurseurs de silice tels que le tetraethylorthosilicate (TEOS) qui sert d'ailleurs d'agent réticulant au PDMS ; l'influence de ce traitement sur les propriétés des matériaux obtenus a été décrite dans de nombreux travaux.<sup>111</sup> Cette technique a ensuite été transposée à des polymères organiques comme le poly(méthyl méthacrylate)<sup>112</sup>, puis à une plus large gamme de polymères dont l'étude systématique des composites formés permet de mettre en évidence le rôle prépondérant des liaisons hydrogène dans l'interaction entre les deux constituants des systèmes obtenus<sup>113</sup>. Cette génération *in situ* des charges inorganiques s'est révélée plus performante que l'ajout de charges déjà formées. Le polymère peut aussi servir de patron afin d'obtenir des édifices de silice multistructurés<sup>114</sup>. La technique peut être transposée à d'autres types d'édifices organiques, et en particulier à des gels supramoléculaires<sup>115</sup> ; par exemple, du TEOS et un

précurseur de silice portant les fonctions organiques voulues ont été co-condensés sur un organogel, permettant d'obtenir après traitement des fibres de silice fonctionnalisées et avec une structure contrôlée (voir figure I.16)<sup>116,117</sup>. Cette méthode a permis d'obtenir de très nombreux systèmes hybrides, non limités à la silice, largement documentés aujourd'hui<sup>118</sup>.

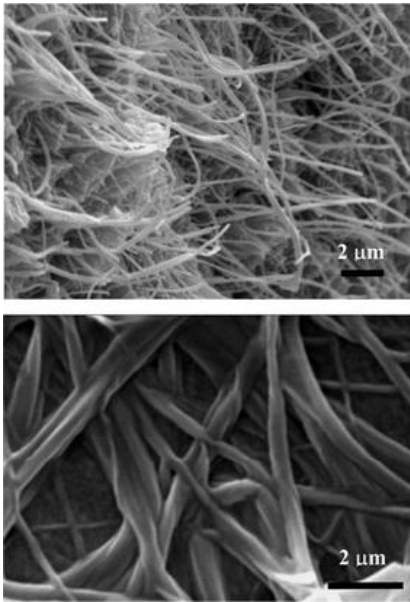


Figure I.16 : cliché MEB de fibres hybrides gélateur anthracénique – silice avant calcination, fonctionnalisées par des groupements phényle (en haut) et aminopropyle (en bas)<sup>116</sup>

#### b) Imprégnation en phase vapeur

Le procédé sol-gel en phase vapeur de la silice, qui correspond à un procédé de CVD (Chemical Vapor Deposition, ou dépôt chimique en phase vapeur), fût initialement mis au point pour des applications biotechnologiques. En effet, l'immobilisation de cellules vivantes dans une matrice inorganique a toujours été de grand intérêt pour leur observation et leur stabilisation. Si le procédé sol gel classique en phase liquide permet de synthétiser *in situ* la matrice de silice inorganique autour des cellules, il présente toutefois plusieurs inconvénients pour la survie des cellules : il se fait généralement en conditions acides ou basiques, nocives pour certaines cellules, et l'hydrolyse des précurseurs de silice entraîne la formation de sous-produits toxiques (l'éthanol et le méthanol pour le TEOS et le TMOS par exemple). Par conséquent, il était nécessaire de mettre au point une technique permettant de s'affranchir de ces limitations. Le dépôt en phase vapeur a permis de répondre à ces exigences : l'organosilane arrive au contact de l'échantillon hydraté en phase vapeur et y réagit. Les sous-



produits volatils sont éliminés par évaporation au fur et à mesure que la réaction se produit. Cette technique fut donc particulièrement employée pour préparer des inclusions sous forme de films de silice mince à la surface de cellules<sup>119</sup> ou de d'édifices fragiles, tels que l'auto organisation de la surface de plumes<sup>120</sup>.

Cette technique a aussi été utilisée pour faire précipiter la silice dans l'ensemble de l'échantillon par Gupta et al.<sup>121</sup> qui constatèrent que dans certaines conditions de dépôt, les fonctions biologiques des cellules emprisonnées ainsi que les structures d'objets fragiles étaient parfaitement conservées. Réutilisée pour l'immobilisation de cellules<sup>122-124</sup>, cette technique fût ensuite transposée au domaine de la science des matériaux pour l'immobilisation d'espèces, telles que des nanotubes de carbone<sup>125-127</sup> ou de macromolécules<sup>128,129</sup>, ainsi que pour la formation de matériaux biomimétiques à partir de multicouches de phospholipides<sup>130</sup>. Elle est donc adaptée à la conservation d'un agencement supramoléculaire en phase hydratée.

### **3. Nanocomposites intégrant des polymères organiques et des nanoparticules de silice**

Les exemples de nanocomposites intégrant des nanoparticules de silice sont particulièrement nombreux, et ne peuvent être tous listés. Ces composites sont rentrés dans la vie courante, en raison de la propriété des nanoparticules de silice d'agir comme charge renforçant les propriétés mécaniques d'un matériau sans détériorer ses autres fonctions : citons par exemple l'ajout de ces nanoparticules dans les pneumatiques de voiture afin de diminuer leur résistance au roulement et d'augmenter leur résistance à l'usure, pour lesquels la matrice est en caoutchouc vulcanisé. Nous présenterons quelques exemples caractéristiques de deux types de nanocomposite : le cas des composites pour lesquels les nanoparticules sont dispersées dans une matrice, en particulier avec un polymère organique type plastique, et le cas de composites pour lesquels la nanoparticule est habillée de biopolymères.

Comme nous l'avons évoqué, l'incorporation de nanoparticules de silice dans des polymères permet d'améliorer leur résistance à la dégradation ainsi que leurs propriétés thermomécaniques sans réduire leur résistance diélectrique<sup>131</sup> voire en améliorant ces mêmes propriétés<sup>132</sup>, rendant les nanocomposites formés attractifs pour des applications. Il a aussi été montré que leur addition dans un plastique poreux, du poly(4-methyl-2pentyne)<sup>133</sup> ou un polymère perfluoré<sup>134</sup> permettait d'augmenter la perméabilité et la sélectivité sur des

molécules organiques de la membrane formée en raison de la formation de cavités de taille plus importante dans le polymère<sup>135</sup>. Les études de ces systèmes ont démontré la grande importance de la nature de la surface de ces particules, qui non seulement influence la cohésion du système, mais peut aussi modifier localement le polymère et ses propriétés.

Les composites à partir de silice peuvent aussi consister en la préparation d'un élément hybride, un « nano-bloc » constitué d'une particule fonctionnalisée par un polymère. Nous allons considérer le cas des composites silice-gélatine. Cette protéine est une version dénaturée du collagène, c'est-à-dire qu'elle possède la même séquence d'acides aminés (donc la même formule chimique) mais sans son organisation en triple hélice. Les composites gélatine-silice sont particulièrement attractifs en raison de leur biocompatibilité et de la possibilité qui existe de les charger en principes actifs, qu'ils libèrent au cours du temps<sup>136</sup>. La préparation de ces composites peut s'effectuer suivant deux méthodes : par une méthode de nano-émulsion<sup>137-140</sup>, qui consiste à préparer des nanoparticules de gélatine servant alors de support pour la précipitation de la silice, et par fonctionnalisation des nanoparticules de silice déjà formées par le biopolymère<sup>136,141,142</sup>. Les composites formés peuvent servir de supports pour la formation d'autres nanoparticules<sup>137,141</sup> ou percoler et former des gels<sup>139,140</sup>. Lorsque des nanoparticules de silice sont dispersées dans une phase continue de gélatine, il a été montré que l'organisation des protéines au cours du refroidissement avait tendance à favoriser l'agrégation des particules<sup>143</sup>.

Plusieurs travaux ont décrit comment la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par un autre biopolymère, l'ADN, permettait d'obtenir des systèmes auto-organisés et pouvant répondre à des stimuli biochimiques. En effet, l'ADN est une double hélice constituée de deux brins, formée au cours du processus appelée hybridation. Les travaux d'Alivisatos<sup>144</sup> et de Mirkin<sup>145</sup> en 1996 montrèrent que le greffage de brins d'ADN complémentaires à la surface de nanoparticules d'or permettait sous certaines conditions d'induire leur agrégation contrôlée ; la sélectivité de l'ADN lors de l'hybridation permit même d'obtenir et de sélectionner une organisation cristalline des particules d'or<sup>146</sup>. Cette fonctionnalisation a été transposée à des nanoparticules de platine afin d'obtenir des systèmes bimétalliques<sup>147</sup> et, plus récemment, à des nanoparticules de silice préalablement fonctionnalisées par des fonctions thiols<sup>148</sup>. En greffant des brins d'ADN complémentaires à la surface de nanoparticules de tailles différentes, il a ainsi été possible d'obtenir un système organisé constitué de grandes particules de silice décorées de nanoparticules plus petites. Le

choix de séquences d'ADN (nommées aptamères) réactives à une molécule cible, l'ATP, a permis de produire des édifices analogues réversibles, c'est-à-dire se dissociant en présence d'ATP (voir figure I.17)<sup>149</sup>. L'étude de l'auto-assemblage induit par l'ADN de nanoparticules anisotropes, telles que des nanocubes de platine ou de maghémite, constituait initialement un des objectifs de cette thèse, mais les difficultés rencontrées lors de la synthèse de ces particules nous a conduits à nous focaliser sur l'étude des polymères de coordination.

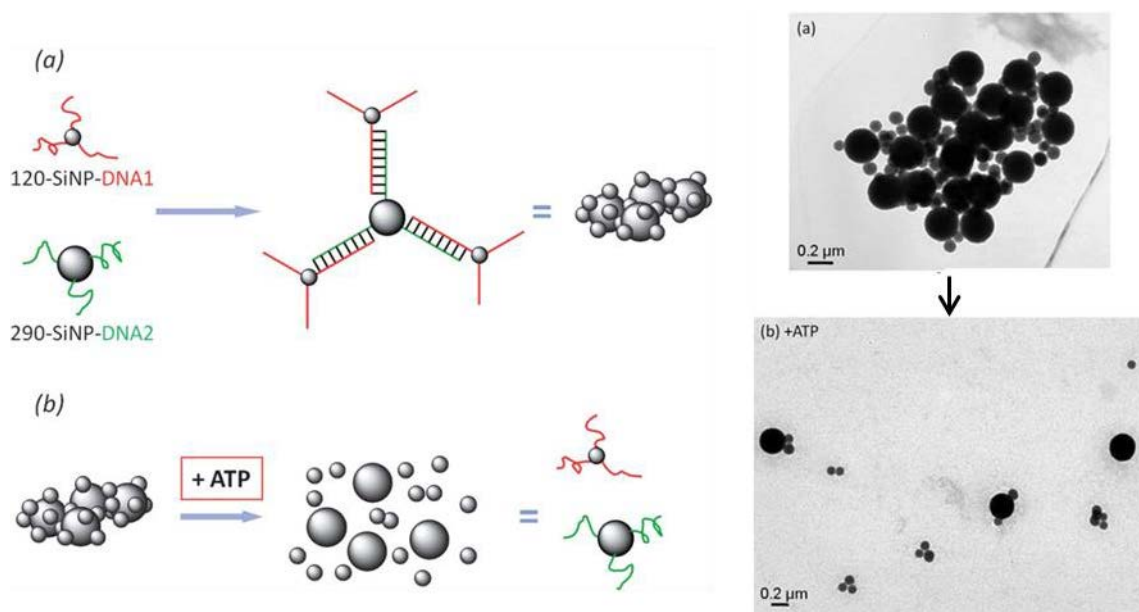


Figure I.17 : à gauche : Représentation a) des systèmes de nanoparticules de silice autoassemblées par des brins d'ADN complémentaires b) de la désassemblée de ces systèmes en présence d'ATP ; à droite, images TEM de ces systèmes a) autoassemblés et b) désassemblés en présence d'ATP<sup>148</sup>.

## Conclusion

Il a été montré dans cette introduction les avantages et les limites des polymères fer-triazoles : ce sont des composés qui présentent des propriétés de transition de spin particulièrement intéressantes pour d'éventuelles applications, mais alors que leur découverte remonte maintenant à plus de 20 ans, leur mise en forme reste problématique. Leur intégration dans d'autres matériaux sous forme de composites mène en général à la perte du comportement hystérétique qui les rend si attractifs.

Nous avons vu que la chimie supramoléculaire est un outil puissant pour la mise en forme de composés de coordination, sous la forme de métallogels. Cependant, là encore, les

métallogels préparés à partir de polymère fer-triazole décrits dans la littérature perdent dans la majorité des cas le caractère abrupt de leur transition ainsi que l'hystérésis caractéristique en raison de la fonctionnalisation des ligands ou des contre-anions par des chaînes lipophiles.

Nous avons donc choisi pour ce projet de thèse de ne pas uniquement utiliser les outils de la chimie supramoléculaire pour élaborer un matériau à transition de spin en raison des conséquences décrites. Nous avons décidé de mêler l'approche des métallogels à celle des composites intégrant de la silice, dont les propriétés structurantes ont elles aussi été présentées dans ce premier chapitre. L'utilisation de différentes techniques héritées de la chimie sol-gel, comme l'élaboration de nano-blocs hybrides et le dépôt de silice en phase vapeur, combinée à une approche supramoléculaire a permis de répondre à cette problématique comme les résultats que nous allons présenter dans les prochains chapitres le démontrent.

## **Chapitre 2 : Obtention d'une suspension colloïdale stable à transition de spin**

### **I. Travaux préliminaires : obtention d'un gel à transition de spin et observations**

Les premières tentatives d'obtention d'un métallogel à transition de spin ont été réalisées au laboratoire avant le début de ce projet de thèse. Ceci a constitué les travaux de M2 de L. Frenck et d'ATER d'A. Vallée sous la direction de C. Roux, en collaboration avec A. Bleuzen (ICMMO, Orsay) pour les mesures magnétiques et G. Ducouret (PPMD, ESPCI) pour les mesures rhéologiques. Ces données n'ayant pas encore été publiées, nous allons ici rapidement présenter les stratégies employées, les résultats obtenus et les conséquences sur la démarche adoptée pour cette thèse.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, les gels à partir de complexes fer-triazole décrits dans la littérature ont été majoritairement obtenus en fonctionnalisant le ligand et/ou le contre anion du système par des chaînes alkyles, favorisant l'auto-assemblage des chaînes en un réseau supramoléculaire. Cette fonctionnalisation s'accompagne toutefois d'une perte de l'hystérésis et du caractère abrupt de la transition de spin.

Afin de pallier cette disparition des propriétés recherchées, notre équipe a fait l'hypothèse que le contrôle de la longueur des chaînes du polymère de coordination par le choix des conditions expérimentales permettrait l'obtention d'un métallogel à transition de spin sans devoir introduire de fonctions lipophiles supplémentaires. Ce contrôle peut être effectué en choisissant des conditions de préparations concentrées, l'utilisation de complexes labiles et en choisissant un système avec une constante de formation élevée. Le mélange de solution de 4-H-1,2,4-triazole et de  $\text{FeBr}_2$  dans du glycérol permet ainsi d'obtenir des gels violets possédant la signature spectroscopique typique des composés Fer-triazole à partir de concentration en fer de 0,1 M. Les gels ont une apparence translucide, indiquant l'absence d'objets diffusants. Au cours de leur chauffage, les gels se décolorent à une température de 331 K, correspondant à une conversion de l'espèce bas spin (Figure II-1a). Cette décoloration s'accompagne d'une modification de leur état magnétique, visible sur la figure II.1b, analogues à un comportement de transition de spin.

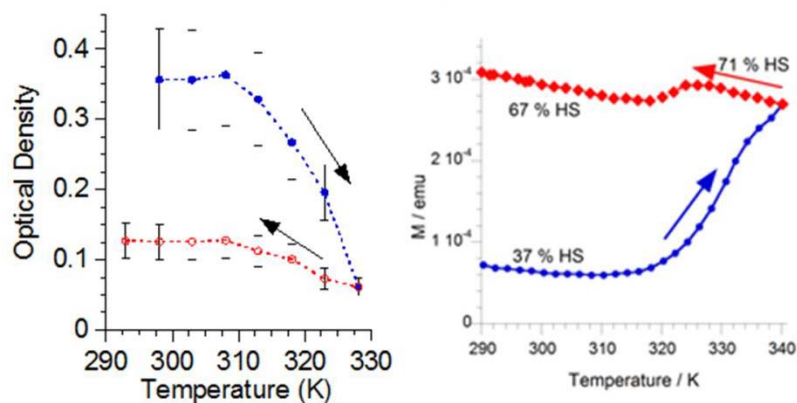


Figure II.1 : Comportement optique et magnétique des gels préparés dans le glycérol au cours de la montée (en bleu) et de la descente (en rouge) en température à 2K/min jusqu'à une température maximale de 340K.

Ce thermochromisme et ce thermomagnétisme ne sont cependant pas immédiatement réversibles : au cours de leur refroidissement, les échantillons restent incolores et l'étude de leur magnétisme révèle que seulement 10% du fer à l'état haut spin repasse à l'état bas spin, résultat confirmé par l'étude calorimétrique. Il faut attendre une semaine pour que la quantité de bas spin se reforme intégralement. De plus, la bande d'absorption du complexe haut spin a un maximum correspondant à un champ de ligand de  $10415 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est en dehors de la fenêtre de valeurs, donnée dans le chapitre I, correspondants à un complexe pouvant présenter une transition de spin. Ces observations combinées semblent indiquer que le complexe étudié dans ces conditions ne présente pas une réelle transition de spin réversible, mais que les changements sont liés à un processus impliquant une réorganisation physique importante. Des études calorimétriques et rhéologiques supplémentaires ont démontré qu'il existait un couplage important entre changement de spin et transition sol-gel (Figure II-2) ; il apparaît alors que pour que la transition soit réversible sur une échelle de temps réduite, elle doit être indépendante d'un changement de structure du système.

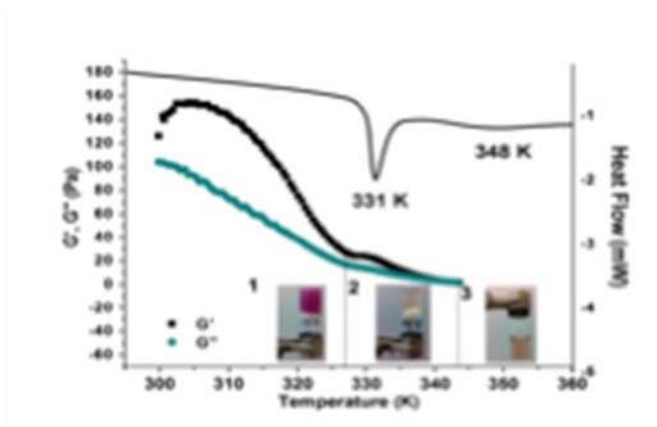


Figure II-2 Evolution du module élastique  $G'$  (carrés noirs) et visqueux  $G''$  (cercles bleus) du système  $[\text{Fe}(4\text{-H-1,2,4-triazole})_3]\text{Br}_2$  dans le glycérol durant un chauffage à  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et le profil DSC correspondant (ligne noire) durant un chauffage à  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  d'un gel. L'aspect macroscopique du système dans les trois domaines d'intérêt est montré en insert.

D'autres études ont montré que des gels violets peuvent être obtenus à partir de  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$  dans l'eau à des concentrations plus élevées en fer, supérieures à  $0,5 \text{ M}$ . Ces systèmes présentent alors une bonne réversibilité de leur transition de spin et une signature cristalline, confirmant une fois de plus l'importance de l'ordre structural pour l'obtention des propriétés de transition désirées. Le produit obtenu correspond ici au produit thermodynamique, contrairement au système précédent. Il est possible que les systèmes synthétisés soient cependant plus proches de suspensions très concentrées que de véritables gels supramoléculaires. De fait, ils se présentent au cryo-TEM sous la forme d'amas de fibres et de bâtonnets, visibles sur la figure II.3. Ces objets s'éloignaient donc de l'objet de notre étude. Suite à l'étude de ces systèmes, il est apparu que pour avoir un comportement de transition de spin d'intérêt, une coopérativité importante liée à l'existence de domaines cristallins était nécessaire. Ils mettaient aussi en évidence la difficulté de trouver un compromis entre cristallinité et formation d'un gel.

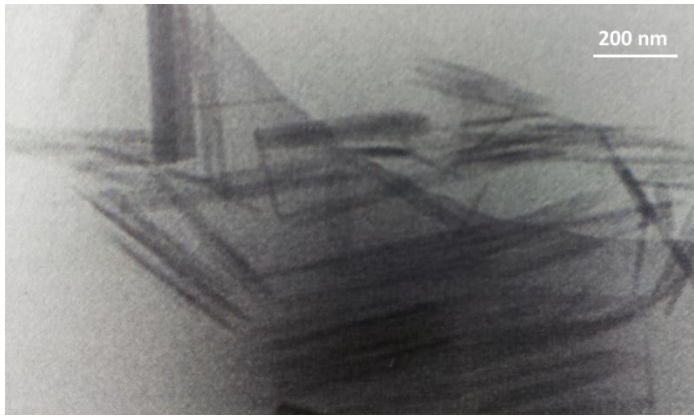


Figure II.3 : cliché cryo-TEM des structures observables d'un échantillon pour lequel la concentration en fer vaut 1,4M et la concentration en aminotriazole 4,2M.

Ces résultats montrent qu'en modulant les conditions de concentration, de ligand et du solvant du système, on peut se situer sur des conditions favorables à la formation d'un gel. L'eau semble mener à des systèmes particuliers microcristallins alors que les polyols comme le glycérol conduisent à l'obtention de systèmes métastables amorphes. Cette dernière observation s'explique probablement par la nature polydente du solvant : l'obtention de ces systèmes est rendue possible si l'on a initialement des complexes labiles, avec le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à l'état haut-spin, et une constante de formation élevée. Le choix du solvant formant la sphère de coordination du fer permet de moduler ces paramètres.

## II. Recherche d'un système permettant l'obtention d'une suspension homogène

Suite aux observations précédentes, nous avons supposé que la gélification très rapide des échantillons dans l'eau menait à l'obtention d'un gel très cristallin, à la limite du précipité. A l'opposé, les systèmes dans les polyols purs forment des gels métastables entièrement amorphes, qui évoluent au cours du temps et des traitements thermiques. Ces systèmes ne constituaient donc pas une bonne base pour l'élaboration d'un composite intégrant des nanoparticules de silice. Nous avons alors décidé d'essayer de trouver un système intermédiaire correspondant à une fourchette étroite de conditions expérimentales permettant d'obtenir une suspension colloïdale stable et homogène, qui serait mieux structurée que les gels cinétiques obtenus. Le mûrissement du polymère de coordination ne serait pas perturbé par les conditions imposées par la gélification de l'échantillon, et pourrait alors mener à l'apparition d'une phase cristalline conférant les propriétés de transition voulue,



à la manière du système préparé dans l'eau précédemment décrit. Un autre avantage de ce type de suspension est la facilité de l'ajout de nanoparticules ainsi que leur répartition homogène ; la préparation d'un composite s'en trouvera alors d'autant facilitée.

Nous avons élargi le champ de recherche en établissant, au cours des stages de L3 de J. Camperi et E. Coquin, les diagrammes de phase de différents systèmes  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -triazole en milieu liquide, afin de comprendre l'influence des différentes variables sur les propriétés de transition de spin, ainsi que sur l'aspect macroscopique et microscopique des échantillons formés.

Les paramètres étudiés ont été :

- La nature des sels de fer et du ligand
- Leur concentration et la stœchiométrie utilisée
- La nature des solvants ou mélanges de solvants employés
- Les conditions expérimentales de préparation : température de préparation, cinétique de mélange

Deux sels de fer ont été étudiés, le sulfate de fer (II), sous forme heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$ ) et le bromure de fer (II) ( $\text{FeBr}_2$ ). Les ligands étudiés ont été le 4-amino-1,2,4-triazole et le 4-H-1,2,4-triazole.

Nous avons choisi d'explorer des solvants relativement polaires (propanol, glycérol, éthylène glycol, eau) afin d'obtenir une dissolution suffisante du sel de fer. Une petite quantité d'acide ascorbique a été ajoutée, afin de protéger le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de l'oxydation en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Un tableau résumant les différents essais et l'aspect des produits est donné en annexe.

Les premiers échantillons ont été préparés en dissolvant le sel de fer dans le solvant, puis en ajoutant le ligand sous forme solide. Nous avons alors remarqué que cet ajout sous forme solide n'était pas une bonne démarche expérimentale, car le contrôle de la concentration en ligand au cours de sa dissolution était difficile. Pour tous les autres échantillons préparés, nous avons donc préféré dissoudre séparément chacun des deux réactifs avant de mélanger les solutions. En raison de la nature relativement complexante de l'ion sulfate pour le fer, nous avons choisi d'ajouter la solution du sel de fer goutte à goutte à la

solution de ligand. Ceci entraîne un fort excès en ligand au cours de l'ajout, et facilite ainsi le remplacement du sulfate par les triazoles dans la sphère de coordination du fer.

Le système FeBr<sub>2</sub>-triazole-glycérol pur mène à des gels supramoléculaires assez stables et présentant une hystérésis lors de leur transition de spin. Dans un mélange 50/50 volumique eau/glycérol, le mélange de FeBr<sub>2</sub> et de d'aminotriazole pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,3 M de fer permet l'obtention d'une suspension rose. Pour une concentration 0,3M, la suspension finit par précipiter, ce qui confirme l'influence de l'eau comme solvant favorisant la cristallisation. L'utilisation de concentrations plus faibles conduit à la formation de solutions jaunes, indiquant que le fer s'oxyde plutôt que de former le polymère de coordination. Le sel de fer FeBr<sub>2</sub> permet donc la formation de gels à transition de spin, mais n'est pas adapté à la préparation de suspensions homogènes stables. L'ensemble des expériences suivantes s'est donc poursuivi avec le sel FeSO<sub>4</sub>.

L'influence du solvant sur le système FeSO<sub>4</sub>-aminotriazole a été étudiée pour un rapport  $\frac{[Fer]}{[Ligand]} = \frac{1}{3}$ . Un mélange 50/50 en fraction volumique eau/glycérol mène à l'obtention d'une suspension violette qui décante très rapidement ; la cinétique de décantation est ralentie lorsque la fraction volumique en eau est baissée de 50 % à 25%, confirmant une fois de plus la tendance de l'eau à favoriser la formation de suspensions instables. Ce système n'a pas permis d'obtenir de suspensions homogènes, quelle que soit la température de mélange. Des échantillons supplémentaires ont été préparés dans des conditions similaires, mais en utilisant du propanol ou des mélanges propanol/eau comme solvant. Tous les échantillons obtenus ont immédiatement précipité, confirmant une fois de plus le rôle crucial d'un polyol pour l'obtention du système voulu.

Il a été mentionné dans la littérature que l'obtention du composé Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> est fortement lié au rapport initial est d'une importance cruciale<sup>150</sup>. En effet, lorsque le rapport stœchiométrique  $\frac{[Fer]}{[Ligand]} = \frac{1}{3}$  est utilisé dans le mélange initial, il a été observé que le produit formé contient une proportion importante Fe(NH<sub>2</sub>-trz)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Expérimentalement, nous avons constaté que les systèmes préparés à partir d'un ratio  $\frac{[Fer]}{[Ligand]} = \frac{1}{3}$  présentaient rarement la couleur violette caractéristique des ions fer bas spin, ou moins marquée que pour un rapport  $\frac{[Fer]}{[Ligand]} = \frac{1}{6}$ . Nous avons donc choisi d'utiliser le rapport  $\frac{[Fer]}{[Ligand]} = \frac{1}{6}$  pour le reste des expériences.

Dans l'éthylène glycol pur, des gels violets sont obtenus à l'instar des systèmes dans le glycérol pour une concentration en fer de 0,2 M. Un mélange éthylène glycol/eau à 50/50 volumique pour des concentrations en fer de 0,2 M mène à un précipité violet, un mélange 75/25 à une suspension qui décante dans les heures qui suivent la synthèse tandis qu'un mélange 90/10 permet d'obtenir un sol qui paraît stable sur plusieurs jours, ce qui correspond au système désiré. La température à laquelle se fait le mélange a aussi une influence sur ce système : une température de 53 °C mène à la gélification immédiate de l'échantillon, tandis que des mélanges à 30 °C et 0 °C permettent l'obtention des sols. Le système obtenu présente alors le thermochromisme caractéristique de ces composés, et la transition présente une hystérésis.

## Conclusion

Tous ces travaux ont démontré l'importance du contrôle des conditions expérimentales sur les propriétés rhéologiques et de transition de spin des systèmes formés. La nature du sel de fer, du ligand, de la stœchiométrie des réactifs et toutes les autres conditions de synthèse ont un impact important sur les propriétés des systèmes. Un solvant comme le glycérol, visqueux et peu volatil, mène à l'obtention de métallogels supramoléculaires ne présentant pas de transition de spin réversible en raison de la formation d'un produit cinétique avec une coopérativité insuffisante entre les sites de fer. A l'opposé, des suspensions très concentrées en fer pouvant présenter un comportement rhéologique proche d'un gel et une transition de spin réversible peuvent être obtenues dans l'eau. Néanmoins, ces systèmes présentent une stabilité colloïdale incompatible avec la formation des nanocomposites telle que nous l'envisageons. L'eau, comme le propanol, semble donc favoriser la formation d'une phase cristalline thermodynamique pour alors que l'éthylène glycol favorise une phase amorphe cinétique, comme nous l'avons expliqué précédemment pour le système dans le glycérol. Le choix d'un milieu réactionnel intermédiaire consistant en un mélange de solvant éthylène glycol/eau à 90/10 v/v, semble être un bon compromis entre ces deux situations. Un sol homogène opaque est obtenu présentant, d'après son observation macroscopique, une transition de spin qualitativement réversible associée à une hystérésis. Ce sol constitue un point de départ particulièrement adéquat pour la préparation de nanocomposites intégrant des nanoparticules de silice fonctionnalisées, qui fait l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre 3 : Nanocomposites à nanoparticules fonctionnalisées sulfonate

## I. Exploration des conditions d'obtention d'un gel à transition de spin

Nous avons décrit dans la partie précédente les conditions de synthèse permettant d'obtenir une suspension colloïdale homogène à transition de spin :

- un mélange d'éthylène glycol et d'eau avec un rapport volumique de 9 :1
- la présence d'acide ascorbique dans l'échantillon afin de protéger le fer(II) de l'oxydation
- l'utilisation de sulfate de fer comme source de fer(II)
- l'aminotriazole comme ligand
- un rapport de concentration Fe/ligand de 1/6
- un ajout goutte à goutte de la solution de fer dans la solution de ligand
- une concentration en fer comprise entre 0,05 et 0,2M

Cette fenêtre de conditions expérimentales sera la base de la suite du travail de recherche, à savoir l'incorporation de nanoparticules de silice dans l'échantillon afin d'obtenir un gel conservant les propriétés de spin. Les expériences décrites précédemment ont montré que l'abaissement de la température de mélange des solutions de précurseurs avait tendance à favoriser la formation du produit thermodynamique. Le mélange des précurseurs pour la préparation de l'ensemble des échantillons de cette partie se fera donc dans un bain de glace.

La nature du mélange de solvant, la composition chimique du composé à transition de spin ne seront donc plus modifiées dans la suite des travaux. Le sulfate de fer est utilisé sous sa forme heptahydrate,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

### 1. Nanoparticules de silice : préparation, fonctionnalisation et caractérisation

Comme évoqué dans le chapitre 1, il était nécessaire d'avoir des interactions suffisantes entre les particules (les charges) et le polymère à transition de spin (la matrice)

pour obtenir un véritable système composite pour lequel l'intégration de nanoparticules permet de former un gel. Cependant, nous avons déjà montré que la transition de spin des composés est particulièrement sensible aux perturbations extérieures, en raison de la variation induite du champ de ligand ou de la modification de la coopérativité entre les sites fer. Afin de promouvoir l'interaction des particules avec le polymère, nous avons greffé à leur surface des fonctions  $\text{SO}_3\text{H}$ . Ce choix s'explique en premier lieu parce qu'il s'agit dans les conditions de pH considérées (environ 3,5 en raison de la présence d'acide ascorbique) d'un anion, l'ion sulfonate  $\text{RS}(=\text{O})_2-\text{O}^-$ , dont le pKa est généralement inférieur à 1. Ainsi, on souhaite favoriser l'existence d'interactions électrostatiques entre le fer(II) et la particule chargée négativement, et se servir du sulfonate comme contre anion pour le fer. Cette idée est encouragée par la similarité chimique entre le sulfonate et le contre anion présent dans le sel de fer employé, le sulfate. L'interaction entre cet anion et le fer sera ainsi favorisée. Enfin, le sulfonate est un contre anion qui est beaucoup utilisé pour l'élaboration d'édifices supramoléculaires, fonctionnalisés avec des chaînes alkyles, ou de composites (utilisant du Nafion) comme nous l'avons décrit dans le chapitre I.

Nous allons présenter le protocole expérimental de préparation et de fonctionnalisation par des groupements sulfonates des nanoparticules de silice employées, ainsi que la caractérisation des particules obtenues.

#### a) Préparation

La synthèse des nanoparticules de silice intégrées dans notre composite est celle décrite pour la première fois par Stöber<sup>151</sup>, donnant son nom à cette méthode. Le procédé se produit dans de l'éthanol aqueux, dans lequel est rajouté goutte à goutte le précurseur de silice. La réaction d'hydrolyse du procédé sol-gel est catalysée par de l'ammoniac, et le précurseur de silice est le TEOS.

En variant les proportions d'éthanol, d'eau, d'ammoniac et de TEOS, diverses tailles de silice variant d'environ 20 à 300 nm peuvent être obtenues. Dans le cas de nos composites, les proportions utilisées proviennent d'un article de la littérature<sup>152</sup> ayant décrit l'obtention de particules de 18, 60, 104 et 330 nm de diamètre en moyenne. Les particules utilisées pour l'élaboration des composites sont préparées en suivant le protocole permettant l'obtention de particules de 104 nm de diamètre d'après l'article, et les quantités de réactifs correspondantes sont données dans le tableau III.1.

| Taille des particules | Ethanol (mL) | H <sub>2</sub> O (mL) | TEOS (mL) | NH <sub>4</sub> OH (25% vol) (mL) |
|-----------------------|--------------|-----------------------|-----------|-----------------------------------|
| 104 nm                | 200          | 5,95                  | 7,56      | 9,70                              |

Tableau III.1 : volume des différents réactifs nécessaires à la préparation des nanoparticules

Le protocole expérimental consiste à mélanger l'eau, l'éthanol et l'ammoniac puis à ajouter goutte à goutte le TEOS sous forte agitation. L'agitation est maintenue 24 heures ; le mélange se trouble rapidement après la fin du goutte à goutte, indiquant l'apparition d'objets diffusants.

Les réactions correspondant à la préparation des nanoparticules sont schématisées sur la figure III.1. La formation de nanoparticules est due aux conditions basiques qui favorisent la réaction en milieu de chaîne des oligomères formés, donc la formation d'espèces discrètes fortement réticulées, tandis que des conditions de réaction acides favorisent les réactions aux extrémités des oligomères, donc la formation de molécules linéaires faiblement réticulées générant généralement des gels.

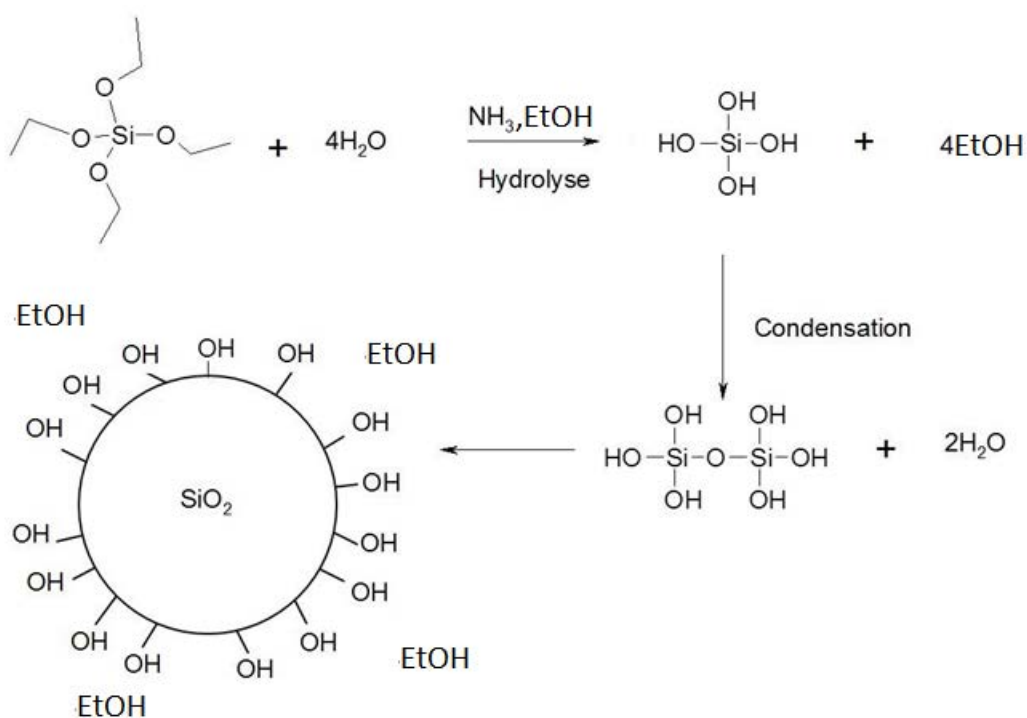


Figure III.1 : Schéma des réactions chimiques de la formation des nanoparticules de silice

Les particules sont ensuite récupérées en centrifugeant le mélange réactionnel. Les particules sont redispersées dans l'éthanol absolu puis centrifugées à nouveau. L'opération est répétée trois fois afin de bien rincer les particules. Elles sont séchées par évaporation sous vide et stockées sous forme de poudre sèche avant d'être caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS), par zetamétrie et par microscopie électronique à transmission (TEM).

Les premières caractérisations ont indiqué que les particules formées ont un diamètre d'environ 200 nm et non pas 104 nm ; cette différence peut provenir d'une altération des réactifs utilisés. Au cours de la thèse, de nombreuses synthèses de nanoparticules de silice ont été effectuées en raison des masses importantes de particules nécessaires à la préparation des composites. Au fur et à mesure des préparations, nous nous sommes aperçus que la taille des particules moyenne n'était pas toujours constante. Nous avons supposé que cela provenait d'une évolution d'un des réactifs, pouvant correspondre par exemple à une évaporation progressive et dilution de la solution d'ammoniac, ou d'une dégradation du TEOS. Le diamètre moyen des particules a été de 205 nm avec un écart type de 30 nm, ce qui reste dans une fenêtre de variation acceptable ; en effet, les propriétés des composites décrites dans la suite de ce chapitre étaient inchangées par ces variations de la taille des particules, ce qui nous a amenés à négliger ce facteur.

#### b) Fonctionnalisation

Les particules ainsi obtenues sont dites nues, c'est-à-dire sans autre fonction à leur surface que les silanols restant après formation de la particule. Ce sont ces sites qui réagiront avec un organosilane lors de la fonctionnalisation des particules.

La fonctionnalisation des nanoparticules par une fonction sulfonate s'effectue en deux étapes : une première étape de fonctionnalisation par un thiol en utilisant du mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTMS), puis en oxydant ces fonctions thiols en sulfonates<sup>153</sup>. Cette fonctionnalisation est résumée sur la figure III.2.

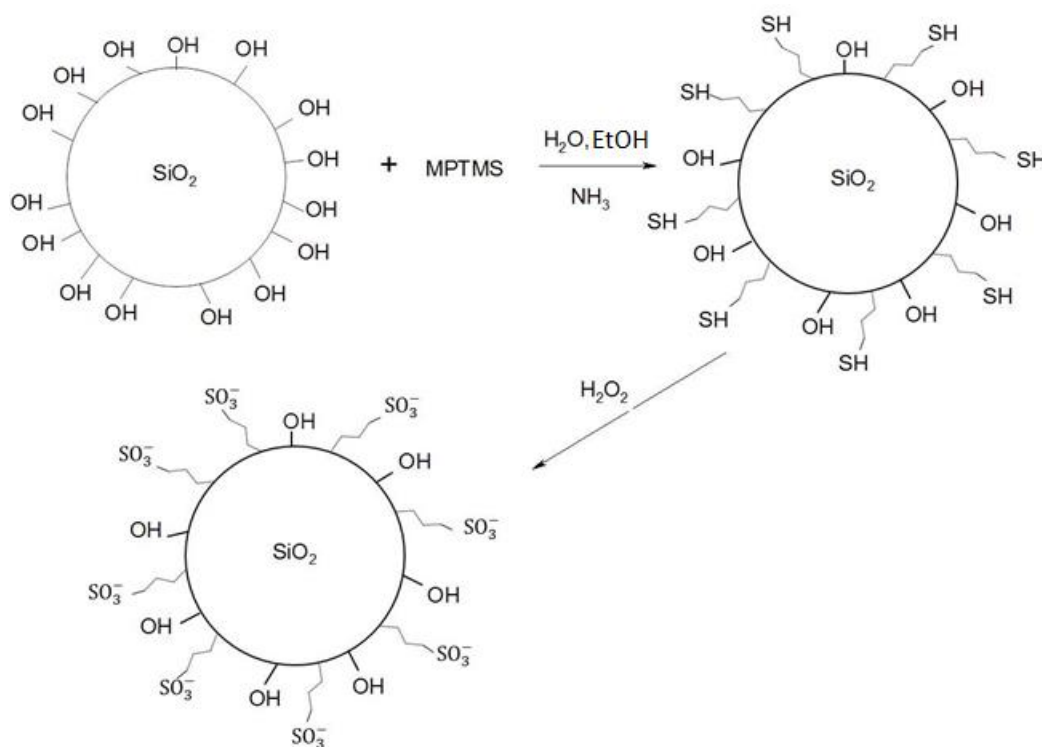


Figure III.2 : schéma des réactions chimiques de la fonctionnalisation des nanoparticules de silice

Le protocole employé pour la fonctionnalisation par des thiols consiste à disperser les particules sèches dans un mélange d'éthanol, d'une solution aqueuse d'ammoniac et de MPTMS. Le MPTMS étant en fort excès par rapport à la quantité de silice, ces quantités sont valables quelle que soit la taille des particules. Les quantités de réactifs sont listées dans le tableau III.2.

| Silice (g) | Ethanol (mL) | NH <sub>4</sub> OH (25% vol) (mL) | MPTMS (mL) |
|------------|--------------|-----------------------------------|------------|
| 1          | 100          | 2,3                               | 0,99       |

Tableau III.2 : quantités de réactifs nécessaires à la fonctionnalisation des nanoparticules par les fonctions thiols

Le mélange est laissé à agiter pendant 45 minutes, puis son volume est réduit de deux tiers en évaporant l'éthanol et l'ammoniac. Les particules dans le volume restant sont ensuite lavées par centrifugation. Elles sont ensuite séchées par évaporation sous vide.



Les particules sèches fonctionnalisées avec des thiols sont ensuite oxydées en les dispersant dans une solution de peroxyde d'hydrogène à 30% (typiquement 50 mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par gramme de silice) qui est laissée à agiter pendant 48 heures. Les particules sont ensuite lavées suivant la méthode précédemment décrite. Dans la littérature<sup>153</sup>, cette oxydation par le peroxyde d'hydrogène est suivie par une oxydation par de l'acide sulfurique concentré. Toutefois, une étude comparative entre les spectres XPS des particules fonctionnalisées par des groupements thiols et des mêmes particules après 48 heures passées dans le peroxyde d'hydrogène (fig. III.3) révèle que le pic correspondant au thiol présent sur le spectre des particules modifiées par le MPTMS disparaît complètement au profit du pic correspondant au sulfonate sur le spectre des particules oxydées. Cette étude nous a permis par la suite de limiter l'oxydation des particules par la réaction avec l'eau oxygénée.

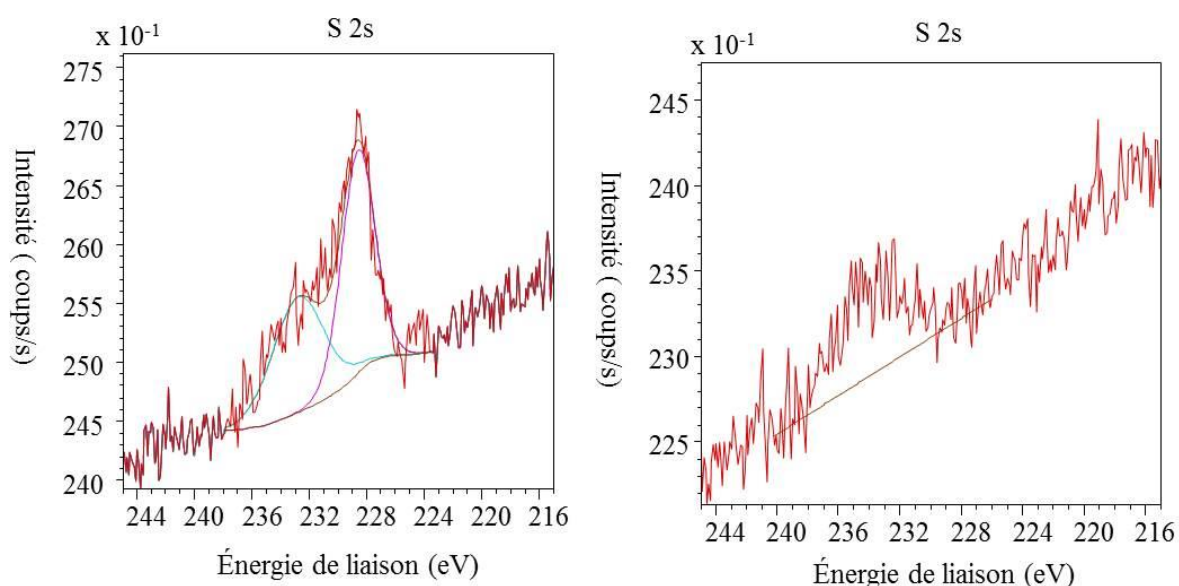


Fig. III.3 : spectre XPS de particules de silice. Seule la zone correspondant au seuil 2s du soufre est représentée ici. A gauche, le spectre des particules -SH révèle la présence d'un pic à 228 eV correspondant au thiol, et un autre pic à 232 eV indiquant une oxydation partielle du soufre. A droite, le spectre des mêmes particules après 48 heures dans le peroxyde d'hydrogène révèle la présence d'un pic unique à 234 eV qui correspond au sulfonate, indiquant que tout le soufre présent à la surface des particules est sous cette forme.

La détermination de la densité surfacique de sulfonate sur les nanoparticules de silice s'est effectuée en dosant chimiquement la quantité de thiol à la surface de l'intermédiaire réactionnel, puis en considérant que tous les thiols ont été oxydés en sulfonates comme

l'indique l'étude XPS. Le dosage des thiols est réalisé grâce au 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoïque) ou DTNB, ou réactif d'Ellman. Ce composé réagit avec les thiols pour donner du 2-nitro-5-thiobenzoate qui en solution aqueuse neutre ou basique se réionise pour donner son dianion (noté  $\text{NTB}^{2-}$ ). Cet anion a une couleur jaune intense, permettant de déterminer sa concentration en mesurant son absorbance à 432 nm grâce à la loi de Beer-Lambert<sup>154</sup>.

Le protocole expérimental employé pour cette détermination est inspiré de la littérature<sup>155</sup> mais a été ajusté en réponse aux problèmes de reproductibilité de la mesure. Deux solutions sont initialement préparées : une solution à 0,2 M de dihydrogénophosphate de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) et une solution à 0,2 M d'hydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Le mélange de ces deux solutions (462 mL de solution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 138 mL de solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et 100 mL d'eau) permet d'obtenir la solution A, qui est une solution de phosphate tamponné à  $\text{pH}=7,3$ . Une solution B d'EDTA à 10 mM est réalisée en dissolvant 372 mg d'EDTA dans 100 mL de solution A, et une solution C de DTNB à 6 mM est préparée en dissolvant 238 mg de DTNB dans 100 mL de solution A. Toutes les solutions sont conservées à 4°C.

Si l'ion  $\text{NTB}^{2-}$  est un indicateur coloré avec un fort contraste, il a cependant l'inconvénient de ne pas être stable et de se décomposer au cours du temps. Afin de s'assurer de la précision de la mesure de la quantité de thiols à la surface des particules, une mesure est effectuée en simultané sur des solutions de MPTMS, donc de concentration connue en thiols, ce qui permet d'obtenir une valeur « virtuelle » du coefficient d'extinction molaire de l'ion  $\text{NTB}^{2-}$  au moment de la mesure. Cette valeur est obtenue par régression linéaire ; un exemple de cette mesure est fourni en annexe. Le protocole détaillé de l'ensemble de la caractérisation est le suivant : plusieurs flacons sont remplis d'un mélange de 8 mL de solution A, d'un mL de solution B et d'un mL de solution C. Plusieurs masses de silice à caractériser, inférieures à 50 mg, sont pesées puis dispersées chacune dans un flacon du mélange de solution. Simultanément, plusieurs quantités d'une solution de MPTMS sont elles aussi chacune introduite dans un flacon du même mélange de solution. Après 45 minutes d'agitation, les dispersions de particule sont filtrées par un filtre à seringue. Les absorbances des filtrats, ainsi que des solutions témoins de MPTMS, sont déterminées par spectroscopie d'absorption UV-visible. L'absorbance des solutions de MTPMS permet de remonter à la valeur du coefficient d'extinction molaire virtuel au moment de la mesure de  $\text{NTB}^{2-}$ . On peut alors connaître la concentration en thiols, donc en sulfonates, à la surface de nos particules ; la mesure sur

plusieurs masses de particules permet de s'assurer que l'on suit bien la loi de Beer-Lambert et que la mesure est significative. La quantité moyenne de sulfonate par milligramme de nanoparticules de silice pour des nanoparticules de 200 nm de diamètre est de  $3,5 \cdot 10^{-8}$  mol/mg, avec un écart type de  $4 \cdot 10^{-9}$ . La quantité greffée est suffisamment constante pour assurer la reproductibilité des résultats. Les lots de particules pour lesquels la densité de greffage diffère trop par rapport à la moyenne ne sont pas utilisés pour la préparation des composites.

Comme évoqué précédemment, les nanoparticules de silice peuvent être observées au microscope électronique à transmission ; ceci permet de connaître précisément leur taille et de vérifier aussi que leur diamètre et leur morphologie ne sont pas modifiés par la fonctionnalisation, comme visible sur les images TEM de la figure III.4.

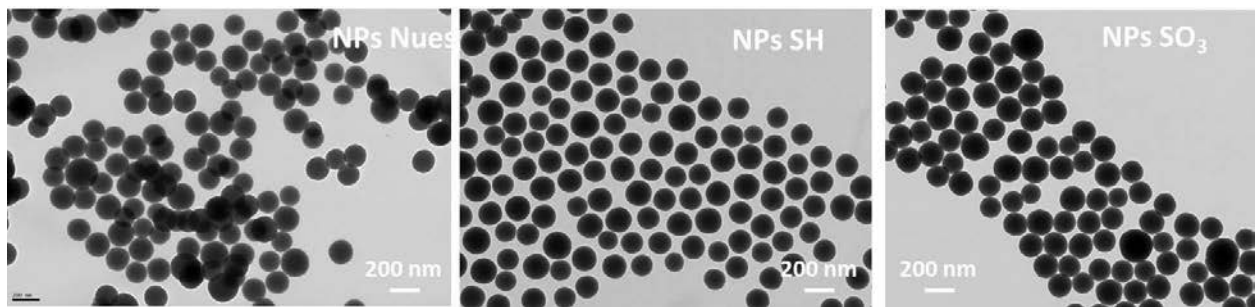


Figure III.4 : images TEM de suspensions de nanoparticules ; de gauche à droite : nanoparticules nues, nanoparticules fonctionnalisées par des thiols, nanoparticules fonctionnalisées par des sulfonates.

La DLS peut être utilisée en conjonction avec l'observation au TEM afin de connaître de façon rapide le diamètre des particules. Cependant, cette technique mesure le diamètre hydrodynamique des particules dont la valeur est supérieure ou égale au diamètre physique obtenu par microscopie. Cette tendance peut être vérifiée par l'expérience et quantifiée en menant une étude statistique sur des images TEM afin de corriger cette erreur. Une comparaison de tailles mesurées en DLS et au TEM est présentée dans le tableau III.3. En raison de la grande rapidité et simplicité de son utilisation, la technique de DLS sera utilisée systématiquement sur tous les lots de particules préparés. Il est important de s'assurer que la taille des particules soit suffisamment constante afin de s'assurer de la reproductibilité du comportement des échantillons composites.

|                               | NP nues     | NP-SH       | NP-SO <sub>3</sub> |
|-------------------------------|-------------|-------------|--------------------|
| Diamètre moyen mesuré par TEM | 175 ± 22 nm | 175 ± 25 nm | 175 ± 24 nm        |
| Diamètre moyen mesuré par DLS | 195 ± 31 nm | 200 ± 30 nm | 205 ± 15 nm        |

Tableau III.3 : comparaison des diamètres moyens mesurés par TEM et par DLS

La zetamétrie permet de vérifier si les particules ont bien été fonctionnalisées. Cette technique, dont le principe est présenté en annexe, permet de quantifier le potentiel de surface d'objets. Elle ne peut pas donner avec certitude la nature chimique de la fonctionnalisation de surface, mais comparée au pKa des fonctions associées, peut apporter de précieuses informations. Une étude zetamétrie typique est présentée sur la figure III.5, pour des particules de silices nues, à pH = 3 et pH = 7. Les potentiels zêta de ces particules et de particules fonctionnalisées par des sulfonates sont résumés dans le tableau III.4. La surface des nanoparticules de silice a un point isoélectrique compris entre 1,7 et 3,5<sup>156</sup>, ce qui explique la valeur négative du potentiel zêta mesurée pour ces particules aux pH étudiés. Cette charge négative des particules nues à pH neutre est à l'origine de la stabilité des suspensions aqueuses de ce type de particules, par répulsion électrostatique. L'augmentation de l'acidité de la suspension est à l'origine de la protonation des silanols, entraînant ainsi une neutralisation progressive de la surface des particules lorsque le pH diminue. La charge négative constante des particules fonctionnalisées sulfonate à des pH acides provient de la plus grande acidité de l'acide sulfonique ainsi qu'évoqué au début de ce chapitre.

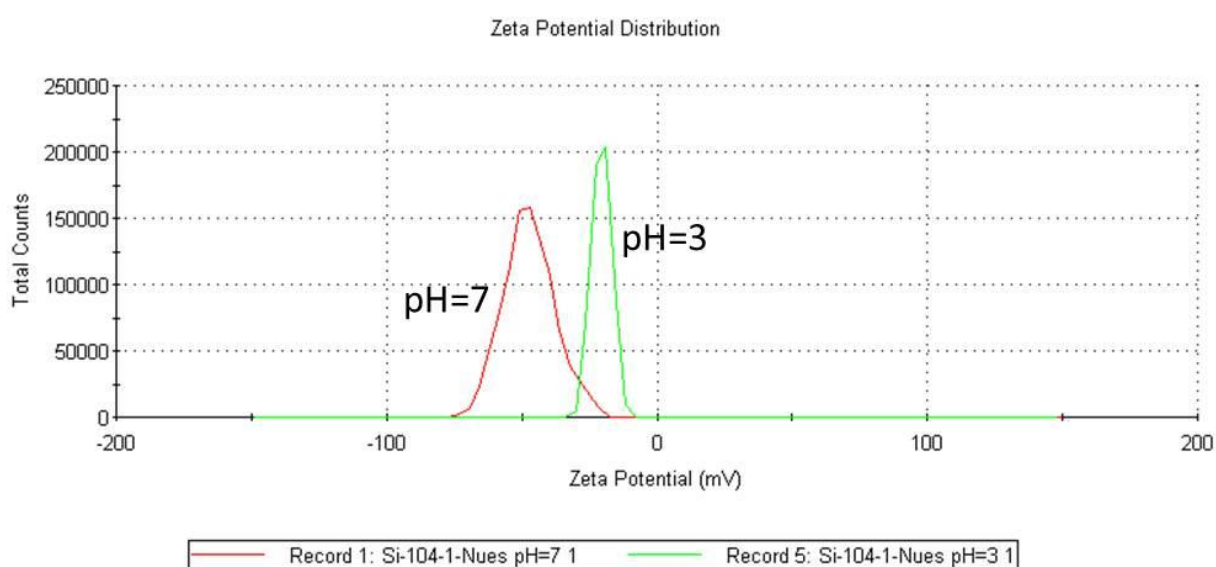


Figure III.5 : distribution des potentiels zêta de particules nues à différents pH

|                    | pH=3   | pH=7   |
|--------------------|--------|--------|
| NP-OH              | -20 mV | -47 mV |
| NP-SO <sub>3</sub> | -47 mV | -47 mV |

Tableau III.4 : potentiels zêtas à différents pH de nanoparticules nues et fonctionnalisées par des sulfonates

## 2. Préparation des composites et protocole expérimental

Après avoir établi un protocole de préparation et caractérisé les particules fonctionnalisées sulfonate, nous les avons associées au polymère à transition de spin afin de pouvoir former le composite.

Nous avons tout d'abord cherché à élaborer un protocole de préparation des composites robuste et reproductible, afin de s'assurer d'obtenir des résultats les plus homogènes possibles et de mieux cerner l'impact des différents paramètres impliqués. Les deux principaux protocoles étudiés sont les suivants :

- Un protocole « two-steps » ou « ex situ », pour lequel le polymère est préparé initialement, puis est ajouté aux nanoparticules ;
- Un protocole « one-step » ou « in situ » pour lequel les solutions d'aminotriazole et de fer sont mélangées directement en présence des nanoparticules.

L'expérience ayant montré que la quantité d'acide ascorbique avait une influence importante sur la cinétique d'évolution des échantillons, nous avons cherché à contrôler de façon précise la quantité introduite dans chaque échantillon. Pour cela, nous avons préparé au préalable une solution aqueuse d'acide ascorbique à 200 mg par mL qui est stockée dans des eppendorf de 0,5 mL qui sont placés au congélateur. Ainsi, avant chaque synthèse, le volume nécessaire de solution est sorti et décongelé avant d'être utilisé en quantité contrôlée pour la préparation de l'échantillon. Le mélange de solvants utilisé dans les protocoles est défini de la façon suivante : on mélange 9 fractions volumiques d'éthylène glycol avec une fraction volumique de la solution d'acide ascorbique préparée au préalable et décongelée. Ainsi, un mL de mélange de solvant contient 20 mg d'acide ascorbique. Chaque protocole a été optimisé de nombreuses fois au cours des travaux afin d'améliorer la reproductibilité des

résultats en fonction des difficultés rencontrées. Nous présenterons ici les versions finales de chaque protocole, résumées sur la figure III.6.

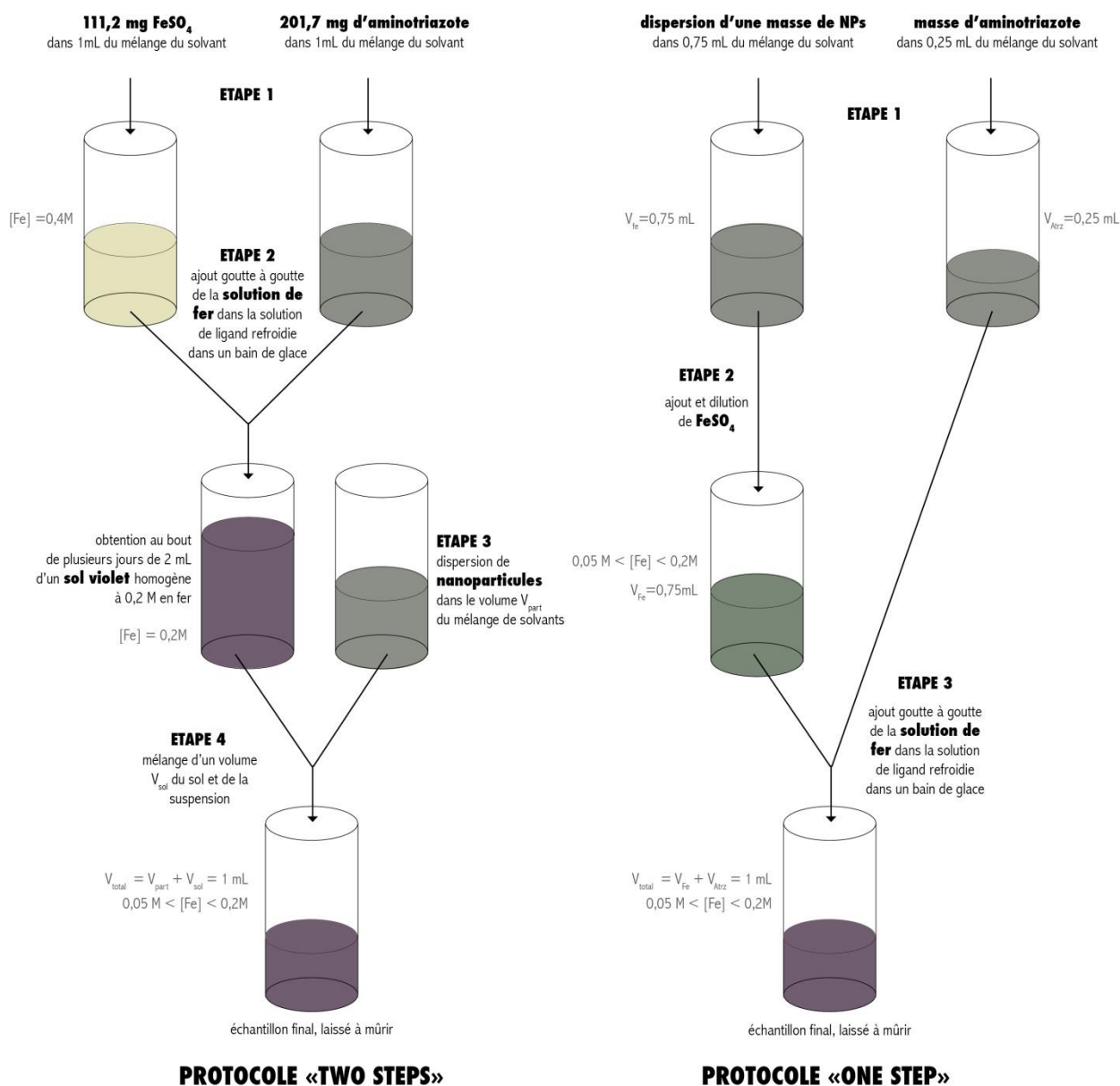


Figure III.6 : représentation schématique des manipulations suivies pour chacun des deux protocoles

a) Protocole ex situ (« two steps »)

- Etape 1 : 112,2 mg de sulfate de fer heptahydrate sont dissous dans 1 mL du mélange de solvant à 53°C sous agitation magnétique, tandis que simultanément 201,7 mg d'aminotriazole sont dissous dans 1 mL du mélange de solvant à température ambiante sous agitation magnétique.
- Etape 2 : une fois la dissolution terminée et qu'aucun grain de solide n'est plus visible, la solution d'aminotriazole est placée dans un bain de glace sous forte agitation et la solution de fer y est ajoutée au goutte à goutte. Il s'agit du protocole de préparation d'un sol à 0,2M en fer tel qu'il a pu être décrit à la fin du chapitre II. L'échantillon, qui a l'aspect d'une solution opaque et visqueuse est ensuite laissé à 4°C pendant 10 jours. Il prend au cours de son mûrissement une couleur violette et est considéré mature lorsqu'il n'évolue plus à l'œil nu.
- Etape 3 : une masse contrôlée de nanoparticules de silice est dispersée dans un volume du mélange de solvant grâce à 45 minutes de sonication dans un bain à ultrasons.
- Etape 4 : un volume du sol à 0,2 M en fer est prélevé et ajouté à la suspension de silice. Les volumes de sol prélevés et de suspension de nanoparticules sont choisis de telle sorte que l'échantillon final ait la concentration en fer désirée et un volume de 1 mL. L'échantillon est vortexé afin d'être homogénéisé et laissé à vieillir.

b) Protocole in situ (« one step »)

Les volumes utilisés dans le protocole présenté ci-après correspondent à la préparation d'un échantillon d'un mL.

- Etape 1 : une masse de nanoparticules est pesée dans un pilulier, dans lequel est ajouté 0,675 mL d'éthylène glycol et 0,075 mL de la solution d'acide ascorbique. Les particules sont dispersées dans le mélange de solvant en soniquant 45 minutes dans un bain à ultrasons en agitant régulièrement. Simultanément, une masse d'aminotriazole est dissoute dans 0,225 mL d'éthylène glycol et 0,025 mL de la solution d'acide ascorbique sous agitation magnétique.

- Etape 2 : Une fois les particules dispersées, une masse de sulfate de fer est ajoutée à la suspension et dissoute en plongeant le pilulier dans un bain à 53°C pendant 30 minutes sous forte agitation magnétique.
- Etape 3 : après que le fer ait été dissout, la solution d'aminotriazole est placée dans un bain d'eau glacée et est maintenue sous forte agitation ; puis la suspension de nanoparticules et de fer est ajoutée goutte à goutte à la solution. Une fois le mélange effectué, l'échantillon est laissé à vieillir à température ambiante.

Toutes les quantités non explicitées dans ces protocoles, c'est-à-dire les masses de particules, de fer et d'aminotriazole ainsi les volumes associés, ont fait l'objet d'une étude systématique qui est décrite dans la partie suivante.

### **3. Modulation des quantités de nanoparticules de silice, de fer et d'aminotriazole**

Grâce à la titration utilisant le réactif d'Ellman décrite dans la partie précédente, il est possible de connaître la quantité de sulfonate greffés par gramme de silice. Ainsi, on sait précisément la quantité de sulfonates introduite dans l'échantillon, et en jouant sur la concentration de fer introduite dans l'échantillon, on peut préparer des composites avec différents ratio  $\frac{\text{SO}_3^-}{\text{Fe}^{2+}}$ . La densité de greffage de sulfonate pouvant légèrement varier pour chaque nouveau lot de nanoparticules préparé, la masse de particules employée est recalculée à chaque lot pour correspondre au rapport désiré. Le principal avantage du protocole « two-steps » est qu'il permet d'élaborer des composites possédant des rapports  $\frac{\text{SO}_3^-}{\text{Fe}^{2+}}$  élevés. En effet, lors des expérimentations explicitées dans le chapitre 2, nous avons vu qu'une concentration en fer inférieure à 0,1 M lors de la synthèse ne permettait pas d'obtenir un échantillon coloré, donc contenant le complexe dans son état bas-spin. Une concentration minimum est donc nécessaire pour synthétiser un échantillon stabilisant la forme bas spin. En revanche, la dilution d'un sol concentré n'entraîne pas la déstabilisation de cet état ; on peut donc obtenir un échantillon rose avec une concentration plus faible en fer. L'obtention d'un ratio  $\frac{\text{SO}_3^-}{\text{Fe}^{2+}}$  élevé ne nécessitera donc pas la dispersion d'une masse de silice trop importante.

- a) Utilisation du protocole « two-steps »



Les masses de particules (quantité moyenne utilisée par rapport à l'ensemble des lots employés) et les volumes de sol prélevés pour le premier protocole sont résumés dans le tableau III.5.

| Masse de nanoparticules (mg) | Concentration en sulfonate (mol/L) | Rapport $\text{SO}_3^- : \text{Fe}$ | Volume de sol prélevé et concentration en fer |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 572                          | 0,02                               | 2 : 1                               | 0,05 mL                                       |
| 286                          | 0,01                               | 1 : 1                               |   |
| 191                          | 0,0066                             | 2 : 3                               |   |
| 572                          | 0,02                               | 1 : 1                               | 0,1 mL  |
| 286                          | 0,01                               | 1 : 2                               |   |
| 191                          | 0,0066                             | 1 : 3                               |   |
| 114                          | 0,004                              | 1 : 5                               |   |
| 57                           | 0,002                              | 1 : 10                              | 0,02 mol/L                                    |

Tableau III.5 : récapitulatif des quantités de sol prélevées, des masses de nanoparticules pesées et des rapports  $\text{SO}_3^- : \text{Fe}$  correspondants

Tous les composites conservent la coloration rose caractéristique de l'état bas-spin. Les échantillons à 0,01 M restent tous liquides. En revanche, l'échantillon 1 : 1 à 0,02 M est devenu très visqueux et accroche sur les parois après le mélange au vortex ; il ne coule plus sous son propre poids et est assimilable à un gel (voir figure III.7). Les échantillons 1 : 2 et 1 : 3 sont eux aussi devenus des gels tandis que le 1 : 5 et le 1 : 10 restent liquides. Ces observations sont résumées dans le tableau III.6. On a la preuve que l'ajout de nanoparticules de silice à des rapports  $\text{SO}_3 : \text{Fe} > 1 : 5$  conduit à la gélification du système si la concentration en fer est d'au moins 0,02 M.

| Concentration en fer | Ratio $\text{SO}_3^- : \text{Fe}$ | Aspect de l'échantillon |
|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| <b>0,01 M</b>        | 2 : 1                             | Liquide                 |
|                      | 1 : 1                             | Liquide                 |
|                      | 2 : 3                             | Liquide                 |
| <b>0,02 M</b>        | 1 : 1                             | Gel                     |
|                      | 1 : 2                             | Gel                     |
|                      | 1 : 3                             | Gel                     |
|                      | 1 : 5                             | Liquide                 |

|  |        |         |
|--|--------|---------|
|  | 1 : 10 | Liquide |
|--|--------|---------|

Tableau III.6 : récapitulatif de l'aspect des échantillons préparés suivant le protocole « two-steps » à différents rapports  $\text{SO}_3^-$  : Fe et différentes concentrations en fer

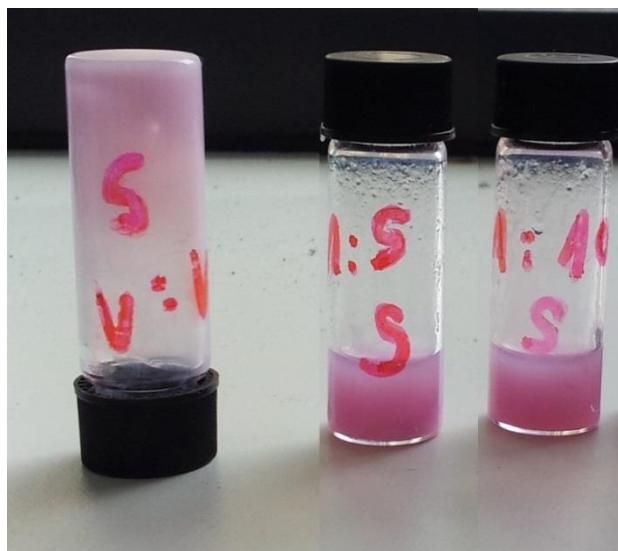


Figure III.7 : aspect des échantillons dont la concentration en fer est de 0,1 mol/L et dont les rapports  $\text{SO}_3^-$  : Fe valent 1 : 1 , 1 : 5 et 1 : 10. La coloration rose pâle des échantillons provient de la faible quantité de fer

a) Utilisation du protocole « one-step »

En raison de la plus grande reproductibilité des résultats obtenus, de la plus grande facilité de mise en œuvre et de sa cohérence avec le projet (l'imprégnation au préalable des nanoparticules par les ions fer(II) semble plus propice à la croissance de chaînes de polymères liées à la particule), le protocole « one-step » est celui qui a été utilisé pour le reste des expériences qui concerneront des échantillons plus concentrés en polymère de coordination. Les résultats du protocole « two-steps » variaient en effet fortement d'un lot d'échantillons à un autre, probablement en raison des difficultés d'homogénéisation d'une suspension concentrée de particules à un sol déjà formé. Ce protocole a cependant permis de montrer qu'une très faible concentration en polymère (0,01 M) en présence des nanoparticules suffisait à entraîner une très forte augmentation de la viscosité de l'échantillon, assimilable à une gélification.

Les concentrations en composé à transition de spin et en particules ont été balayées afin d'obtenir un système répondant à nos attentes : un gel rose à température ambiante, et présentant un thermochromisme réversible. Les masses de nanoparticules, de sulfate de fer et d'aminotriazole correspondant aux différentes conditions balayées sont résumées dans le tableau III.7, avec les rapports  $\frac{SO_3^-}{Fe^{2+}}$  associés.

|                            |                             |                              | 35                   | 70                  | 140               | masse de nanoparticules (mg)       |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|------------------------------------|
|                            |                             |                              | $1,25 \cdot 10^{-3}$ | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | concentration en sulfonate (mol/l) |
| 25,2                       | 13,9                        | 0,05                         | 1 : 40               | 1 : 20              | 1 : 10            |                                    |
| 50,4                       | 27,8                        | 0,1                          | 1 : 80               | 1 : 40              | 1 : 20            |                                    |
| 100,8                      | 55,6                        | 0,2                          | 1 : 160              | 1 : 80              | 1 : 40            |                                    |
| masse d'aminotriazole (mg) | masse de sulfate de fer(mg) | concentration en fer (mol/l) |                      |                     |                   |                                    |

Tableau III.7 : quantités de silice, d'aminotriazole et de fer utilisées pour l'élaboration des différents échantillons en suivant le protocole « one-step » et rapports  $SO_3^- : Fe$  associés

Dans les heures qui suivent leur synthèse, les échantillons présentent l'aspect visible sur la partie haute de la fig. III.8 : tous les systèmes sont des sols homogènes blancs, sauf les plus concentrés en fer (à 0,2M) qui sont déjà rosés. Au bout de 10 jours, ils présentent l'aspect visible sur la partie basse de la figure III.8 : seul l'échantillon à 0,1 M avec un ratio  $\frac{SO_3^-}{Fe^{2+}}$  de 1 : 20 a gélifié. La gélification de l'échantillon est évaluée en renversant le pilulier : si l'échantillon reste au fond du récipient sans couler, il est considéré comme un gel. L'échantillon à 0,1 M avec un ratio de 1 : 80 est en réalité un sol très visqueux, et coule le long des parois du pilulier dans les secondes qui suivent la prise de la photographie. Les systèmes à 0,2 M sont violets mais ne gélifient jamais, tandis que les échantillons à 0,05 M peuvent gélifier mais ne se colorent jamais.

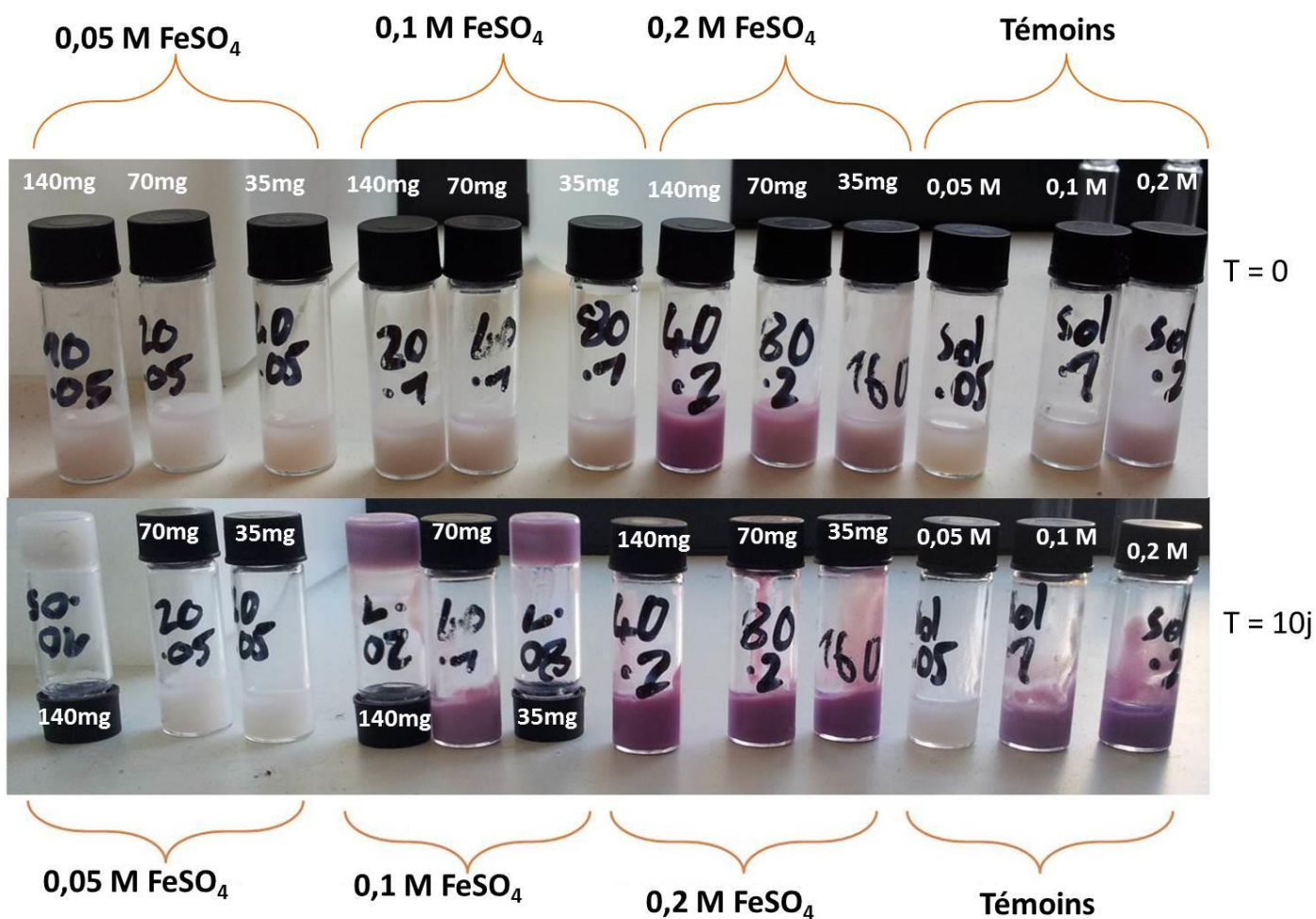


Figure III.8 : Aspect des échantillons préparés suivant le protocole « one-step » en utilisant les quantités tableau III.7 quelques heures et 10 jours après leur synthèse

Un suivi cinétique plus précis est effectué sur les échantillons qui présentent des changements d'état, c'est-à-dire les systèmes  $0,05 \text{ M}$  et  $0,1 \text{ M}$ . Cela a aussi permis de s'assurer de la reproductibilité des comportements observés. Leur évolution temporelle est représentée sur la figure III.9.

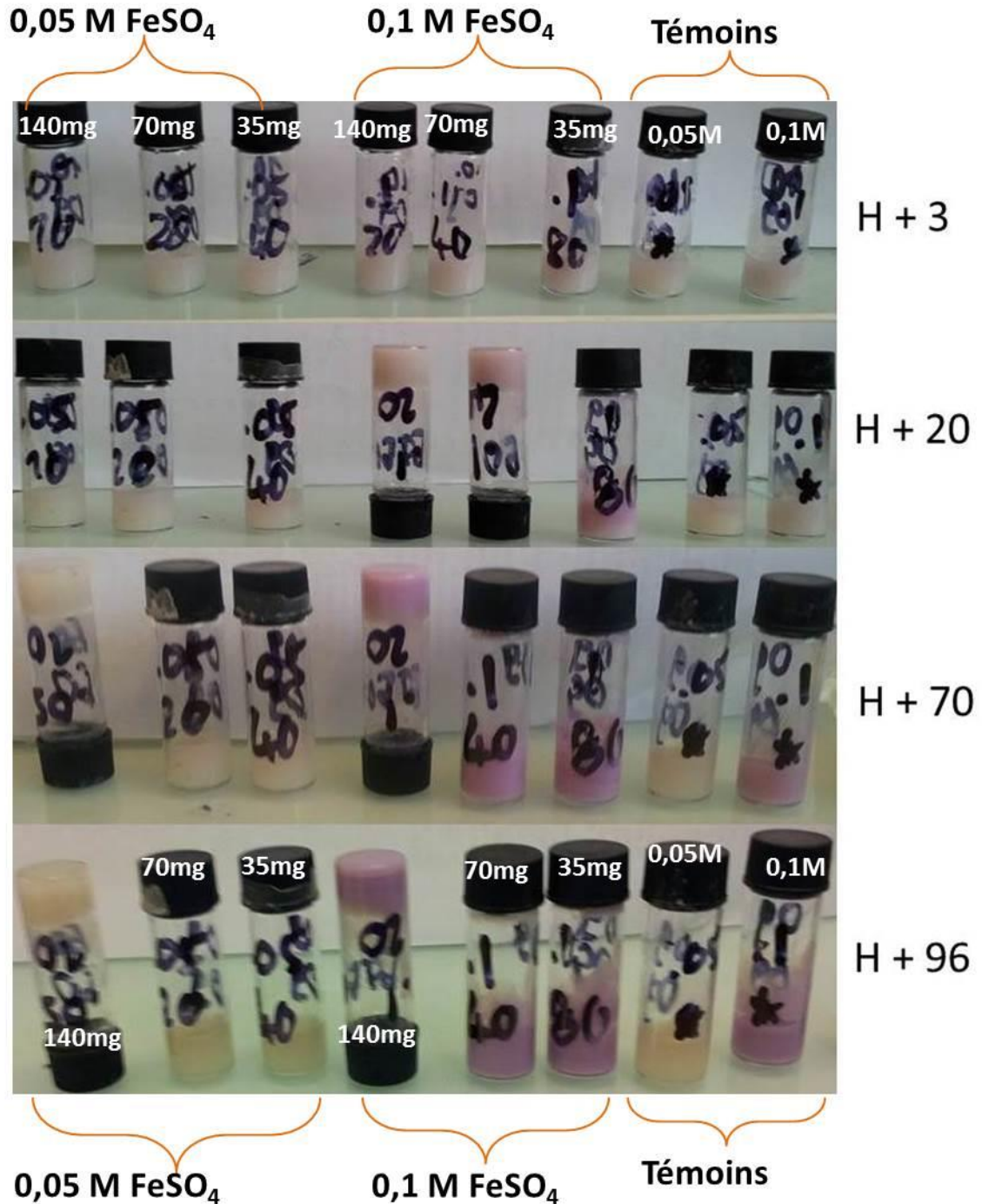


Figure III.9 : aspect des systèmes à 0,05M et 0,1M au cours des jours qui suivent leur synthèse

Les comportements premièrement observés sont reproduits : les échantillons à 0,1M se colorent mais seul l'échantillon contenant 140 mg de silice, avec un rapport  $\frac{SO_3^-}{Fe^{2+}}$  de 1 : 20 (qui sera nommé dans le reste de cette thèse G<sub>120</sub>) gélifie. Les échantillons à 0,05 M, quel que

soit le temps de mûrissement, restent blancs ; l'échantillon avec 140 mg de silice (nommé 0,05 10) gélifie, et semble « à l'œil nu » plus résistant que l'échantillon G<sub>120</sub>.

Un gel rose a donc été obtenu ; de plus, il présente le thermochromisme caractéristique d'un échantillon à transition de spin lorsqu'il est chauffé à plus de 60 °C, comme visible sur la figure III.10. La transition montante est visible à partir de 50 °C, tandis que la transition descendante se fait vers 20 °C. Son aspect opaque, à opposer aux gels transparents à transition de spin décrits dans l'introduction du chapitre II, implique qu'il contient des objets diffusants ; il s'agit des nanoparticules de silice, mais la comparaison avec le système témoin sans particules qui est lui-même opaque implique qu'il peut s'agir aussi du polymère qui forme des particules de taille importante. Cette observation peut laisser supposer qu'on a une meilleure organisation du polymère et éventuellement la présence de cristaux, ce qui comme il l'a été évoqué plus tôt, est un atout pour l'obtention d'une véritable transition de spin réversible en raison de la coopérativité plus importante entre les chaînes de polymère. Ce système semble donc à première vue répondre à nos exigences, et constituera le système étudié dans le reste de nos travaux sur l'élaboration d'un gel hybride à transition de spin.

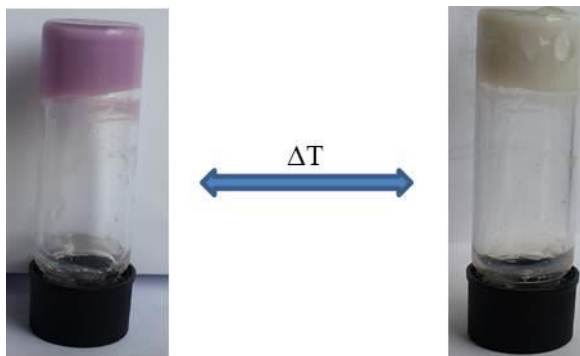


Figure III.10 : démonstration du thermochromisme caractéristique d'un changement d'état de spin d'un échantillon G<sub>120</sub> âgé de 10 jours.

## II. Caractérisation complète du système G<sub>120</sub>

Nous allons présenter dans cette partie l'étude du système G<sub>120</sub>. Nous allons tout d'abord caractériser sa transition de spin afin de vérifier qu'elle est complète et réversible, et ses propriétés de gel. Nous étudierons ensuite en détail l'évolution de ses propriétés et de son aspect macro et microscopique afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la construction de ce système. Enfin, ses caractéristiques seront comparées à celles d'autres



systèmes (intégrant des nanoparticules portant d'autres groupes fonctionnels, le système de composition 0,05-10, le système sans particules, le système séché...) afin d'obtenir des informations supplémentaires et ainsi valider les hypothèses proposées.

## 1. Caractérisation de la transition de spin

Nous avons montré que le système  $G_{120}$  présente le thermochromisme caractéristique des polymères fer triazole, avec une transition vers l'état haut spin pour une température supérieure à  $70^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons chauffés redeviennent blancs au fur et à mesure de leur refroidissement. Un premier moyen d'obtenir le profil de transition de spin du système est donc de suivre l'évolution de l'absorbance de l'échantillon en fonction de la température, en raison du thermochromisme caractéristique de cette transition. Cette évolution sera suivie grâce à un spectromètre UV-Visible-Proche infrarouge. L'épaisseur de la cuve en quartz dans laquelle l'échantillon est placé doit être choisie pour obtenir une absorbance dans une bonne plage de valeurs afin d'avoir des résultats significatifs. D'après la loi de Beer Lambert, on a :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

Où  $l$  est l'épaisseur de la cuve en cm,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire du composé absorbant et  $C$  sa concentration. Pour notre échantillon, on a une concentration de 0,1 M, et le coefficient d'absorption des complexes de fer-triazole à l'état bas spin est en général d'environ  $30 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Sachant que l'on désire obtenir une absorbance de l'ordre de 0,5, on obtient une largeur de cuve de l'ordre de 0,1 cm. Pour préparer la mesure, l'échantillon est tout d'abord préparé en suivant le protocole expérimental décrit précédemment ; ensuite, juste après le mélange du fer et du ligand, la suspension blanche visqueuse est injectée à l'aide d'une seringue dans une cuve en quartz d'un millimètre d'épaisseur. L'échantillon est ensuite laissé vieillir une dizaine de jours, puis on obtient son spectre à différentes températures grâce à des cellules Pelletier. La figure III.11 présente ainsi le spectre d'absorption d'un échantillon  $G_{120}$  après 10 jours de mûrissement à  $20^{\circ}\text{C}$ , à  $70^{\circ}\text{C}$  après avoir attendu 10 minutes à cette température puis après son retour à  $20^{\circ}\text{C}$ , là encore après 10 minutes d'attente. La variation de température entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $70^{\circ}\text{C}$  s'est effectuée sans contrôle précis de sa vitesse.

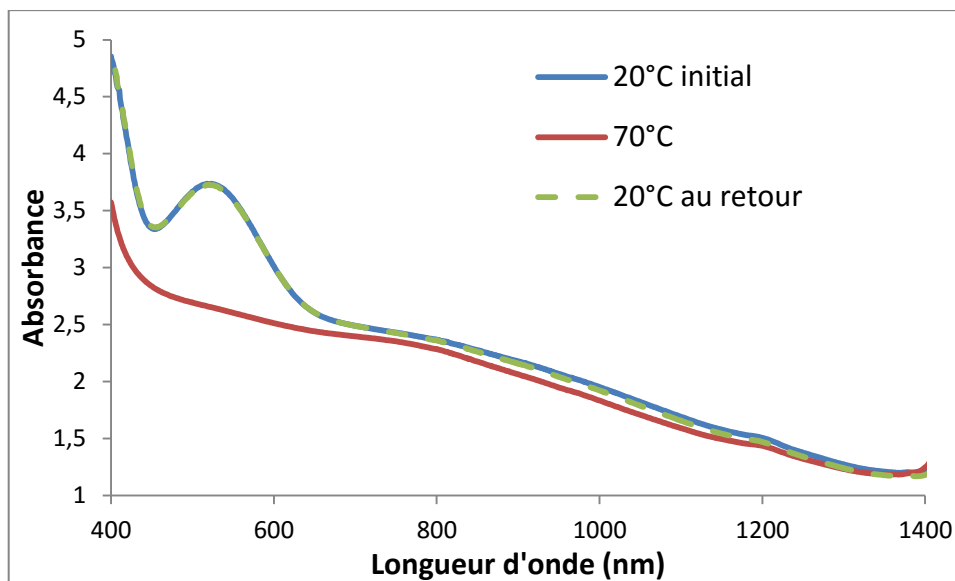


Figure III.11 : spectres visible-NIR d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours à  $20^{\circ}\text{C}$ , à  $70^{\circ}\text{C}$  puis de nouveau à  $20^{\circ}\text{C}$  après refroidissement.

On note que lorsqu'il est dans l'état bas spin, l'échantillon présente une bande d'absorption intense avec un maximum à 532 nm, responsable de sa coloration violette. Cette bande correspond à la transition d-d  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ , tel que nous l'avons expliqué dans le chapitre I. A  $80^{\circ}\text{C}$ , cette bande disparaît et l'échantillon devient incolore. En effet, la transition  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  caractéristique de l'état haut spin se fait à une énergie plus basse, entraînant un décalage du maximum d'absorbance vers 800 nm. Cette bande est difficile à analyser en raison de sa faible intensité ( $\epsilon \approx 5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et de la forte diffusion de l'échantillon qui rend l'élimination du fond continu difficile. Ce fond continu a plusieurs origines qui rendent sa modélisation d'autant plus complexe : la suspension de nanoparticules en est responsable d'une partie, et le polymère lui-même diffuse comme l'opacité des systèmes sans nanoparticules de silice le prouve. La position de cette bande d'absorbance est compatible avec une valeur de champ de ligand correspondant à une espèce pouvant changer de spin, ce qui est un point positif par rapport au gel obtenu dans le glycérol décrit dans le chapitre II.

On note aussi que le spectre de l'échantillon refroidi est parfaitement superposable à l'échantillon initial, ce qui indique la réversibilité de la transition de l'échantillon considéré : la totalité des sites haut spin rebasculent à l'état bas spin en refroidissant. De plus, le fond continu reste identique, ce qui indique que l'on n'a pas de réorganisation structurale de l'échantillon au cours de son changement d'état de spin.



Afin de mieux suivre l'évolution de l'absorbance au fur et à mesure de la transition, un balayage en température par pas de 10°C a été effectué avec acquisition de la zone de 400nm à 700 nm du spectre. La montée en température s'effectue en environ une minute, la température est maintenue deux minutes puis le spectre est enregistré en 30 secondes. La vitesse de balayage en température correspond donc environ à 3°C/minute. Une partie des spectres obtenus est représentée sur la figure III.13 :

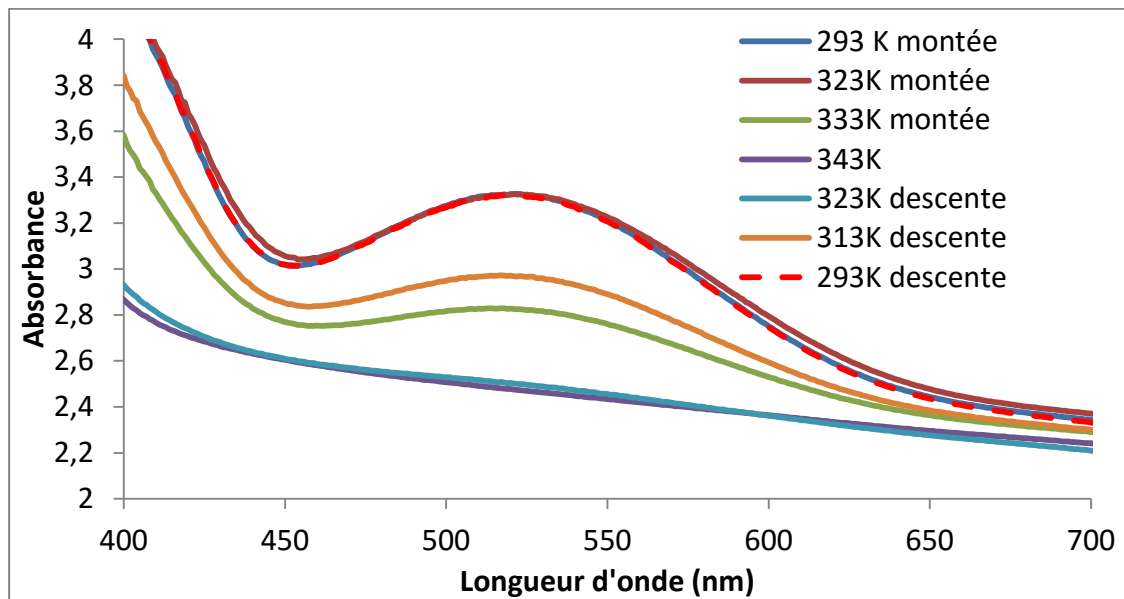


Figure III.13 : évolution de l'absorbance d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours au cours d'un balayage en température à 3K/minute.

On constate que, si les spectres obtenus à 20°C sont bien superposés, on n'a en revanche pas les mêmes profils d'évolution de l'absorbance de l'échantillon au cours de la montée et de la descente en température. Après soustraction du fond continu sur cette zone du spectre, il est possible de modéliser approximativement la bande d'absorbance par une gaussienne dont on peut alors connaître la valeur maximale, à 532 nm. Le fond continu est approximé par le spectre d'une suspension de nanoparticules, permettant d'obtenir une bande approximativement gaussienne. L'absorbance au pied du pic est posée à 0, et le pic modélisé par une gaussienne à l'aide du logiciel Dmfit, et le maximum de cette gaussienne est noté. Si l'on trace alors l'évolution de la valeur de ce maximum en fonction de la température au cours de la montée puis de la descente, on obtient alors la figure III.14. L'incertitude sur la mesure de ces absorbance est relativement importante en raison de l'élimination du fond continu, et peut être estimée à 0,05 environ.

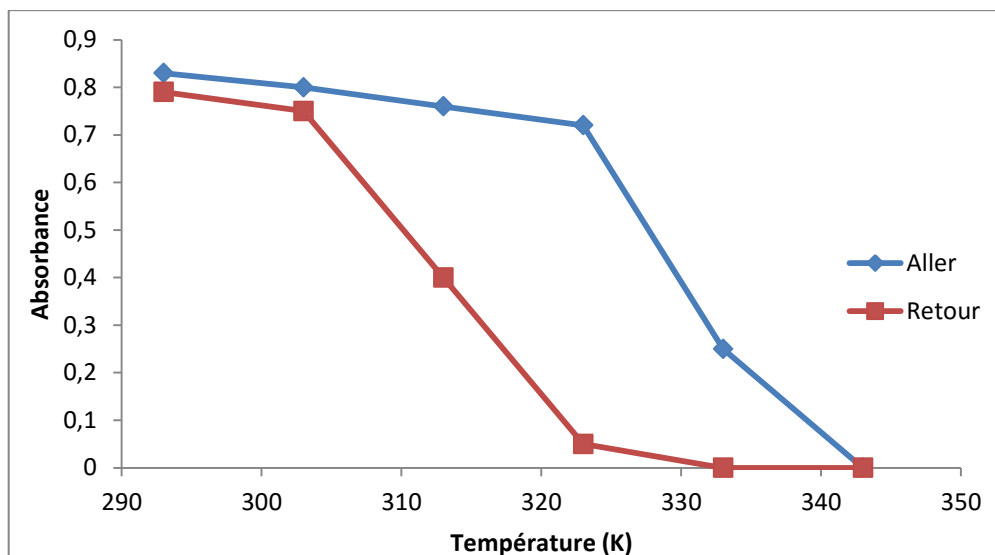


Figure III.14 : tracé du maximum d'absorbance à 532nm d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours en fonction de la température au cours d'un cyclage en température à 3K/minute.

On constate tout d'abord que la valeur d'absorbance est assez élevée à 293 K, indiquant la présence d'une grande quantité de sites de fer sous forme bas spin. De plus, il y a présence d'une hystérésis lors de l'évolution de l'absorbance, que l'on peut assimiler à l'évolution de la quantité de fer à l'état bas spin. Enfin, la transition apparaît relativement abrupte, malgré la faible résolution en température du tracé, intrinsèque à la technique de mesure. Ces deux dernières observations indiquent l'existence de coopérativité entre les atomes de fer.

L'existence de cette coopérativité peut être vérifiée par DSC : si des pics apparaissent sur les tracés au cours de la montée et de la redescente en température, cela signifie que la transition est du premier ordre, ce qui correspond à un profil de transition abrupt<sup>157</sup>, donc à une coopérativité conséquente. Pour l'analyse par DSC, deux cycles comprenant une montée en température jusqu'à 80°C (353 K) et une redescente jusqu'à -10°C (263 K) à une vitesse de balayage de 5 K/minute sont effectués. L'étude nécessite deux cycles afin d'effacer l'historique thermique de l'échantillon ; ainsi, seul le deuxième cycle est considéré pour la caractérisation de la transition de spin. Le deuxième cycle de l'étude DSC d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours, c'est-à-dire après le même temps de vieillissement que l'échantillon caractérisé précédemment par spectroscopie UV-visible, est représenté sur la figure III.15. On constate la présence d'un pic caractéristique d'une transition endothermique à environ 330 K pour la montée et d'un pic caractéristique d'une transition exothermique à environ 315 K pour

la redescente en température. On a donc présence d'une transition de premier ordre, ainsi que d'une hystérésis ; on a confirmé l'existence d'une coopérativité importante dans notre système. Les températures de transition, enthalpies de transition par gramme de composé et par mol de composé sont rapportées dans le tableau III.7. On peut évaluer approximativement la quantité de composé à transition de spin par gramme d'échantillon en considérant que la synthèse a été complète : on prépare pour un échantillon d'un mL  $10^{-4}$  mol du composé  $\text{Fe}(\text{Atrz})_3 \text{SO}_4$  de masse molaire de  $404 \text{ g.mol}^{-1}$ , soit 40,4 mg. Un échantillon composite a une masse complète de 1,32 g ; on obtient alors un pourcentage massique de composé à transition de spin dans l'échantillon composite d'environ 3%. Les enthalpies molaires mesurées sont assez élevées et sont caractéristiques à un système coopératif<sup>157</sup>, avec des interactions entre les sites de fer intra et interchaînes ; elles restent toutefois plus faibles que celles du composé  $\text{Fe}[(\text{Htrz})_2\text{trz}](\text{BF}_4)$  qui est de  $28 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <sup>17</sup> ; Les composés  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3](\text{NO}_3)_2$ <sup>19</sup> et  $[\text{Fe}(\text{tba})_3](\text{p-tol})_2$ <sup>157</sup> par exemple, présentant des hystérésis de 33 K et 12 K respectivement, ont des enthalpies de transition valant respectivement  $23 \text{ kJ/mol}$  et  $14,6 \text{ kJ/mol}$ . Ces valeurs issues de la littérature sont cohérentes avec celles de notre système.

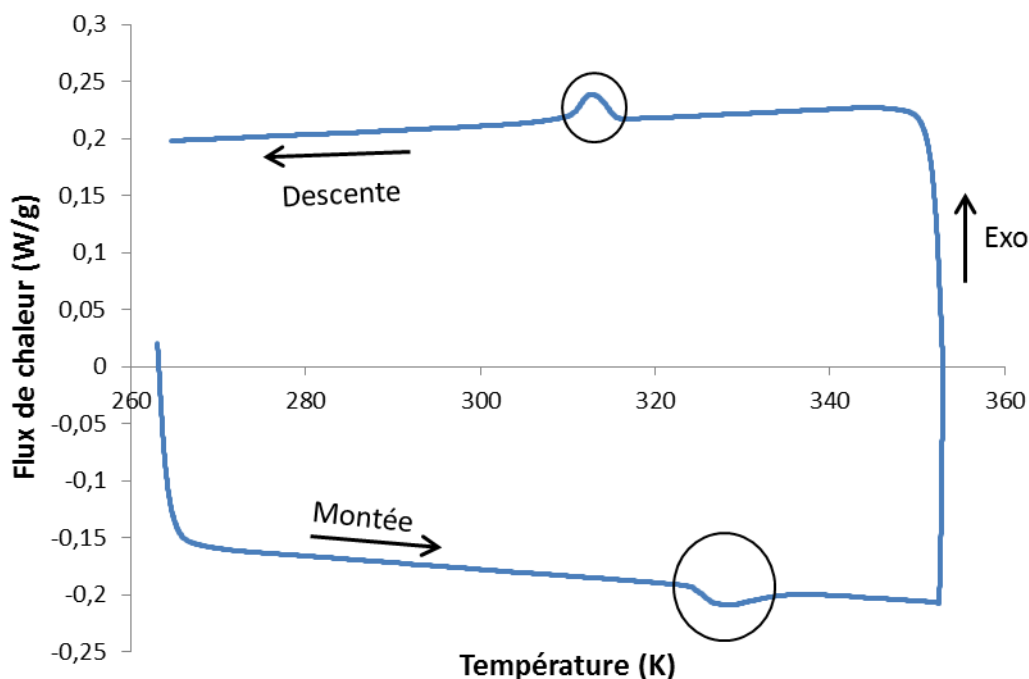


Figure III.15 : profil du deuxième cycle de DSC effectué à 5K/minute d'un échantillon  $\text{G}_{120}$  âgé de 10 jours

|  | Transition montante | Transition descendante |
|--|---------------------|------------------------|
| Température de transition  | 328 K               | 315 K                  |
| Enthalpie de transition par gramme de composé à transition de spin | 31 J/g              | 29,4 J/g               |
| Enthalpie de transition par mol de composé à transition de spin    | 12,5 kJ/mol         | 11,9 kJ/mol            |

Tableau III.7 : récapitulatif des températures et enthalpie ramenées à la quantité de polymère de coordination de transition obtenues par la caractérisation de la figure III.15

Une meilleure définition de l'hystérésis peut être obtenue en suivant l'évolution de l'aimantation de l'échantillon en fonction de la température en le plaçant dans un magnétomètre. Les données obtenues ont été corrigées afin d'y soustraire la contribution diamagnétique provenant du capillaire dans lequel est placé l'échantillon, du solvant et de l'échantillon en général. Ainsi, seule la contribution paramagnétique (liée aux atomes possédant des électrons non appariés, c'est-à-dire les atomes de fer à l'état haut-spin) est prise en compte pour les données suivantes. Le détail de ce traitement est donné en annexe.

Sur la figure III.16 est représentée l'évolution de la quantité  $\chi_m T$ , la susceptibilité magnétique molaire (par mole de fer) multipliée par la température au cours du deuxième cycle de température. Cette caractérisation permet de vérifier avec précision les températures de transition, correspondant aux températures à mi-hauteur de l'hystérésis : 330 K pour la transition montante et 316 K pour la transition descendante. La largeur d'hystérésis, plus faible que ce qui est décrit dans la littérature pour ce système sous forme solide (27 K)<sup>150</sup>, reste conséquente et confirme l'existence d'une coopérativité multi-échelles.

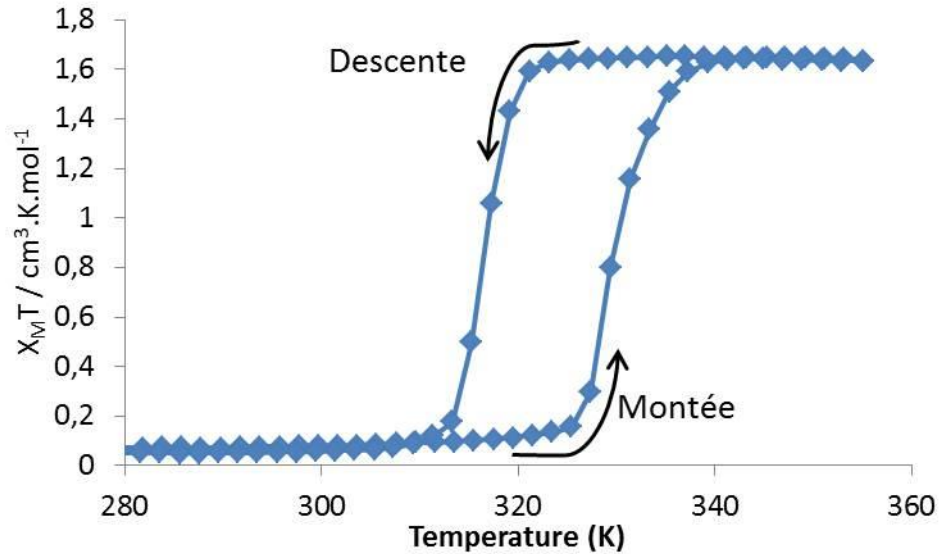


Figure III.16 : suivi de l'évolution de  $\chi_m T$  au cours du deuxième cyclage en température à 5K/minute d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de dix jours

## 2. Propriétés rhéologiques du système $G_{120}$

Après avoir caractérisé la transition de spin, nous avons voulu étudier les propriétés rhéologiques de l'échantillon. Si le test du tube renversé est considéré dans la littérature comme suffisant pour évaluer la nature sol ou gel d'un échantillon, il ne permet pas d'obtenir d'informations précises sur son comportement rhéologique. Nous avons donc caractérisé l'échantillon à l'aide d'un rhéomètre, en utilisant une géométrie plan-plan adaptée au caractère gel de l'échantillon. L'échantillon est coulé dans la cellule de mesure juste après sa préparation, alors qu'il se présente sous la forme d'une suspension blanche homogène et visqueuse. L'échantillon est ensuite laissé à vieillir 10 jours avant d'être caractérisé.

Un premier balayage en déformation, à fréquence constante, est présenté sur la figure III.17. On constate la présence d'un plateau à faible déformation (inférieures à 0,004%) sur lequel les valeurs de  $G'$ , le module de stockage, et de  $G''$ , le module de perte, sont constantes. De plus, la valeur de  $G'$  (environ 10 kPa) est supérieure d'un ordre de grandeur à la valeur de  $G''$  (environ 1 kPa), confirmant ainsi que l'échantillon  $G_{120}$  est un gel à faible déformation.

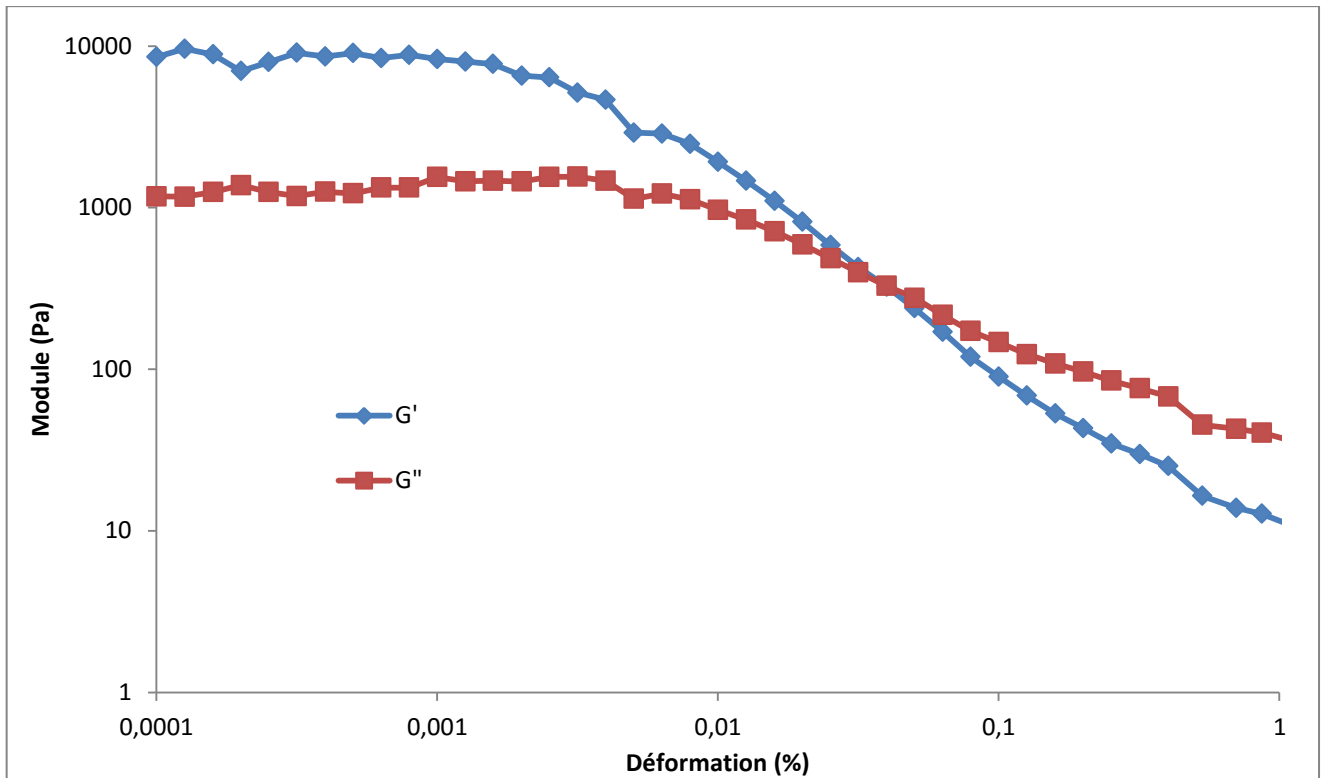


Figure III.17 : évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la déformation à fréquence constante (1 Hz) d'un échantillon  $G_{120}$  âgé d'une dizaine de jours

Un balayage en fréquence est aussi effectué pour obtenir plus d'informations sur le comportement de l'échantillon à haute fréquence ; la déformation est constante, et fixée à 0,001% ce qui correspond à une valeur sur le plateau mis en évidence par le balayage en déformation précédent. Ce balayage est présenté sur la figure III.18. On note qu'à haute fréquence, la valeur du module  $G'$  s'effondre alors que celle de  $G''$  augmente. Ce comportement rhéofluidifiant peut être caractéristique de la présence d'objets anisotropes dans l'échantillon. Cette hypothèse sera confirmée par les observations microscopiques présentées dans la partie suivante.

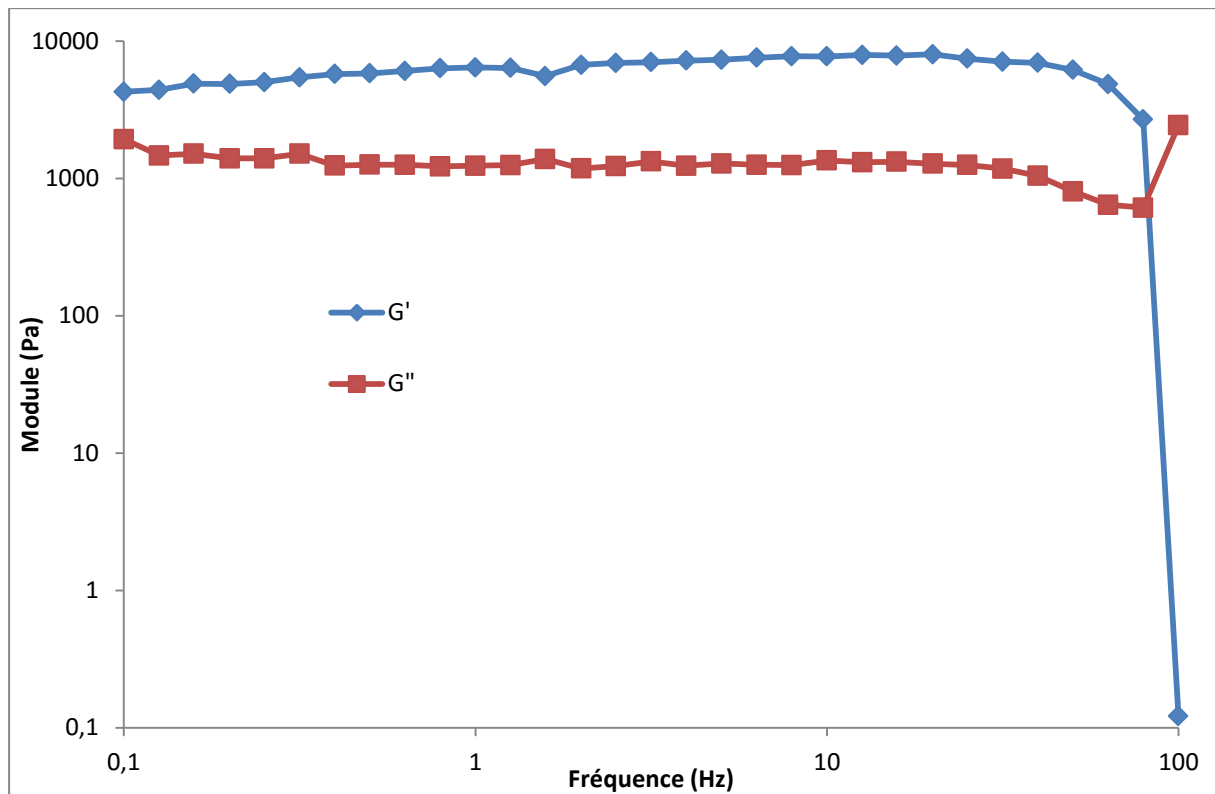


Figure III.18 : évolution des modules de stockage et de perte en fonction de la fréquence à déformation constante (0,001 %) d'un échantillon  $G_{120}$  âgé d'une dizaine de jours

Le système  $G_{120}$  est donc bien un gel, présentant une transition de spin complète et réversible avec un caractère abrupt et une hystérésis de 12 K. Ceci implique l'existence d'une forte coopérativité entre les atomes de fer, avec des interactions à la fois entre les atomes d'une même chaîne mais aussi entre les chaînes. D'après ce que nous avons supposé dans le chapitre II, cela provient d'une organisation assez intime des chaînes de polymères, pouvant indiquer la présence de cristaux dans l'échantillon. Cependant, on a vu dans les différents exemples donnés dans la littérature qu'un échantillon qui cristalliserait entièrement précipiterait, ce qui est incompatible avec l'homogénéité de la suspension obtenue à la fin du chapitre II, mais surtout avec le caractère gel du composite  $G_{120}$ . Nous avons donc cherché à mieux connaître la structure et l'organisation du système, à la fois par de multiples techniques de microscopie, mais aussi grâce à des techniques de diffraction des rayons X (DRX). La compréhension de l'origine des propriétés du système sera aidée par un suivi cinétique de son évolution, par sa comparaison avec le système sans particule, ou avec d'autres systèmes intégrant par exemple des particules différemment fonctionnalisées, ou ayant mûri dans des conditions différentes.

### III. Compréhension des mécanismes du système : étude cinétique, comparaison avec le système témoin, autres systèmes

#### 1. Caractérisation structurale et compréhension de l'origine des propriétés rhéologiques et de transition de spin du composite

La question de la cristallinité du système  $G_{120}$  est cruciale pour la compréhension de l'origine de la coopérativité de la transition de spin constatée grâce à l'étude par magnétométrie et DSC. Une première observation au microscope optique du système  $G_{120}$  âgé de 10 jours, visible sur la partie gauche de la figure III.19, permet de mettre en évidence des objets de taille micrométrique, et l'observation sous lumière polarisée de la même zone de l'échantillon (partie droite de la figure III.19) montre qu'ils sont biréfringents, laissant penser qu'il s'agit de cristaux ; le fond continu présente aussi une brillance par rapport aux zones sans composé (indiquées par les flèches sur la figure), pouvant indiquer la présence de cristallites plus petites répandues uniformément.

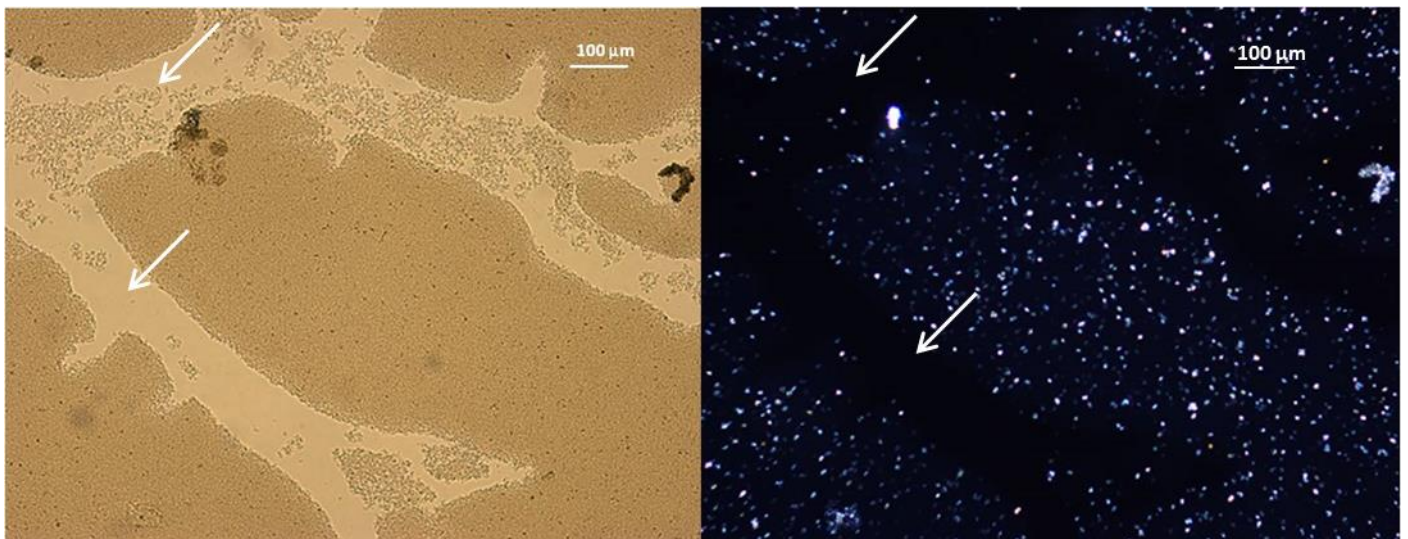


Figure III.19 : images de microscopie optique d'un système  $G_{120}$  âgé de dix jours : à gauche, sous lumière naturelle ; à droite, sous lumière polarisée

Le meilleur moyen d'évaluer la présence d'une phase cristalline dans un échantillon est d'utiliser la diffraction par rayons X (DRX) dont le principe est présenté en annexe. Nous avons donc passé un échantillon  $G_{120}$  en DRX afin de constater la présence éventuelle de pics de diffraction caractéristiques d'une phase cristalline. L'échantillon a été coulé juste après sa synthèse sur un monocristal de silicium, qui ne possède aucune signature aux rayons X, en



opposition aux plots en polycarbonate qui présentent une phase amorphe entraînant la présence d'un large pic sur le diffractogramme. Après 10 jours de mûrissement, le diffractogramme est enregistré et présente l'allure visible sur la figure III.20. On note la présence de pics, attestant ainsi qu'une phase cristalline est présente dans l'échantillon considéré. Deux larges pics à  $20^\circ$  et  $40^\circ$ , mal résolues, correspondent à une signature amorphe. Malheureusement, il n'est pas possible de conclure sur la présence d'une phase amorphe du polymère, puisque le diffractogramme d'une suspension de silice de même concentration que le composite dans le même mélange de solvant et avec les mêmes paramètres d'acquisition présente les mêmes bosses d'amorphe. Le meilleur moyen de conclure sur la présence d'une phase amorphe est de comparer le diffractogramme du composite à celui du système témoin sans particules, présenté lui aussi sur la figure III.20. On note tout d'abord que le système sans particule possède lui aussi les pics caractéristiques de la même phase cristalline que dans le système composite, ce qui indique que cette dernière est conservée avec l'ajout de nanoparticules de silice. On note aussi la présence des deux bandes larges, confirmant la présence d'une phase amorphe dans l'échantillon témoin ; on peut raisonnablement supposer que cette phase amorphe est aussi présente dans l'échantillon composite.

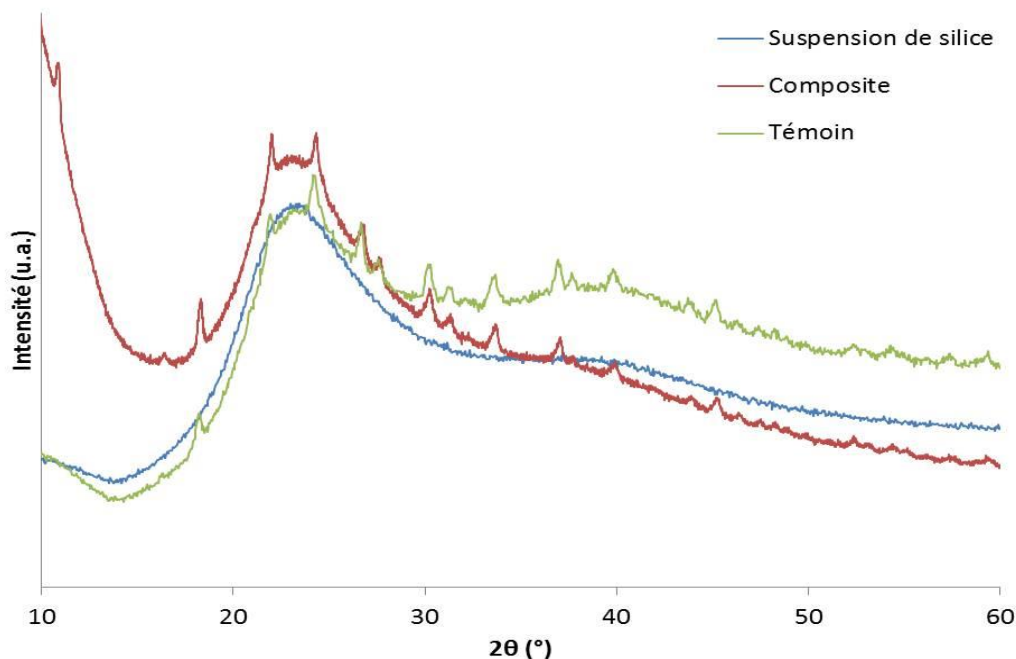


Figure III.20 : comparaison des diffractogrammes d'un échantillon  $G_{120}$  d'un système témoin tous deux âgés de 10 jours et que d'une suspension de nanoparticules de silice

Cette première caractérisation du système mature  $G_{120}$  et de sa comparaison avec le système témoin permet de faire plusieurs suppositions :

- Le caractère abrupt de la transition et la présence d'une hystérésis, nécessitant de fortes interactions entre les atomes de fer, provient de la présence d'une phase cristalline dans l'échantillon
- Une phase amorphe, mise en évidence grâce à l'étude par DRX de l'échantillon témoin, est à l'origine de son caractère gel, en formant un réseau réticulé par les nanoparticules de silice

Une étude supplémentaire par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS, pour Wide Angle X-Ray Scattering) résolus sur deux dimensions, dont le principe est présenté en annexe, montre la présence d'anneaux de diffraction aux mêmes angles que ce que l'on a observé aux rayons X (figure III.21), indiquant ainsi que les cristaux sont orientés de manière isotrope : si l'on avait une orientation préférentielle dans l'échantillon, donc une anisotropie de l'orientation des cristallites, on observerait alors des arcs de cercle<sup>158</sup>.

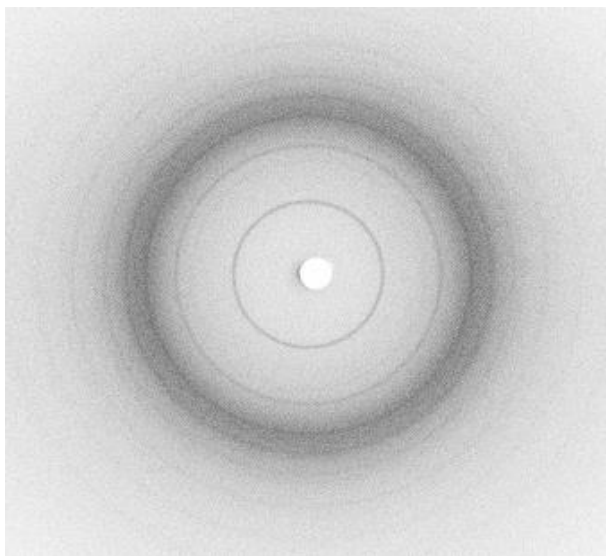


Figure III.21 : images d'un diffractogramme obtenu par WAXS résolu en deux dimensions d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours

Nous avons vu lors de la description des systèmes élaborés au laboratoire avant les travaux effectués au cours de cette thèse que la transition montante d'un système supramoléculaire pouvait provenir d'une déstabilisation de l'état de spin, par exemple dû à une transition de phase. Ce type de transition peut être observée lors d'une étude DSC sous la

forme de pics, comme dans notre cas. Il est en général caractérisé par une mauvaise réversibilité de la transition lors du refroidissement, ce qui ne semble pas être le cas de notre système ; cependant, il est nécessaire de s'assurer que le phénomène observé est bien une transition de spin. On peut alors suivre l'évolution du diffractogramme de l'échantillon en fonction de la température. En effet, comme nous l'avons déjà décrit, une transition de spin s'accompagne d'une modification des longueurs des liaisons Fe-N, entraînant une déformation de la maille cristalline et un décalage des pics associés. De plus, lors d'un phénomène réellement coopératif, la formation de la phase haut-spin se fait par un allongement brutal des liaisons, ce qui se traduit sur le diffractogramme par la diminution de l'intensité des pics caractéristiques d'une phase au profit de l'intensité des pics de l'autre phase, et non pas par un étalement progressif des pics. Nous avons donc décidé de suivre l'aspect des diffractogrammes des échantillons en fonction de la température ; ils ont pour cela été placés sur des plots de silicium bas bruits avant d'être mis dans une enceinte thermostatée. Le diffractogramme complet du composite au cours d'un cycle de 25 à 75°C est présenté sur la figure III.22 ; précédemment, un cyclage avait été effectué afin d'éliminer tout historique thermique.

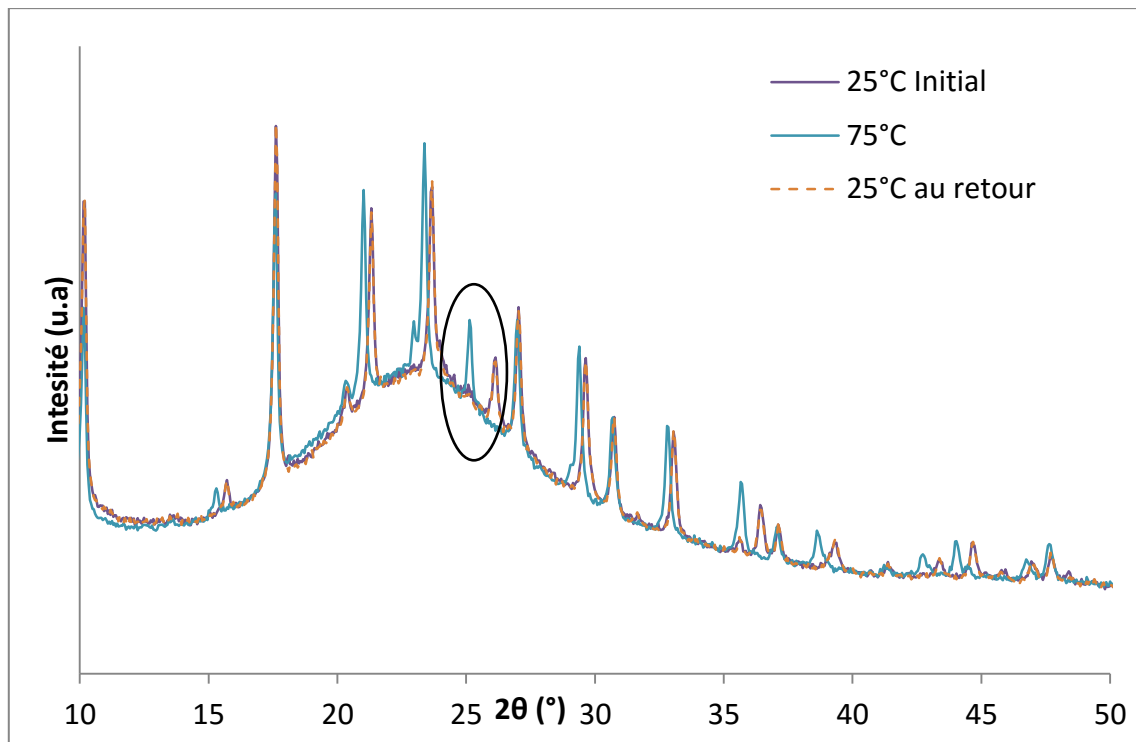


Figure III.22 : comparaison des diffractogrammes d'un échantillon  $G_{120}$  acquis à 20°C, à 70°C puis de nouveau à 20°C après refroidissement. La région des diffractogrammes sur lesquels s'est focalisée la suite de l'étude est entourée en noir.

On constate qu'à 80°C, on a effectivement la présence d'une autre phase cristalline, et non pas amorphisation ; cependant, nous n'avons pas d'information sur l'évolution précise au cours de la transition de spin de l'intensité des pics de chaque phase. Nous avons alors sélectionné le pic à  $2\theta = 26,3^\circ$  à l'état bas spin qui se déplace à  $2\theta = 25,3^\circ$  à l'état haut spin (entouré sur la figure III.22) afin de réduire la plage d'angles étudiée, et ainsi raccourcir au maximum la durée d'acquisition des diffractogrammes. En effet, le caractère coopératif de la transition empêche de pouvoir se placer longtemps à une température à laquelle les phases haut-spin et bas-spin cohabitent puisque la transition s'effectuerait alors au cours de l'acquisition. C'est pourquoi nous avons effectué des montées en température rapides suivies d'acquisition les plus courtes possibles. La vitesse de balayage en température correspond alors approximativement à 1°C/minute. Le résultat de ces acquisitions est présenté sur la figure III.23 ; tous les diffractogrammes ne sont pas représentés par souci de clarté.

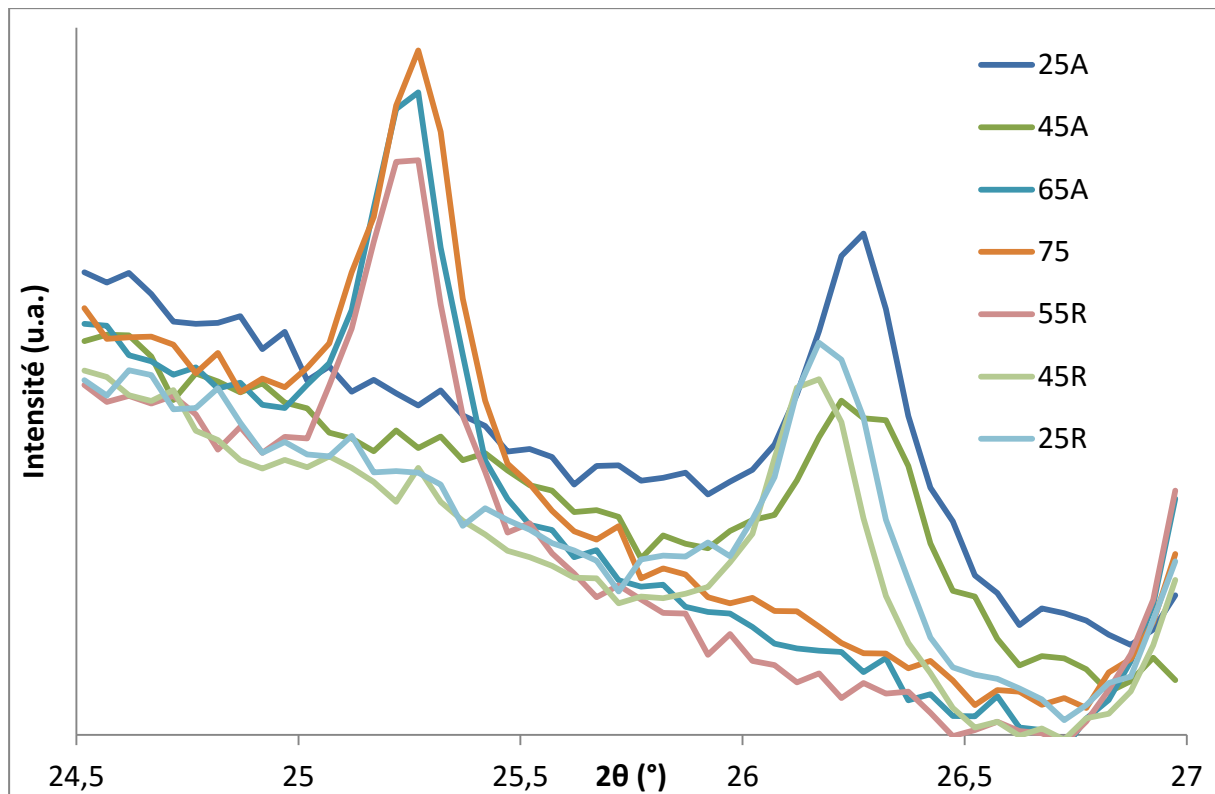


Figure III.23 : évolution du diffractogramme d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours en fonction de la température pour  $24,5^\circ < 2\theta < 27^\circ$ . Un premier cycle en température avait été effectué avec cette mesure. La vitesse de balayage est d'environ  $1^\circ\text{C}/\text{minute}$ . Dans la légende, 25A signifie  $25^\circ\text{C}$  Aller, correspondant à l'acquisition au cours de la montée en température, et 25R signifie  $25^\circ\text{C}$  Retour, correspondant à l'acquisition au cours de la descente en température.

On constate qu'il n'y a pas élargissement des pics au cours de la montée ou descente en température ; nous n'avons pas observé une coexistence des phases haut-spin et bas-spin à une même température pour le composite. En revanche, nous avons pu l'observer pour le témoin à la température de  $45^\circ\text{C}$  au cours de la descente en température, comme visible sur la figure III.24. Cette expérience confirme le caractère fortement coopératif de la transition, qui correspond à un passage brutal d'une maille cristalline caractéristique d'un état de spin à une autre. La possibilité d'observer cette étape intermédiaire pour l'échantillon témoin et pas pour le système  $G_{120}$  semble indiquer une transition plus abrupte pour ce dernier.

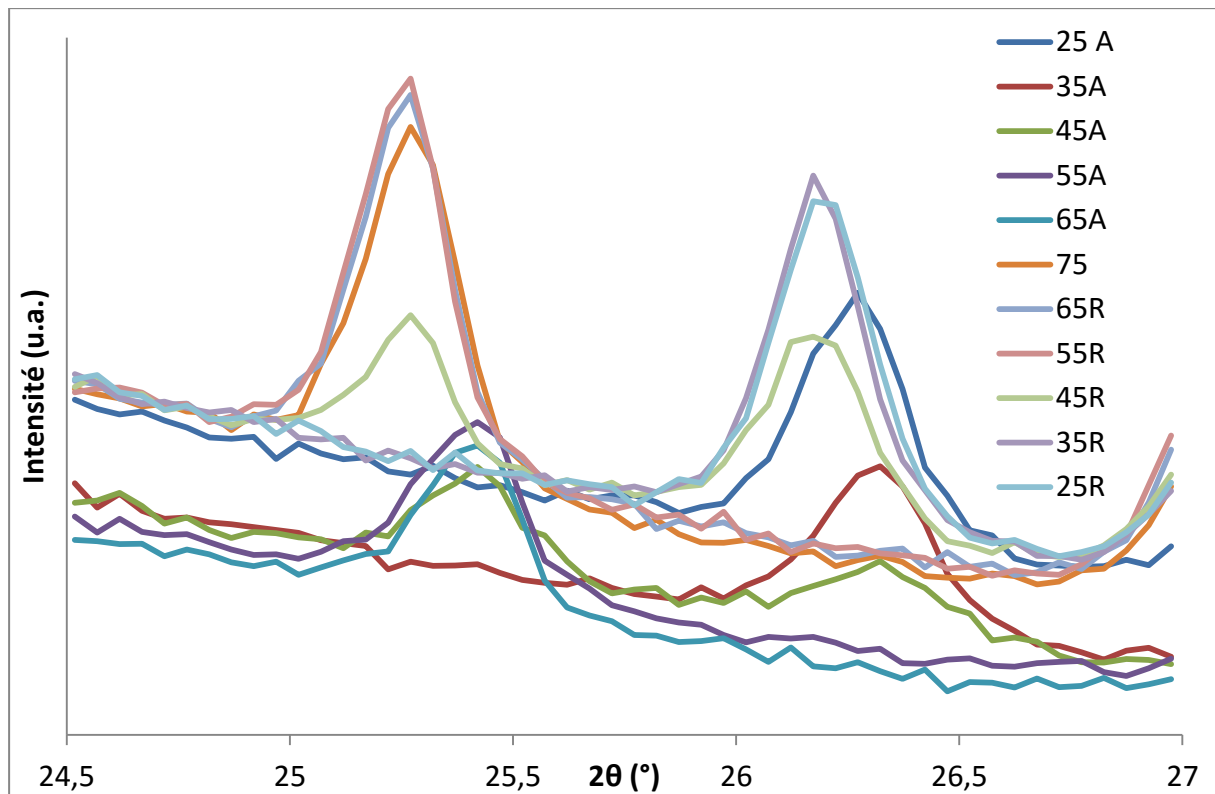


Figure III.24 : évolution du diffractogramme d'un échantillon témoin âgé de 10 jours en fonction de la température pour  $24,5^{\circ} < 2\theta < 27^{\circ}$ . Un premier cycle en température avait été effectué avec cette mesure. La vitesse de balayage est d'environ  $1^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .

La présence d'une phase cristalline dans le composite étant avérée par les techniques de diffraction à rayons X, nous avons cherché à mieux connaître la microstructure de nos échantillons afin d'observer la répartition des nanoparticules de silice, de connaître la forme des objets formés par le polymère de coordination, et de noter la présence éventuelle d'une phase amorphe dans le composite. Cette disparité de comportement entre le témoin et le composite semble aussi indiquer une transition de spin plus abrupte du composite par rapport au système témoin.

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations précieuses sur la morphologie globale d'un échantillon ; malheureusement, il s'effectue à pression très basse (moins d'un mbar). L'échantillon sera donc séché puisque le solvant s'évapore. Ce processus entraîne une modification de la structure de l'échantillon, et donc probablement une déstabilisation des structures caractéristiques du composé. L'observation du composite  $G_{120}$  au MEB est présentée sur le haut de la figure III.25, à deux grossissements différents. En premier lieu, on constate que les nanoparticules sont uniformément réparties,

sans organisation spécifique, ce qui laisse penser que l'on n'a pas de séparation de phase entre les particules et le polymère. Ceci contraste avec ce qui peut être observé sur une suspension de nanoparticules observée au MEB pour laquelle les particules s'organisent en séchant (voir figure III.26). Les gros objets observés au microscope optique sont bien visibles, mais on constate aussi la présence d' « aiguilles » de tailles nanométriques, dispersées uniformément entre les particules dans l'intégralité de l'échantillon. La présence de ces objets est significative, dans la mesure où les gros objets, entourés sur la figure III.25 et initialement soupçonnés de correspondre à la phase cristalline, sont très peu nombreux dans l'échantillon par rapport à ces aiguilles, ce qui est à comparer à l'intensité relativement importante des pics de diffractions visibles sur le diffractogramme. On peut donc supposer que ces objets sont eux aussi cristallins, d'autant plus qu'ils apparaissent résistants au passage sous vide, contrairement à une hypothétique phase amorphe, invisible sur toutes les images obtenus. Le système sans particules, dont les images sont visibles sur le bas de la figure III.25, présentent un aspect proche du système composite : de gros objets, assez rares, sont présents sur un fond continu d'aiguilles présentes sur l'ensemble de l'échantillon. L'existence de ces aiguilles et leur forte anisotropie peuvent expliquer le comportement rhéofluidifiant du système observé lors de sa caractérisation rhéologique.



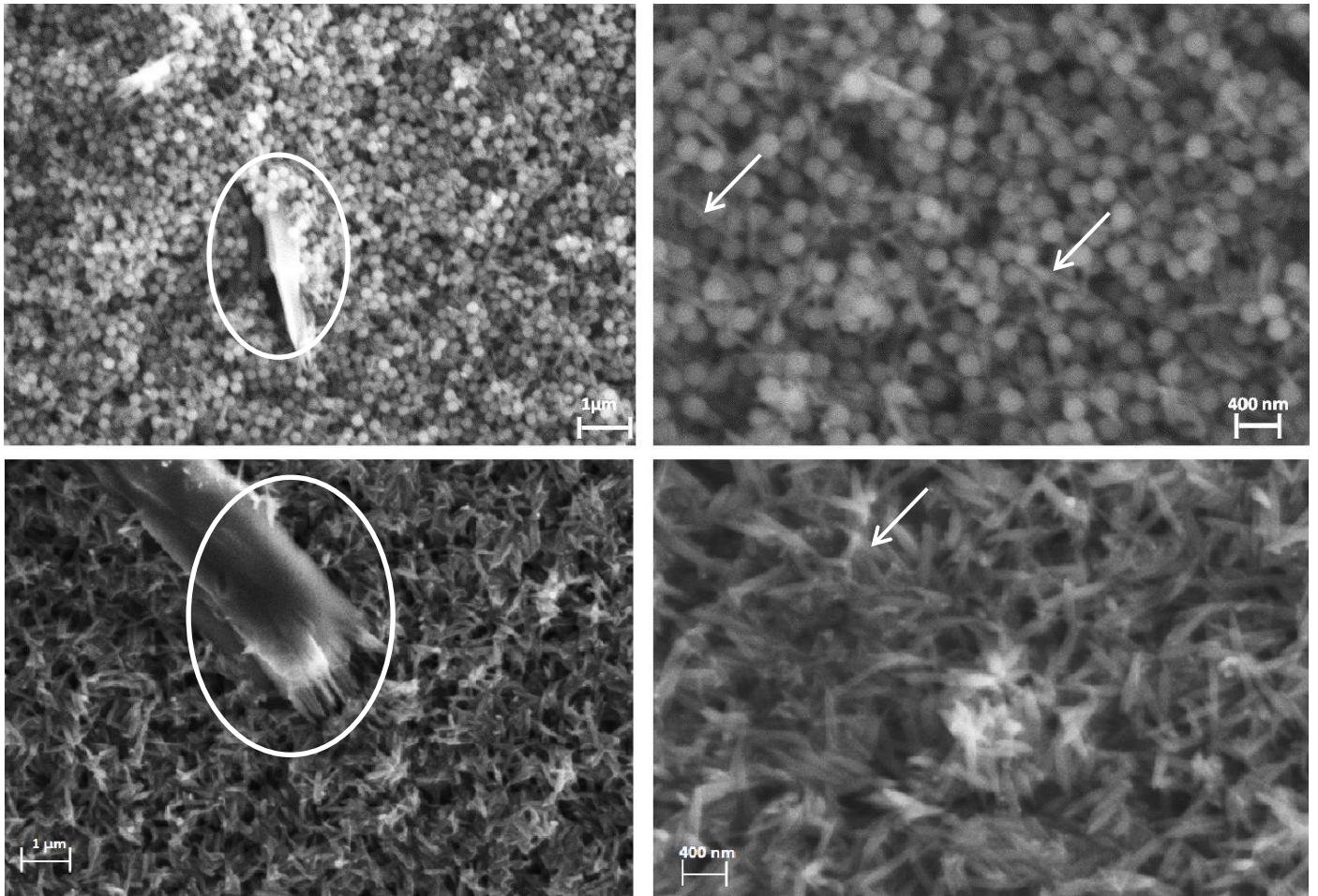


Figure III.25 : en haut : images MEB d'un échantillon G<sub>120</sub> âgé de 10 jours ; en bas, image MEB d'un système témoin âgé de 10 jours. Les objets vraisemblablement observés par microscopie optiques sont entourés en blanc, tandis que les flèches indiquent les aiguilles soupçonnées de correspondre à la phase cristalline.

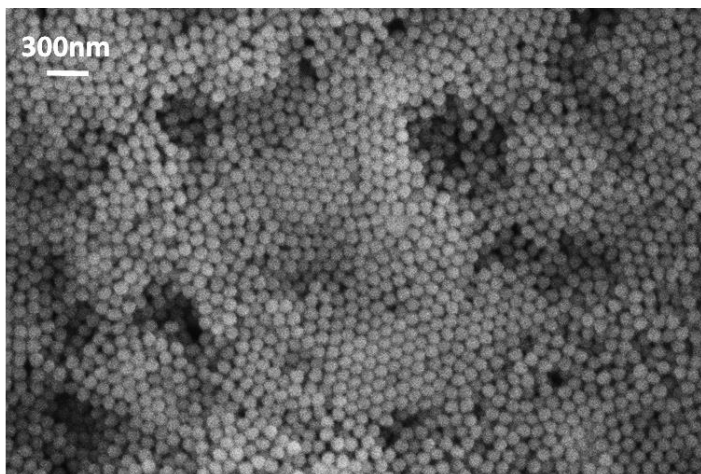


Figure III.26 : image MEB d'une suspension aqueuse de nanoparticules de silice.



L'observation au SEM-FEG (FEG : Field Emission Gun ; il s'agit d'une technologie de filament permettant l'obtention d'images de meilleure résolution) permet d'obtenir des détails plus fins des échantillons (figure III.27).

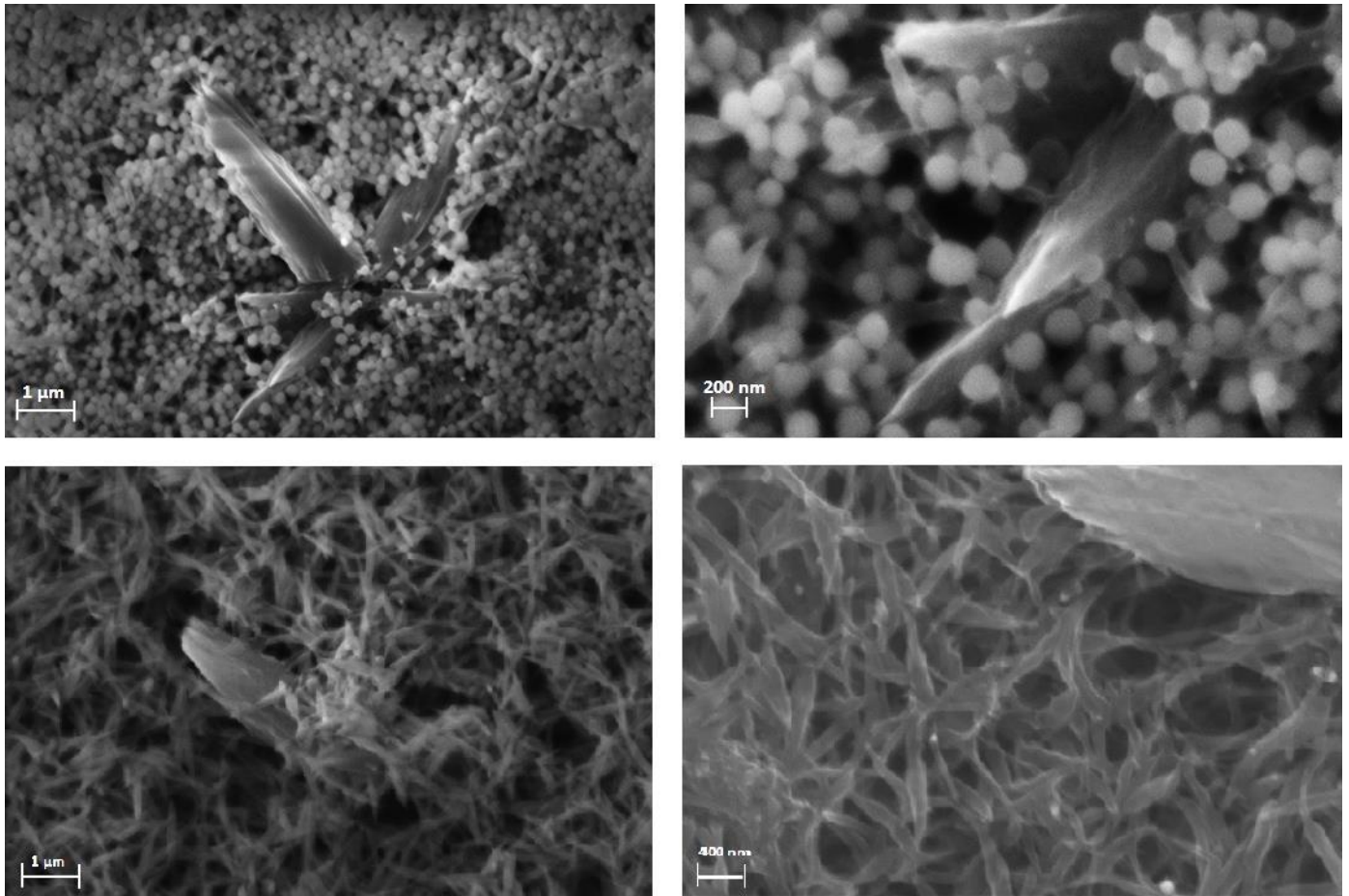


Figure III.27 : images SEM-FEG d'échantillons âgés de 10 jours : en haut, le système G<sub>120</sub> ; en bas, le système témoin

Le principal inconvénient de l'observation des échantillons par ces techniques de microscopie électronique est le vide poussé auquel ils sont exposés. Cela ne pose pas de problèmes pour des échantillons secs dont la morphologie ne sera pas changée, mais le système G<sub>120</sub> est solvaté et sa structure sera détruite lors du séchage. Afin de pouvoir observer sa structure intacte, il est nécessaire de le figer en le congelant brutalement avant de le placer dans la chambre sous vide du microscope. C'est le principe de l'observation au cryo-TEM, dont le procédé est présenté plus en détail en annexe. Les images obtenues correspondent alors bien à l'échantillon tel qu'il est dans le pilulier, et on peut alors espérer observer des structures fragiles comme par exemple la phase amorphe de l'échantillon. Sur la partie droite de la figure III.28, on distingue ainsi les aiguilles déjà observées indiquées par des flèches au

microscope à balayage, liées à une forme sombre mal définie, entourée par les pointillées. Cette ombre pourrait correspondre à la matrice amorphe de l'échantillon, en interaction avec les aiguilles déjà observées. On peut voir sur la partie gauche de l'échantillon, les mêmes aiguilles en contact avec les nanoparticules de silice. Ces images laissent supposer que l'on a des interactions entre les trois composantes du système, à savoir les nanoparticules de silice, les aiguilles de 50 à 200 nm de large pour 1 à 2  $\mu\text{m}$  de long, probablement cristallines, et la matrice amorphe liant le tout.

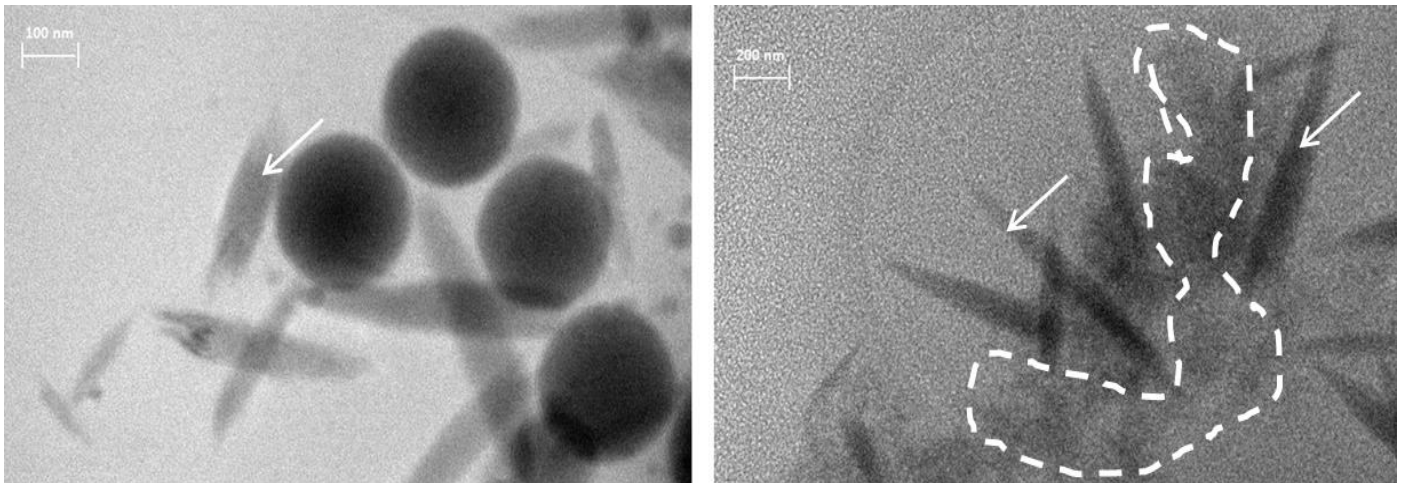


Figure III.28 : images de cryo-TEM d'échantillons âgés de 10 jours. A gauche, un échantillon  $G_{120}$  ; à droite un échantillon témoin. Les aiguilles sont indiquées d'une flèche, tandis que la phase amorphe est entourée par des pointillés.

La confirmation visuelle de l'interaction de la phase amorphe du polymère avec la surface des particules, nécessaire pour obtenir un « vrai » composite n'est toutefois pas obtenue. Une autre technique d'observation microscopique a permis de pallier cette lacune : la cryofracture. Cette technique, dont le principe est présenté en détail en annexe, permet d'obtenir comme pour le cryo-TEM, une image de la structure de l'échantillon tel qu'il se présente à l'état hydraté, mais avec une appréciation de la topographie de l'échantillon similaire à ce que l'on peut obtenir au MEB (voir figure III.29).

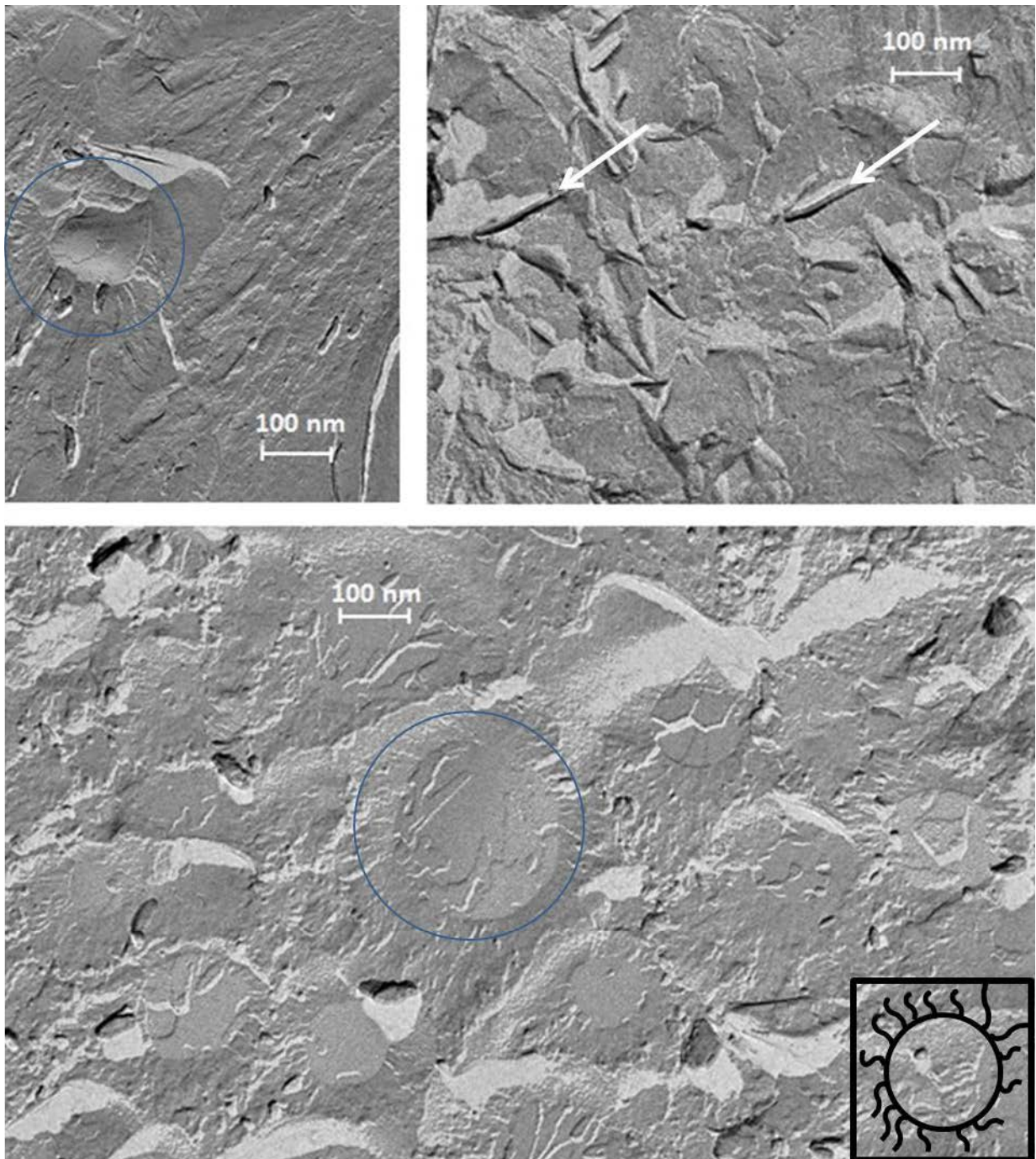


Figure III.29 : images TEM de répliques obtenues par cryo-fracture d'un échantillon  $G_{120}$ . Les flèches indiquent les empreintes des aiguilles, et les empreintes des nanoparticules sont indiquées par des cercles fins. Le schéma en bas à droite de la figure représente l'aspect des nanoparticules en interaction avec la phase amorphe du polymère.

Sur l'image en haut à gauche et l'image en bas de la figure III.29, on peut apercevoir des empreintes circulaires ressemblant à des cratères. Il s'agit des empreintes laissées par les nanoparticules de silice qui étaient intégrées dans l'échantillon au moment de sa fracture. Sur

l'image en haut à gauche, la particule a été entièrement arrachée de l'échantillon congelé, laissant un cratère relativement profond, tandis que sur l'image du bas, les empreintes sont moins profondes et le relief moins marqué ; de plus, on aperçoit des figures de délamination à l'intérieur des cercles. Ceci provient probablement de la fracture des particules dans le plan de la fracture de l'échantillon, indiquant ainsi une adhésion assez forte des particules avec la matrice de l'échantillon congelé.

De plus, on peut voir autour des « cratères » des empreintes caractéristiques rayonnantes comme schématisé en bas à droite de la figure III.29 ; on peut raisonnablement supposer qu'il s'agit de chaînes ou de faisceaux de chaînes du polymère de coordination qui sont attachées à la surface des particules. Les empreintes de ces polymères forment la majeure partie de l'image observée, correspondant ainsi à une matrice reliant les différentes particules de silice. Sur l'image en haut à droite et indiquées par des flèches, on peut apercevoir, prises dans la matrice amorphe, l'empreinte des aiguilles déjà observées à l'aide des techniques présentées précédemment.

On a ainsi la confirmation visuelle des interactions existant entre les trois composantes du système listées plus haut. Des chaînes du polymère amorphe sont attachées à la surface des particules et en rayonnent, avant de se fondre dans une matrice amorphe et homogène qui texture l'ensemble de l'échantillon, lui donnant ainsi sa texture de gel. A l'intérieur de cette matrice sont incluses les aiguilles déjà observées, de nature probablement cristalline et pouvant être à l'origine des propriétés de transition de spin. Afin de confirmer ces hypothèses, le suivi de l'évolution de l'échantillon au cours des premiers jours suivant sa préparation apporte de précieuses informations sur l'origine des différentes propriétés observées et leur lien avec les différentes composantes du système afin de proposer un modèle de la structure du composite et de sa croissance jusqu'à son état final. L'évolution cinétique de l'aspect macroscopique de l'échantillon ayant été présenté dans la partie III.1, nous allons maintenant préciser l'évolution des échantillons grâce aux techniques de caractérisation que nous venons de décrire.

## **2. Etude cinétique : compréhension des phénomènes impliqués**

Nous avons tout d'abord cherché à mieux comprendre l'évolution de la transition de spin en lien avec la coloration croissante de l'échantillon, ainsi qu'à la corréler avec l'évolution de son diffractogramme.

L'échantillon G<sub>120</sub> le lendemain de sa synthèse est un gel très légèrement rosé qui se colore au cours des journées qui suivent. Cette observation peut être quantifiée par l'acquisition de son spectre d'absorption, comme présenté sur la figure III.30. Tout d'abord on peut remarquer l'augmentation globale au cours du temps de l'absorbance ; cette élévation du fond continu correspond à la croissance d'objets diffusant la lumière dans l'échantillon. On constate que la bande d'absorption à 532 nm est visible le lendemain de la préparation de l'échantillon, ce qui correspond à la légère coloration violette observée. L'intensité de cette bande augmente progressivement au cours des jours qui suivent, atteignant son maximum environ trois jours après la synthèse ; le spectre de l'évolution évolue ensuite peu, et on note peu de différences avec le spectre d'un échantillon mature, acquis neuf jours après sa préparation. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cette bande correspond à la transition d-d. Sa position est directement reliée à la sphère de coordination et à l'état de spin du Fe<sup>II</sup>, et la position à 532 nm est caractéristique de l'écart d'énergie à l'état bas spin. L'évolution de l'intensité de cette bande est donc à relier directement à l'évolution de la quantité d'atomes de fer présents à l'état bas spin dans l'échantillon. L'apparition de bas spin implique la formation de chaînes de polymères, et l'augmentation de sa quantité peut correspondre à la formation de nouvelles chaînes ou à leur allongement, mais plus probablement à la formation de points de réticulations entre elles. La formation de chaînes et l'augmentation de leur longueur est aussi directement liée à l'aspect macroscopique de l'échantillon : la brutale augmentation de la viscosité de l'échantillon immédiatement après la synthèse, et surtout sa gélification dès le lendemain implique la présence de chaînes suffisamment longues et en quantité suffisante pour percoler dans l'échantillon et former la matrice donnant sa texture au gel.



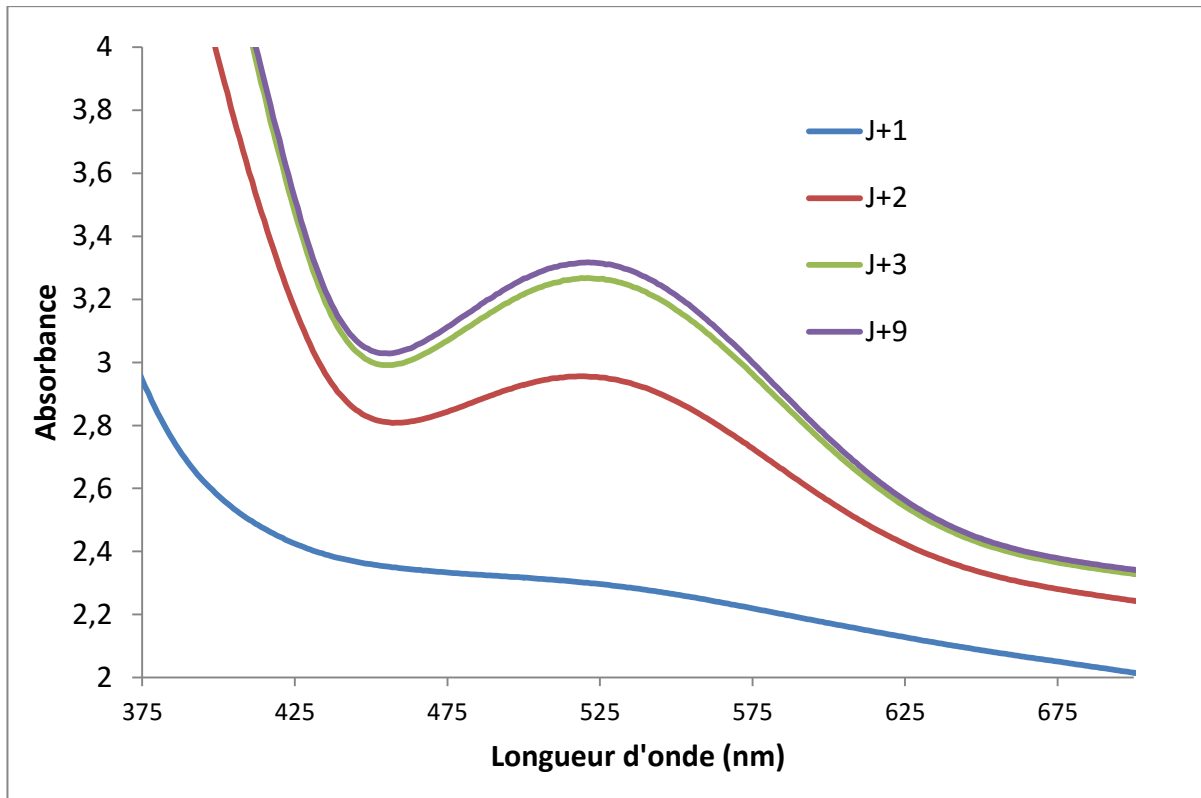


Figure III.30 : évolution temporelle de l'absorbance d'un échantillon  $G_{120}$  placé dans une cuve de 0,1 mm d'épaisseur.

Nous avons aussi suivi l'évolution temporelle de la cristallinité des systèmes  $G_{120}$  et de son témoin sans particules ; sur la figure III.31 est représentée l'intégration monodimensionnelle des images en 2D du WAXS au cours du temps du composite, ce qui correspond aux diffractogrammes de l'échantillon étant donné l'isotropie de l'orientation de leurs cristallites. L'évolution des diffractogrammes du système témoin est présentée sur la figure III.32.

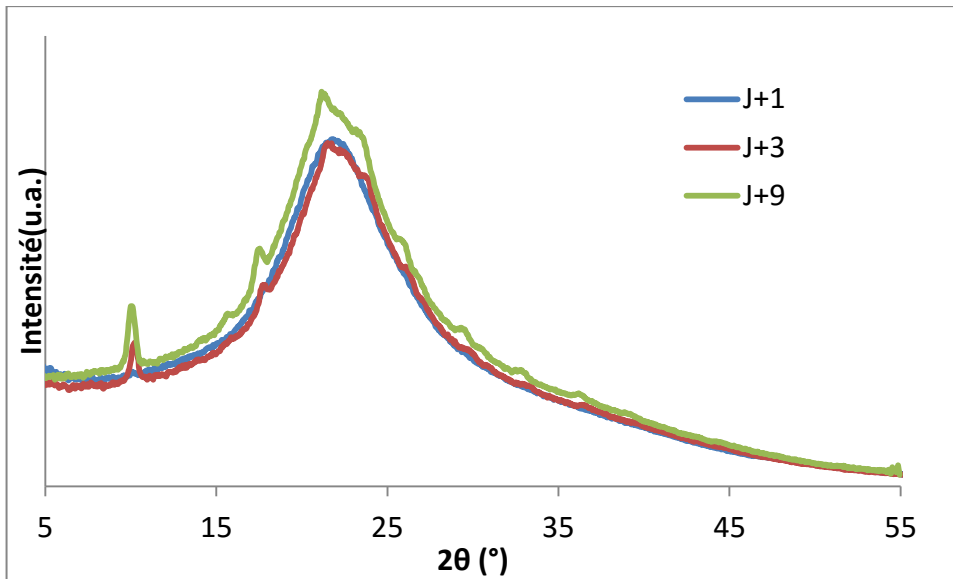


Figure III.31 : évolution au cours du temps de la projection monodimensionnelle des diffractogrammes 2D d'un échantillon  $G_{120}$

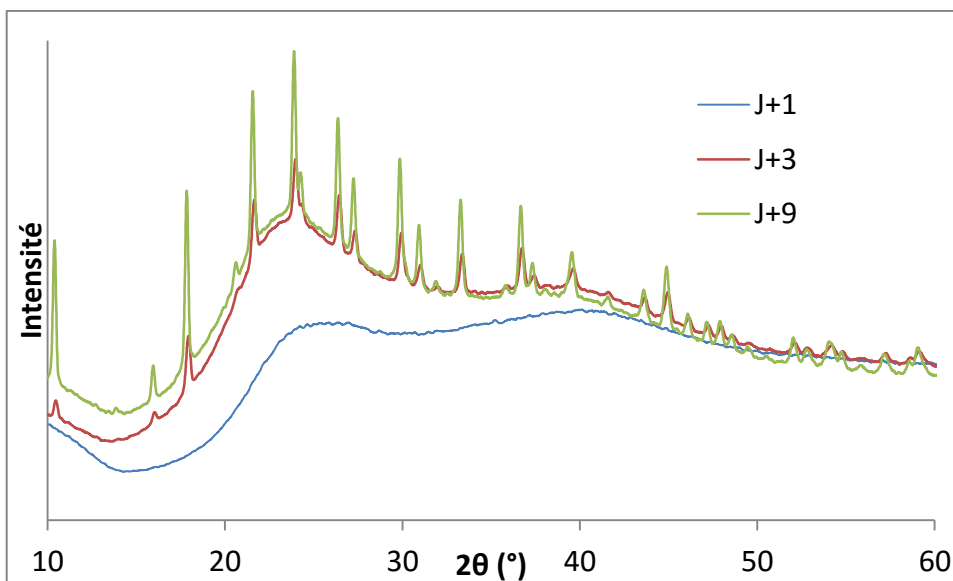


Figure III.32 : évolution temporelle de diffractogrammes d'un échantillon témoin

On note la même tendance sur les diffractogrammes de l'échantillon  $G_{120}$  et du témoin : on a présence d'une signature amorphe dès le lendemain de la préparation de l'échantillon, indiquant la formation d'objet non organisés dans le système. Ceci peut correspondre à la formation des chaînes de polymère entraînant la gélification rapide du système  $G_{120}$ . La différence d'intensité des pics cristallins entre les deux échantillons ne provient pas de la nature de ces derniers, mais d'une différence de sensibilité des techniques

employées : la DRX est généralement plus sensible et mieux résolue pour étudier une phase cristalline que le WAXS. Les pics cristallins apparaissent pour les deux systèmes seulement à partir du troisième jour, alors qu'à ce stade les deux échantillons sont déjà violets depuis 48 heures. Les premières chaînes de polymère suffisamment longues pour stabiliser l'état bas spin responsable de la coloration violette ne s'organisent donc pas avant 72 heures suivant la synthèse, à un moment où la spectroscopie UV-Visible nous apprend que la majeure partie de la quantité de fer à l'état bas spin a été formé. L'évolution de la cristallinité de l'échantillon a été corrélée à une caractérisation par DSC de l'échantillon au cours du temps (voir figure III.33) ; on remarque alors que les pics correspondant à une transition du premier ordre apparaissent au troisième jour, simultanément avec l'apparition des pics de signature cristalline.

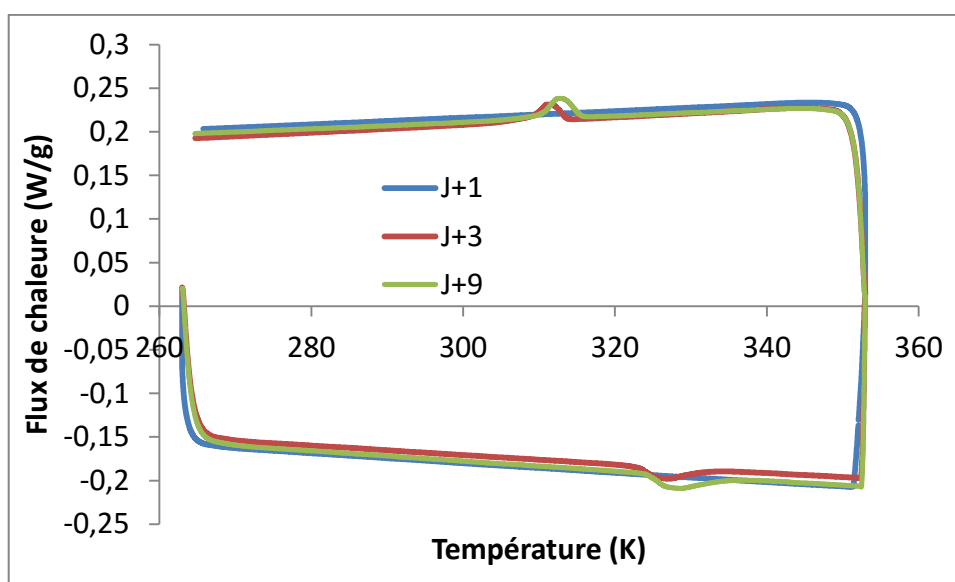


Figure III.33 : évolution temporelle du profil calorimétrique d'un échantillon  $G_{120}$  obtenu par DSC à une vitesse de balayage de 5K/minute. Un premier cycle a été effectué avant chaque mesure.

Cette étude a donc permis de confirmer le rôle de la cristallinité dans l'échantillon, et de proposer un modèle de formation du composé à transition de spin dans le système. Quelques heures après la synthèse et au cours des trois jours qui suivent, les chaînes de polymère se forment, entraînent la gélification de l'échantillon et la stabilisation de l'état bas spin à l'origine de l'intensification de la coloration violette observée. Cependant, les chaînes ne sont pas encore organisées en cristaux à ce stade, à l'origine d'une coopérativité trop faible entre les atomes de fer. On n'observe donc pas de pic de transition du premier ordre en DSC.



A partir du troisième jour, les chaînes s'organisent en cristallites et la coopérativité interchaînes devient suffisante pour que l'on observe alors une transition du premier ordre, associée à l'hystérésis et au caractère abrupt de la transition. La cristallinité augmente ensuite jusqu'à atteindre un maximum environ neuf jours après la synthèse, ce qui coïncide là encore à l'augmentation de l'intensité des pics observés par DSC.

Il est intéressant aussi d'effectuer un suivi cinétique de l'aspect microscopique du système. Ce suivi, effectué au MEB, est présenté sur la figure III.34.

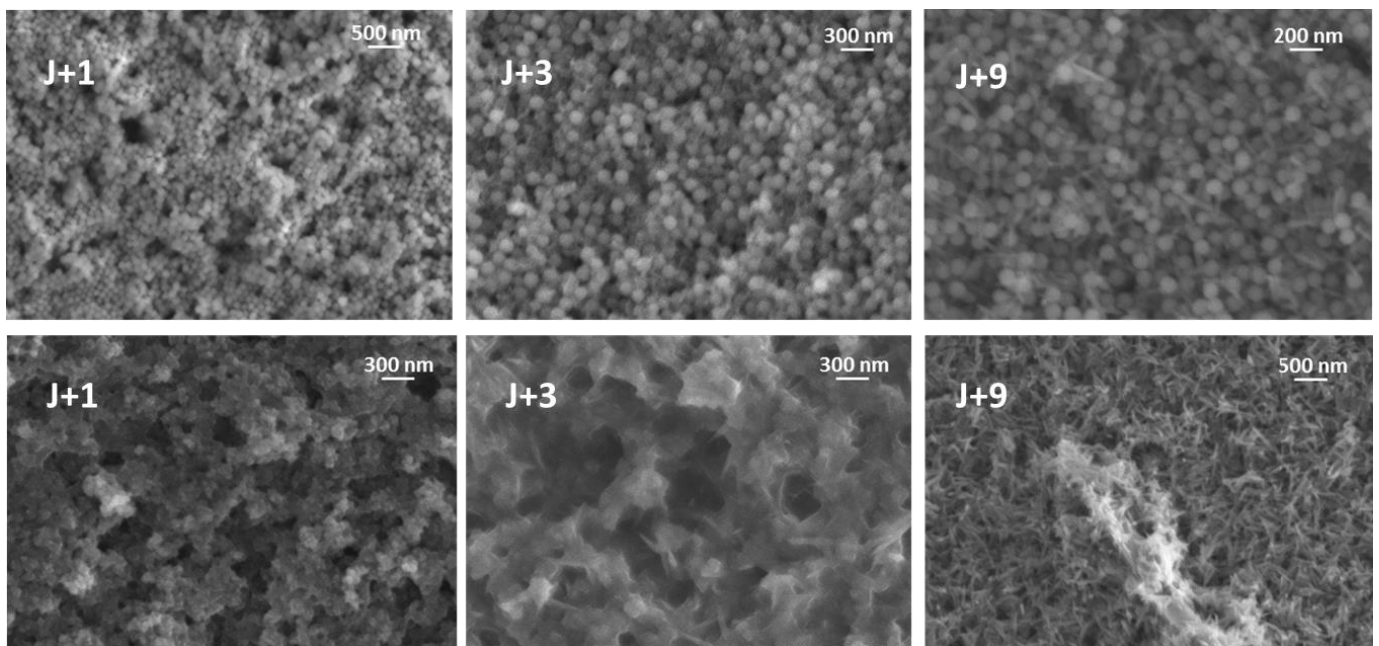


Figure III.34 : évolution temporelle de l'aspect d'un échantillon  $G_{120}$ , en haut et d'un échantillon témoin, en bas, obtenus au MEB.

Initialement, les nanoparticules de silice sont réparties dans une matrice visiblement sans organisation, correspondant à la phase amorphe déshydratée. On constate ensuite que l'apparition des aiguilles, à partir du troisième jour, coïncide avec l'apparition de la phase cristalline dans l'échantillon ; le nombre maximum d'objets semble être atteint au bout d'une dizaine de jours. Ces observations nous amènent à penser que ces objets sont responsables de la signature cristalline mise en évidence sur le diffractogramme. Cette hypothèse sera confirmée par le séchage de l'échantillon, décrit dans la prochaine partie.

On peut donc proposer un modèle global de l'architecture du système  $G_{120}$ , représenté sur la figure III.35 : la phase amorphe, réticulée par les nanoparticules de silice, est

responsable du comportement rhéologique du composite, tandis qu'à l'intérieur de ce réseau, les cristallites sont responsables du caractère abrupt de la transition de spin ainsi que de la présence d'une hystérésis.

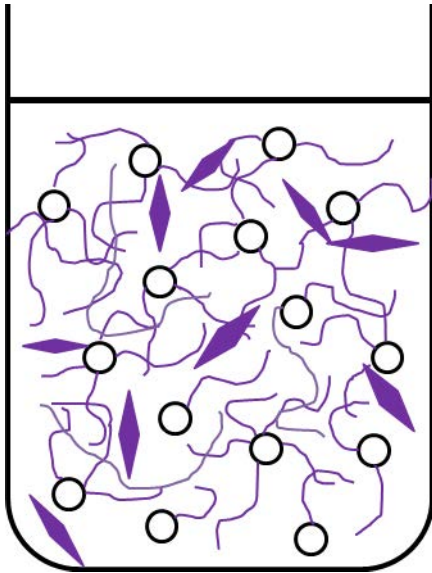


Figure III.35 : représentation schématique de la structure d'un échantillon G<sub>120</sub> : les chaînes violettes représentent le réseau de la phase amorphe, les cercles noirs les nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements sulfonates, et les losanges violets les cristallites du polymère de coordination. Les objets ne sont pas représentés à l'échelle.

Nous avons vu comment la caractérisation systématique du système d'intérêt et le suivi de son évolution au cours des jours suivant sa synthèse a permis de déterminer l'origine de ses propriétés particulières, à savoir une transition de spin abrupte, réversible et présentant une hystérésis, et son caractère de gel. Nous avons ensuite caractérisé d'autres systèmes proche du composite dont certaines variables ont été modifiées (solvant, concentration, chimie de surface des particules) afin de comprendre pourquoi ils ne donnaient pas les mêmes résultats que le G<sub>120</sub>, mais aussi pour affiner la compréhension de ce dernier.

### **3. Comparaison avec le système témoin : influence des particules sur la transition de spin**

L'influence des nanoparticules de silice fonctionnalisées sulfonate sur le comportement mécanique de l'échantillon a été mise en évidence par sa gélification, et leur interaction avec le polymère confirmée par les techniques citées ci-dessus. Cependant, nous

avons observé que les particules avaient une influence sur la transition de spin des composites en comparant les comportements observés avec celui du système sans particules. Les mêmes techniques que celles employées pour étudier la transition du système composite furent utilisées pour caractériser la transition de spin du système témoin : DSC, magnétométrie, suivi de l'absorbance par spectroscopie UV-visible.

Les comparaisons des comportements d'échantillon matures (au moins 9 jours de vieillissement) sont présentées sur les figures ci-dessous. Chaque cycle d'étude en température présenté est le second, afin de ne pas tenir compte de l'historique thermique des échantillons.

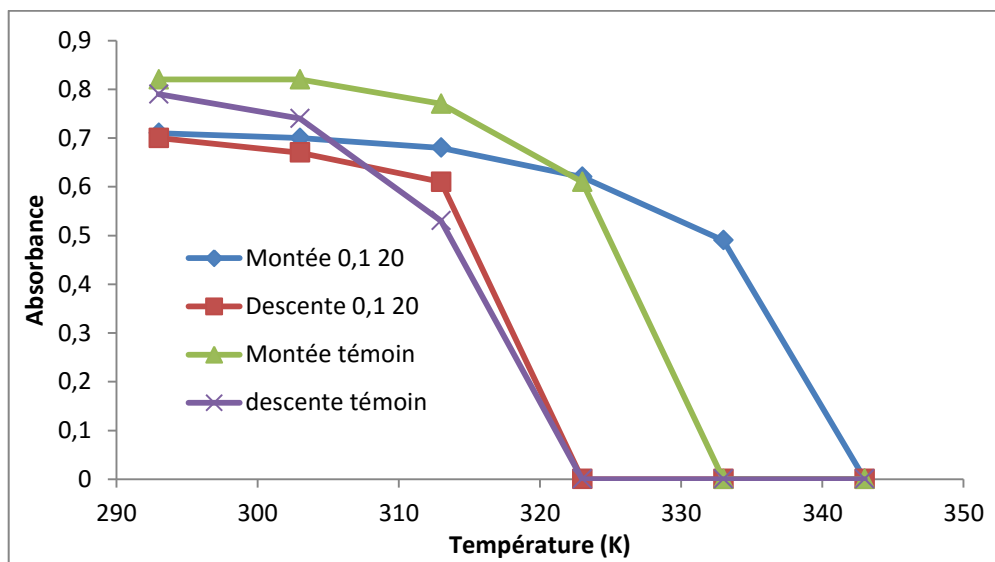


Figure III.36 : comparaison des tracés du maximum d'absorbance à 532nm d'un échantillon  $G_{120}$  âgé de 10 jours et d'un échantillon témoin en fonction de la température au cours d'un cyclage en température à 3 K/minute.

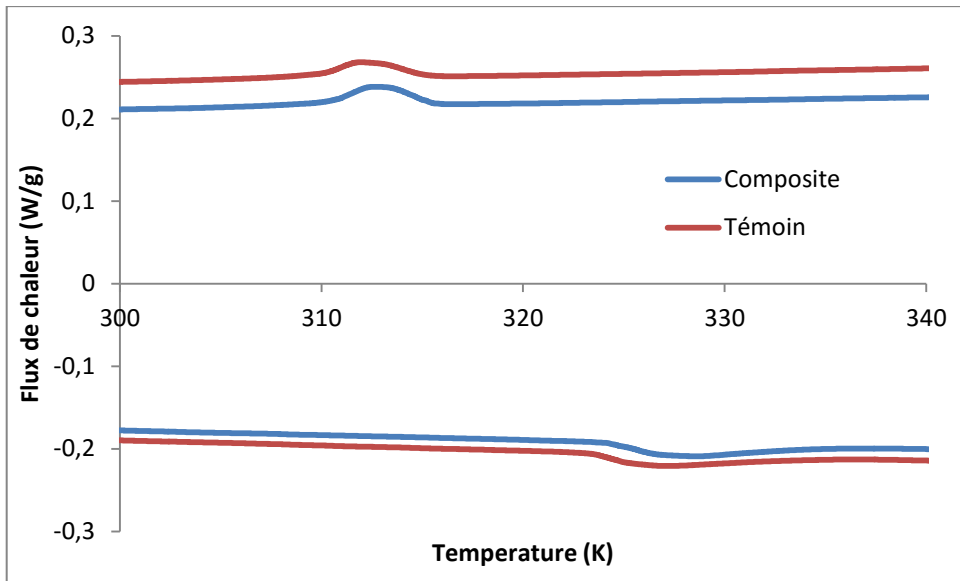


Figure III.37 : comparaison des profils calorimétriques obtenus par DSC d'un échantillon G<sub>120</sub> et d'un échantillon témoin âgé de 10 jours et à une vitesse de balayage de 5 K/minute.

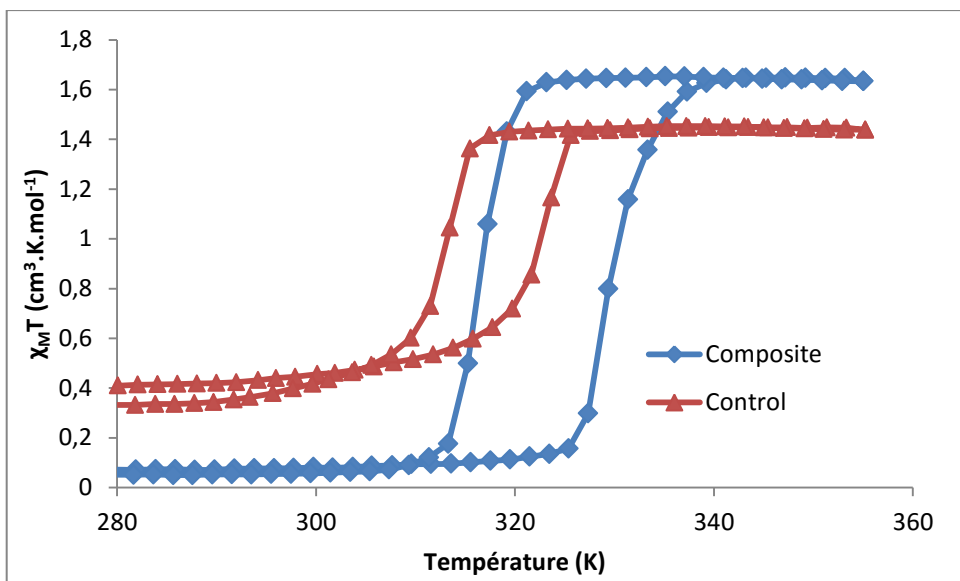


Figure III.38 : comparaison de l'évolution de  $\chi T$  en fonction de la température d'un échantillon G<sub>120</sub> et d'un échantillon témoin âgés de 10 jours. La vitesse de balayage est de 5 K/minute.

|   | Transition montante  |                      | Transition descendante |                      |
|---|----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
|   | Témoin               | Composite            | Témoin                 | Composite            |
| Température de transition mesurée par spectroscopie | Entre 333 K et 343 K | Entre 343 K et 353 K | Entre 313 K et 323 K   | Entre 313 K et 323 K |
| Température de transition mesurée par magnétométrie | 322 K                | 330 K                | 311 K                  | 316 K                |
| Température de transition mesurée par DSC           | 326 K                | 329 K                | 312 K                  | 314 K                |

Tableau III.8 : récapitulatif des températures de transition de spin mesurées par différentes techniques pour le système  $G_{120}$  et le système témoin.

Les différentes techniques montrent la même tendance : le système composite présente des températures de transition plus élevées que le système sans particules, et une hystérésis plus large. De plus, il est visible sur le tracé du suivi magnétométrique des échantillons que l'échantillon composite présente une meilleure réversibilité de la transition et une plus grande quantité de bas spin à température ambiante. La différence d'absorbance entre le système témoin et le composite à 293K visible sur la figure III.36 provient d'une différence de fond continu entre les deux échantillons, puisque le composite contient des nanoparticules de silice qui diffusent. D'après la théorie de la transition de spin, l'élévation des températures de transition correspond à une modification de la sphère de coordination, et l'augmentation de la largeur de l'hystérésis à une augmentation de la coopérativité entre les sites fer. Les nanoparticules semblent donc à la fois augmenter cette coopérativité, et modifier la sphère de coordination du fer. L'origine de ces modifications sera discutée à la fin de ce chapitre.

#### 4. Comparaison avec les autres systèmes :

##### a) Utilisation de particules portant d'autres fonctionnalisations

Nous avons tout d'abord voulu vérifier si la fonctionnalisation de la surface des particules par des groupements sulfonates est bien à l'origine de l'interaction entre les chaînes de polymères et les nanoparticules de silice. Pour cela, nous avons préparé des échantillons en suivant le même protocole que décrit précédemment, mais en utilisant des particules portant d'autres groupements à leur surface.

La fonctionnalisation de particules par des groupements chloropropyl se fait grâce au le protocole suivant : une masse de silice (4g) est placée dans un ballon bicol de 250 mL avec 200 mL de toluène sec et un barreau aimanté. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant. L'air à l'intérieur du montage est remplacé par de l'argon en effectuant quelques cycles rapides de pompage de l'atmosphère et de remplissage par l'argon, et le réfrigérant est connecté à un bulleur plongeant dans de l'huile de silicone, assurant ainsi l'étanchéité du montage. 12 mL de CIPTES sont prélevés puis injectés dans le mélange réactionnel qui est placé sous agitation. Le ballon est en ensuite plongé dans un bain d'huile à 130°C. Le solvant entre alors en ébullition, et le montage à reflux est laissé sous agitation pendant 24 heures. Le ballon est ensuite sorti du bain d'huile, laissé à refroidir et son contenu est versé dans des tubes à centrifugeuses en PTFE. Un premier cycle à 10 000 rpm permet de faire tomber les particules de silice qui sont redispersées dans le toluène ; cette opération est répétée 3 fois, puis les particules sont séchées sous vide.

La fonctionnalisation de particules par des groupements amines  $-NH_2$  se fait en suivant le protocole suivant : 1 gramme de nanoparticules de silice nues sont placées dans un ballon monocol avec un agitateur magnétique, 100 mL de toluène et 20 mL d'APTES. Un réfrigérant est placé au-dessus du ballon, et ce dernier est placé dans un bain d'huile à 60°C sous agitation pendant 24 heures. Les nanoparticules sont ensuite récupérées et lavées de la même façon que les particules fonctionnalisées par des groupements portant un atome de chlore.

La caractérisation plus détaillée de ces particules est décrite dans le chapitre V. L'aspect des échantillons préparés avec des particules portant différent groupements de surface est présenté sur la figure III.39.



Figure III.39 : de gauche à droite : composite intégrant des nanoparticules nues, fonctionnalisées chlore, fonctionnalisées sulfonate et système témoin

De façon surprenante, l'intégration des nanoparticules nues, sans fonctionnalisation, mène à l'oxydation du fer. La suspension de nanoparticules vire au noir dès l'ajout de sulfate de fer ; l'action oxydante des nanoparticules est avérée jusque sur le polymère déjà formé. En effet, nous avons essayé d'ajouter une suspension de nanoparticules nues à une suspension de polymère de coordination préparée au préalable, à la manière du protocole « two-steps », et l'échantillon a alors immédiatement noirci. Cette oxydation peut provenir d'une élévation locale du pH au voisinage de la particule, qui entraîne une déstabilisation du polymère et l'oxydation du fer en de multiples oxydes. Les particules fonctionnalisées par des amines primaires entraînent aussi l'oxydation de l'échantillon.

L'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées par des thiols ou des groupements chloropropyl n'entraînent pas d'oxydation du fer lors du mélange ; en revanche, le système formé ne devient pas un gel et la suspension obtenue décante au bout de plusieurs jours.

L'absence d'interactions entre les particules et le polymère est avérée par microscopie électronique puisque l'organisation des nanoparticules au cours du séchage est caractéristique d'une séparation de phase dans le système, comme visible sur la figure III.40 qui présente des images MEB de composites préparés avec des nanoparticules fonctionnalisées par des groupements chloropropyl.

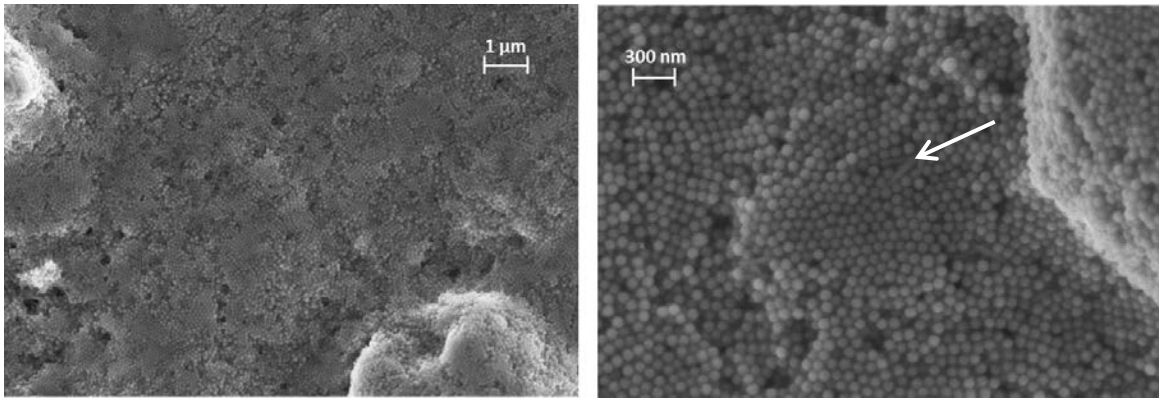


Figure III.40 : images MEB d'un composite préparé à partir de nanoparticules fonctionnalisées chlore. On distingue sur l'image de droite des aiguilles caractéristiques du polymère (flèche).

Le diffractogramme d'un échantillon préparé avec des nanoparticules fonctionnalisées par des groupements portant un atome de chlore est présenté sur la figure III.41, avec en comparaison le diffractogramme d'un échantillon  $G_{120}$ . On constate qu'il n'y pas de différence significative entre les deux diffractogrammes, ce qui indique que la différence de comportement rhéologique des deux échantillons ne provient pas d'une différence structurale du polymère mais bien d'un manque d'interactions entre les particules et le polymère.

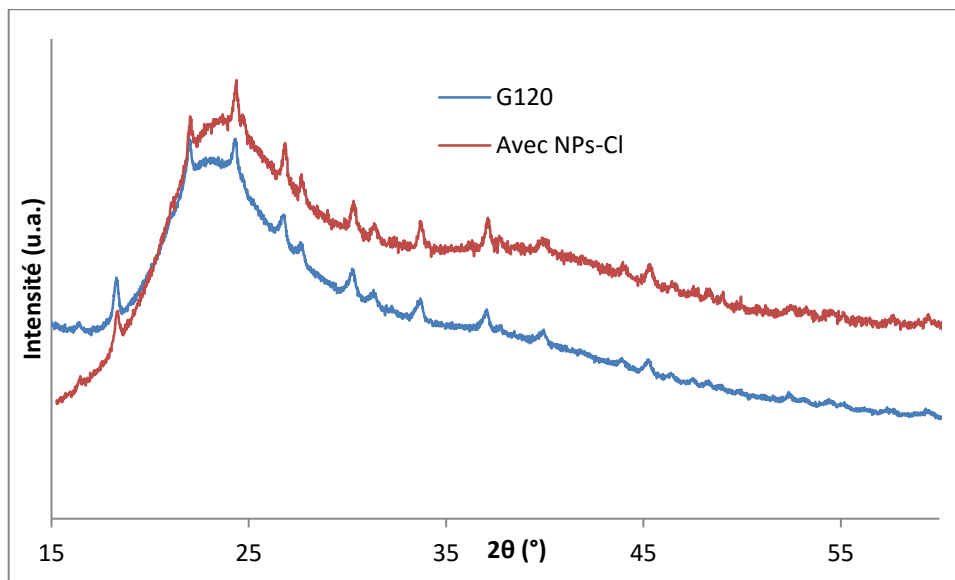


Figure III.41 : comparaison des diffractogrammes d'un échantillon  $G_{120}$  et d'un échantillon préparé en suivant le même protocole mais intégrant des nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements chloropropyl. Les deux échantillons sont âgés d'au moins 10 jours.



Ces expériences démontrent l'importance de la fonctionnalisation des particules et du choix du sulfonate pour favoriser les interactions entre les particules et les chaînes de polymère, permettant ainsi l'obtention d'un gel composite.

### b) Système 0,05 M

Lors de la détermination des conditions expérimentales permettant la gélification du système, les échantillons ayant une concentration en fer de 0,05 M ont eu un comportement intéressant : ils sont devenus des gels, qui visuellement semblaient plus « solides » que le gel G<sub>120</sub>, sans jamais se colorer, et restent blancs et opaques pendant plusieurs semaines avant de s'oxyder et de noircir. Le spectre d'absorption d'un échantillon à 0,05M avec un rapport  $\frac{SO_3^-}{Fe}$  de 1 : 10 (nommé 0,05 10) à différents temps de vieillissement est visible sur la figure III.41. On constate qu'il n'y a presque aucune évolution du spectre de l'échantillon au cours du temps, à part l'apparition d'une très légère concavité de la courbe d'absorbance de l'échantillon âgé de 10 jours dans la zone des 550 nm, ce qui pourrait correspondre à la bande d'absorption caractéristique de la présence de traces de fer à l'état bas spin. La soustraction du spectre de l'échantillon âgé d'une journée, assimilable à un fond continu, au spectre de l'échantillon âgé de 10 jours, donne la courbe présentée sur la figure III.43 et permet de mesurer une absorbance à 532 nm d'environ 0,1.

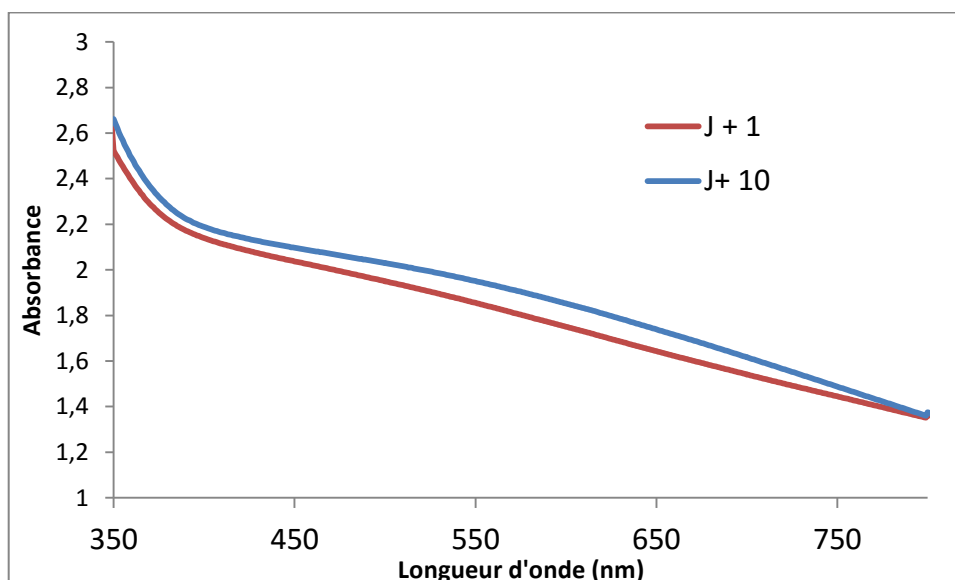


Figure III.42 : évolution temporelle du spectre d'absorption d'un échantillon 0,05 10

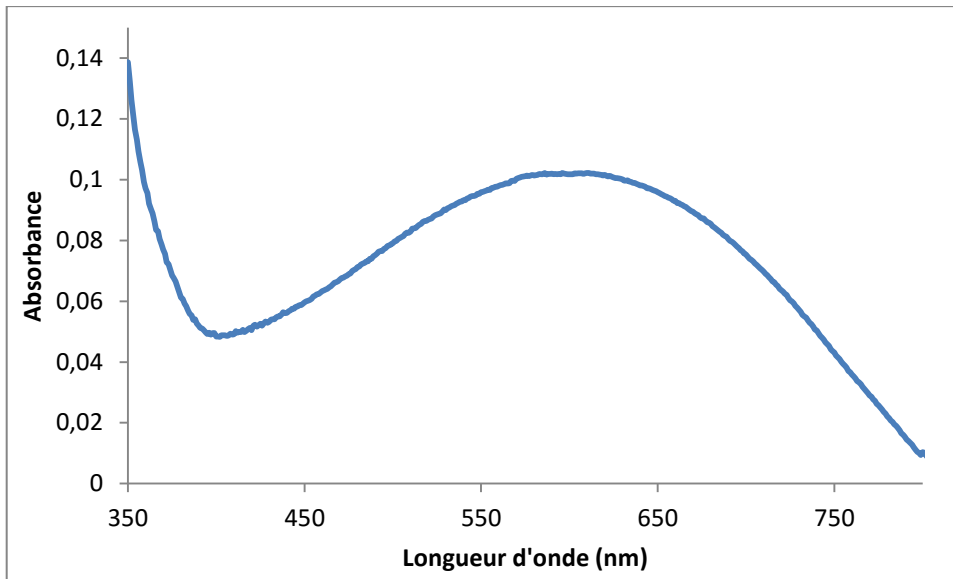


Figure III.43 : aspect du spectre d'absorption d'un échantillon à 0,05 10 une fois le fond continu (approximé par le spectre d'absorption du même échantillon âgé d'une journée) soustrait

Le diffractogramme d'un échantillon 0,05 10 non oxydé âgé de plusieurs dizaines de jours, présenté sur la figure III.44, montre que ces échantillons ne présentent aucune cristallinité. Aucun pic n'est par ailleurs observable lors de l'étude par DSC, et l'échantillon montre un fond continu homogène et sans présence d'aiguilles au MEB.

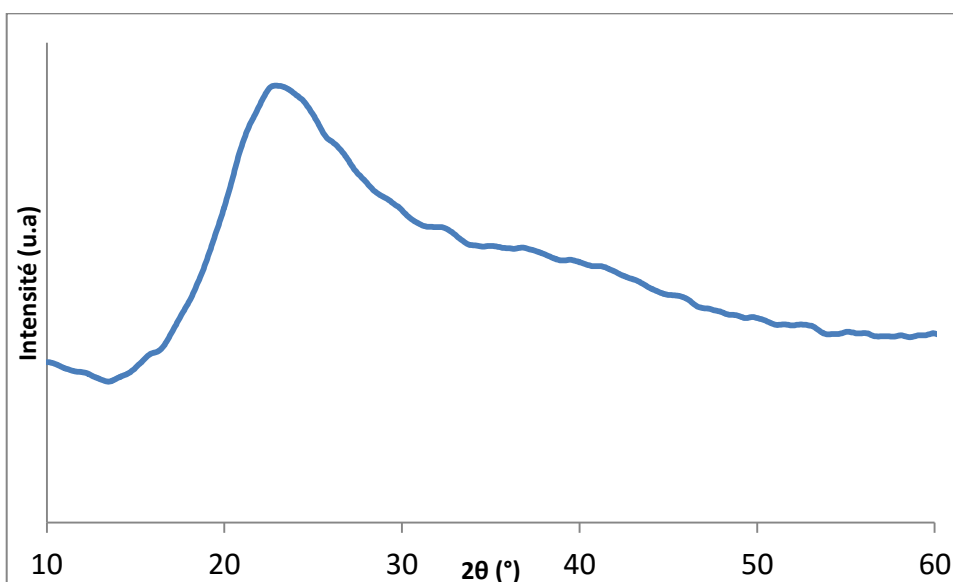


Figure III.44 : diffractogramme d'un échantillon 0,05 10 non oxydé âgé de plusieurs dizaines de jours.

Ces échantillons ne forment donc pas de fer à l'état bas spin ou très peu, mais on a cependant formation d'une phase amorphe analogue à celle présente dans les échantillons G<sub>120</sub> ; en particulier l'allure globale du diffractogramme de l'échantillon 0,05 10 ressemble beaucoup à celle du diffractogramme du gel G<sub>120</sub> quelques heures après sa synthèse. Une concentration en fer de 0,05 M n'est donc pas suffisante pour entraîner la cristallisation du polymère ; de plus, la division de la concentration en fer par deux entraîne une division de l'intensité de la bande d'absorption à 532 nm par au moins 8, ce qui ne suit pas la loi de Beer-Lambert. Très peu de fer bas-spin a donc été généré par rapport aux systèmes plus concentrés. La longueur moyenne des chaînes d'un polymère dynamique étant proportionnelle à la racine carrée de la concentration en monomère, on peut supposer que l'absence de bas spin dans l'échantillon 0,05-10 est liée à la présence de chaînes trop courtes pour sa stabilisation et à des points de réticulation peu nombreux.

Une autre observation compatible avec l'hypothèse des chaînes plus courtes pour les échantillons à 0,05 M est leur vitesse d'oxydation: ils deviennent bruns beaucoup plus rapidement que les échantillons à 0,1 M (voir sur la figure III.45 l'aspect d'un composite 0,05-10 45 jours après sa préparation). Il est connu que l'oxydation des atomes de fer dans un polymère fer-triazole se fait à partir des fers terminaux ; une oxydation plus rapide de l'échantillon indique par conséquent une proportion plus importante de fers terminaux, et donc des chaînes plus courtes. Le plus faible nombre de points de réticulation entraîne une plus faible stabilité de l'état bas spin, ce qui rend l'échantillon d'autant plus vulnérable à l'oxydation.



Figure III.45 : aspect d'un composite 0,05-10 45 jours après sa préparation.

### c) Système Sec

Grâce aux différentes caractérisations effectuées sur l'échantillon, on a pu relier les différentes propriétés du composite, concernant sa transition de spin mais aussi son

comportement rhéologique, aux composantes amorphes et cristallines du polymère. Nous avons cherché à isoler la partie cristalline de l'échantillon afin de pouvoir mieux la caractériser et ainsi obtenir la structure cristalline du polymère. Cette expérience peut aussi permettre de vérifier le rôle de la phase amorphe dans la gélification de l'échantillon, et apporter des informations sur la nature de l'équilibre existant entre les phases amorphes et cristallines.

Pour cela, nous avons plongé un échantillon composite et un échantillon du système témoin sans particule dans un flacon d'éthanol absolu, puisque nous avons déjà vu que ce solvant favorisait la précipitation du polymère, pouvant impliquer la formation préférentielle de la phase cristalline. Le contenu des piluliers floconne immédiatement, et une suspension rose se forme alors dans l'éthanol. Cette suspension est alors centrifugée afin de la faire décanter, le surplus de solvant est éliminé puis le culot obtenu est redispersé dans de l'éthanol. La suspension obtenue est centrifugée à nouveau, le surnageant éliminé. Cette opération est renouvelée trois fois afin de laver la poudre de toute trace d'éthylène glycol et d'eau. La masse de poudre obtenue correspond approximativement à la masse de composé de spin attendue par rapport à la masse de réactifs introduits (40,4 mg pour un échantillon de 1 mL) additionné de la masse des nanoparticules dans le cas du composite. La poudre peut être « réhydratée » en ajoutant un volume du mélange de solvants.

On obtient ainsi une poudre rose sèche une fois l'éthanol évaporé, comme visible sur la figure III.46. Les diffractogrammes des systèmes composite et témoin avant et après séchage ainsi qu'après réhydratation sont présentés respectivement en haut et en bas de la figure III.47.



Figure III.46 : aspect de l'échantillon témoin après séchage

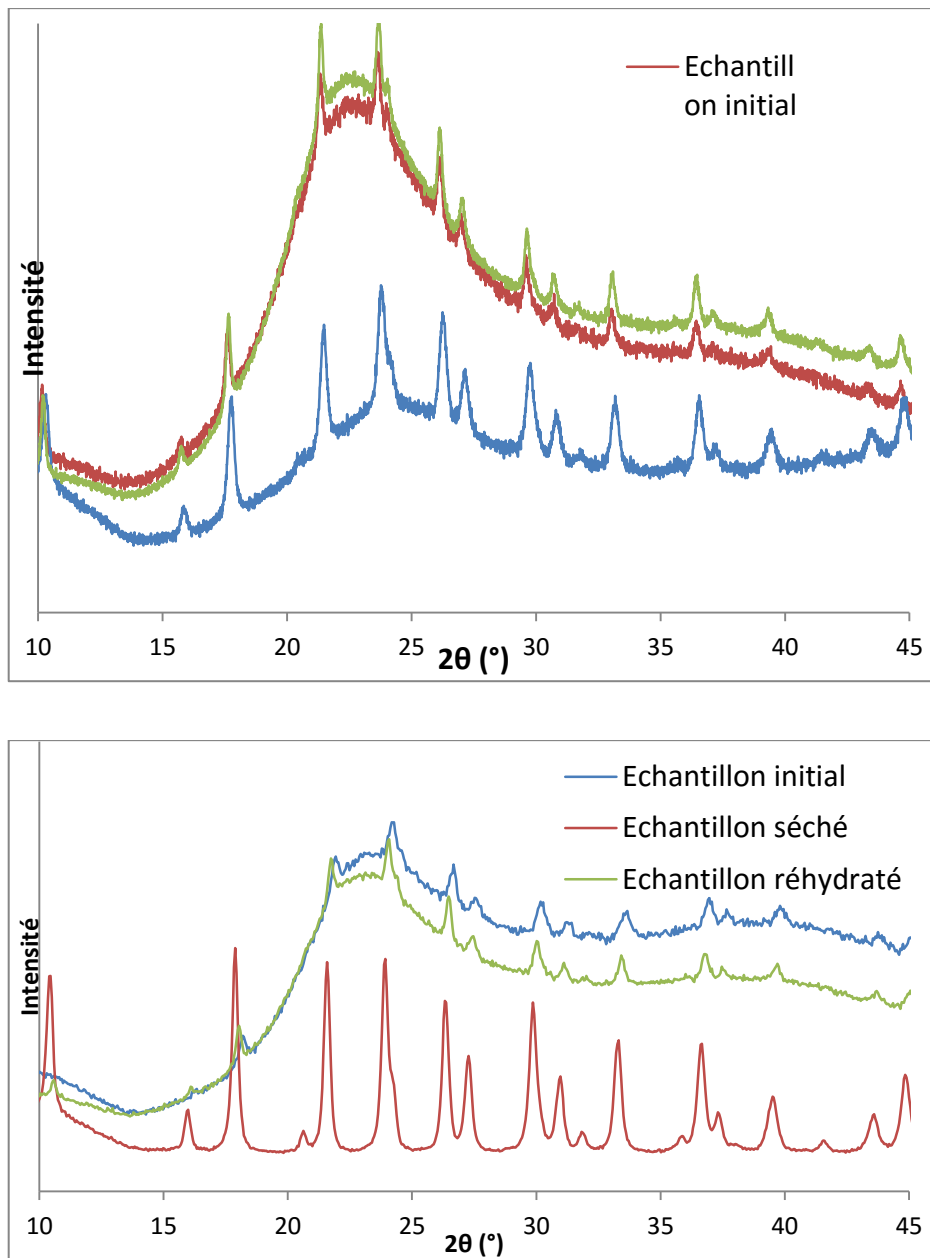


Figure III.47 : diffractogramme des systèmes  $G_{120}$ , en haut, témoin, en bas, avant séchage, après séchage et après réhydratation de la poudre par le mélange de solvant.

On peut voir sur le diffractogramme du composite séché une forte diminution de l'intensité des pics amorphes, impliquant que nous avons bien obtenu majoritairement la phase cristalline. L'intensité résiduelle provient des nanoparticules de silice, ce qui est confirmé par le diffractogramme du système sans particule : il ne reste plus que la contribution cristalline. La conservation de la totalité de la masse de composé à transition de spin indique vraisemblablement que le séchage n'a pas éliminé la phase amorphe, mais que la

phase amorphe s'est rétracté autour de la phase cristalline, comme schématisé sur la figure III.48.

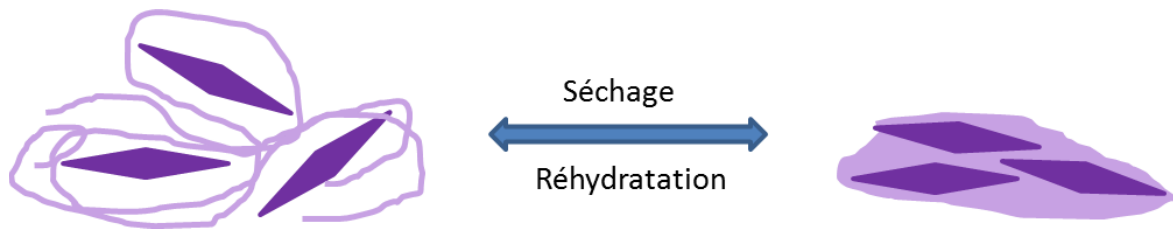


Figure III.48 : mécanisme supposé du séchage et de la réhydratation des échantillons sur leur structure : les cristallites sont représentées par les losanges violets foncés, et la phase amorphe par le tracé violet clair.

La position des pics fins constituant la signature cristalline de l'échantillon est identique à ce qui est observé pour l'échantillon hydraté, signifiant ainsi que la structure cristalline est conservée au cours du séchage. Les poudres obtenues ont ensuite été mouillées par le mélange de solvant éthylène glycol/eau. On obtient alors à nouveau pour le système sans particule une solution rose visuellement homogène ; dans le cas du composite, si la quantité de solvant rajoutée correspond à ce qui était présent dans l'échantillon initial, le gel est régénéré. Cette observation provient d'une ré-expansion (ou regonflement) de la phase amorphe, visible sur le diffractogramme des échantillons resolvatés ; le processus est donc réversible. La poudre obtenue en séchant le système témoin a ensuite été observé au MEB, et les clichés obtenus sont visibles sur la figure III.49. Les aiguilles déjà observées constituent alors l'intégralité de la poudre observée ; ceci confirme que la phase cristalline caractérisée par DRX et responsable de la transition de spin réversible et abrupte visible à la DSC correspond à ces objets anisotropes.

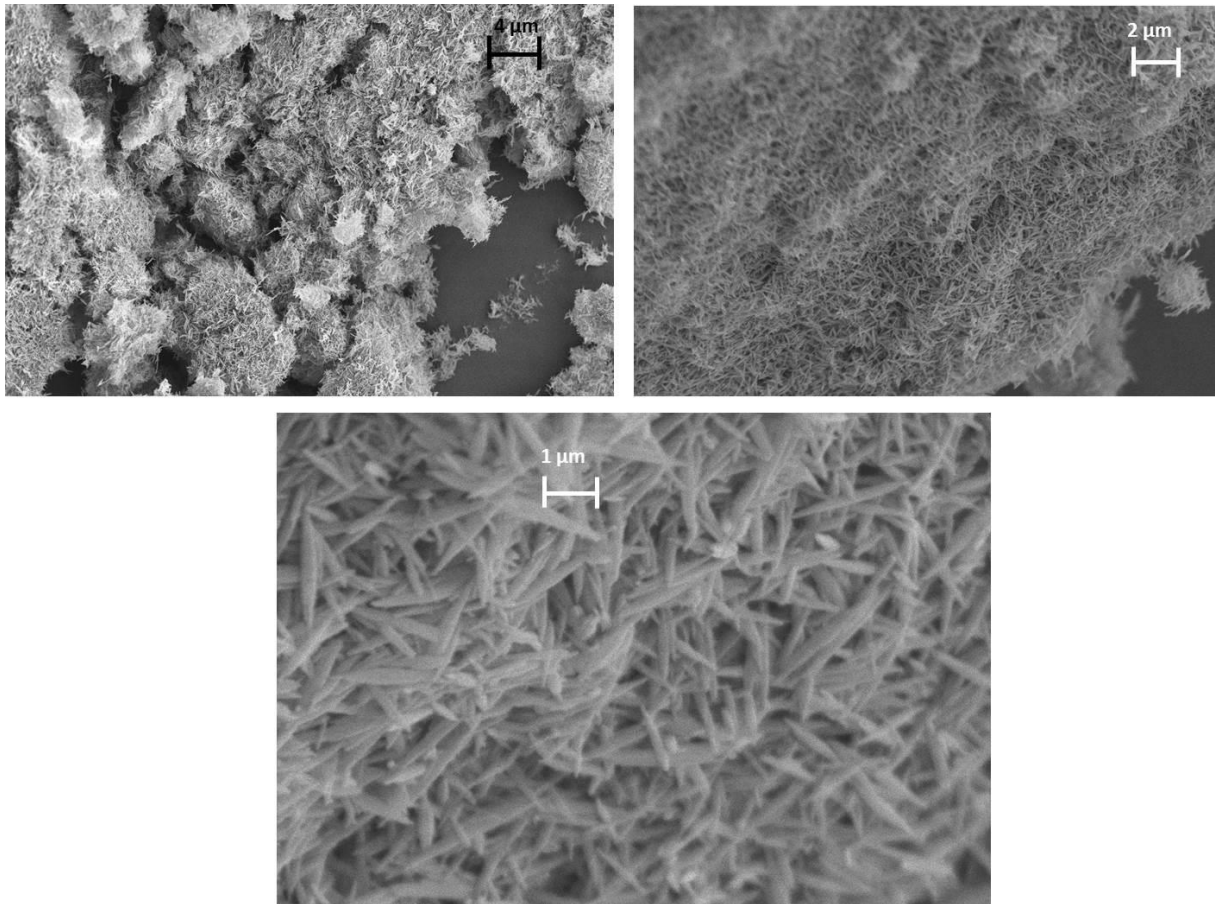


Figure III.49 : image MEB de la poudre sèche obtenue à partir de l'échantillon témoin

La transition de spin de la poudre sèche et cristalline obtenue a ensuite été caractérisée par DSC et magnétométrie afin de pouvoir être comparée avec la transition du système hydraté. Sur la figure III.50 sont présentées les superpositions du deuxième cycle des études DSC du témoin (à droite) et du composite (à gauche) secs avec les systèmes hydratés. Le tableau III.9 résume les enthalpies de transition montantes et descendantes en J/g des systèmes secs. Sur la figure III.51 est représentée la comparaison du comportement magnétique du système G<sub>120</sub> avant et après séchage, et sur la figure III.52 la comparaison du comportement magnétique du système témoin avant et après séchage.

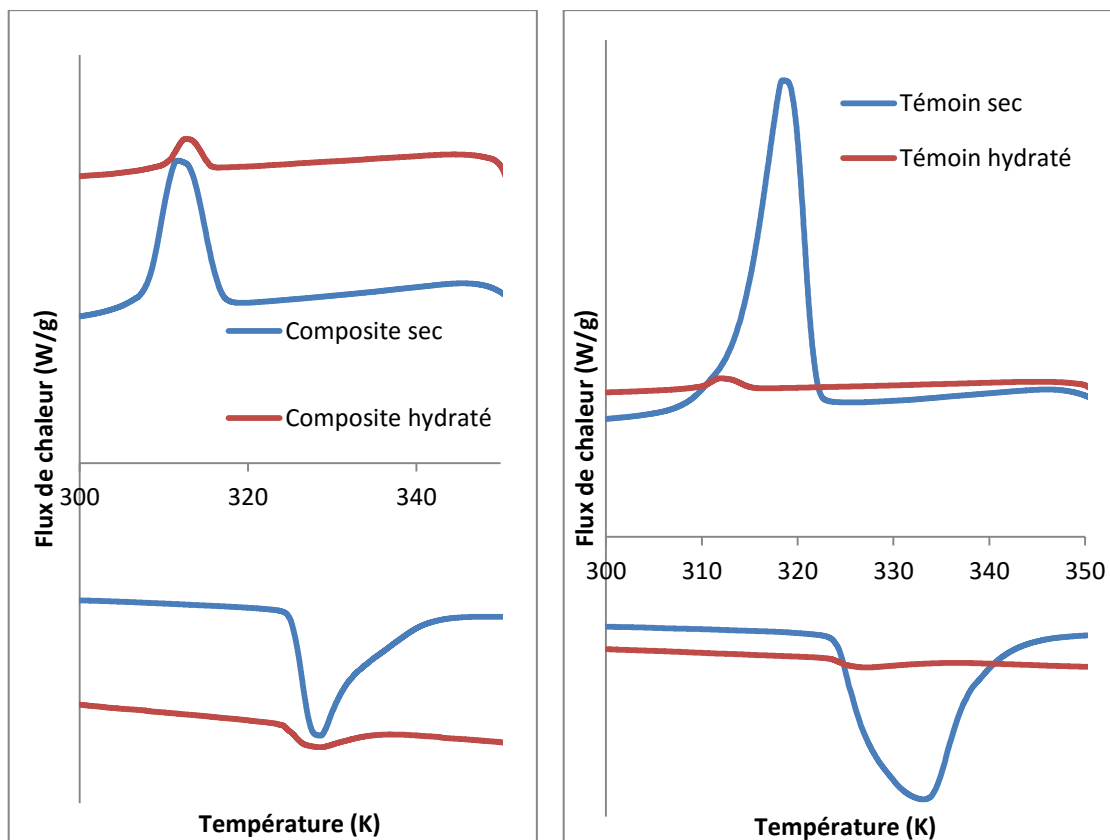


Figure III.50 : superpositions du deuxième cycle des études DSC du témoin (à droite) et du composite (à gauche) secs et du deuxième cycle des études DSC des mêmes systèmes hydratés. Le cyclage s'est fait à une vitesse de 5 K/minute.

|  | Transition montante | Transition descendante |
|--|---------------------|------------------------|
| $\Delta H$ Système composite                   | 8,7 J/g             | 7,9 J/g                |
| $\Delta H$ Système témoin                      | 35,3 J/g            | 36 J/g                 |
| Température de transition du système composite | 343 K               | 329 K                  |
| Température de transition du système témoin    | 343 K               | 329 K                  |

Tableau III.9 : récapitulatif des enthalpies (obtenues à partir de la DSC) et des températures de transition montantes et descendantes (obtenues à partir de la magnétométrie) en des systèmes secs obtenues à partir de la DSC pour précédemment décrites.



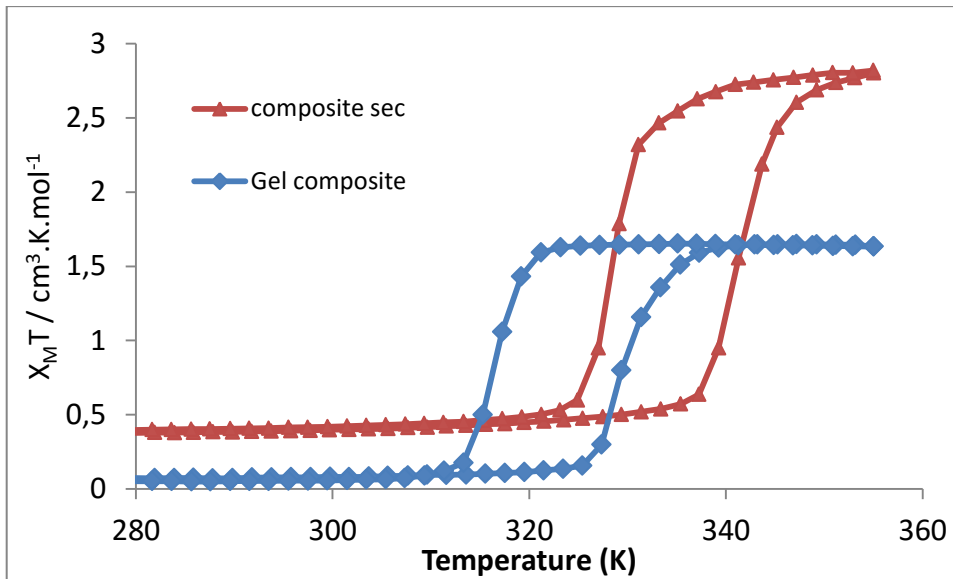


Figure III.51 : comparaison du comportement magnétique du système  $G_{120}$  au cours du deuxième cyclage avant et après séchage. Le cyclage s'est fait à une vitesse de 5 K/minute.

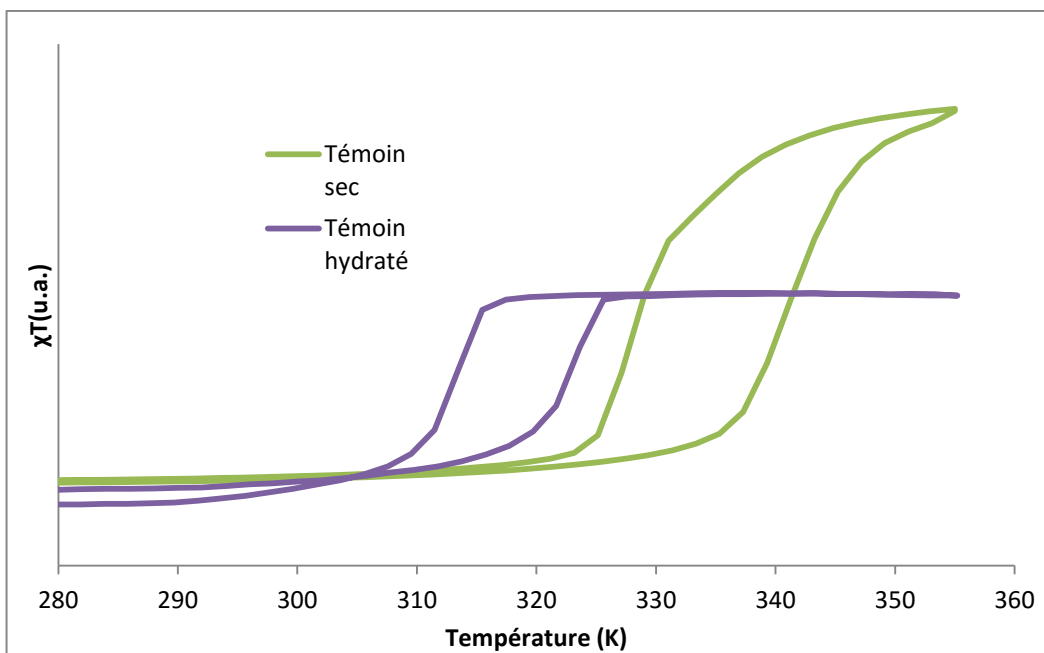


Figure III.52 : comparaison du comportement magnétique du système témoin au cours du deuxième cyclage avant et après séchage. Le cyclage s'est fait à une vitesse de 5 K/minute.

Les températures de transition et la largeur de l'hystérésis sont du même ordre de grandeur ; cette observation confirme le rôle prépondérant de la phase cristalline dans le comportement de transition de spin de l'échantillon. On remarque néanmoins que les températures de transition sont plus élevées pour les systèmes secs que pour les mêmes systèmes solvatés, ce qui reflète là encore une modification de l'environnement. La largeur de l'hystérésis est très peu modifiée dans le cas du composite, alors qu'elle augmente au cours du séchage pour le système témoin. L'origine de ces modifications fait l'objet de la discussion du paragraphe suivant.

Concernant les enthalpies de transition, les valeurs pour le système témoin sont très proches de ce qui a été mesuré pour des systèmes similaires dans la littérature<sup>157</sup>. Les enthalpies exprimées ici étant massiques, il est naturel que celle du composite, dans la masse duquel est comprise la masse des nanoparticules, soit inférieure à celle du témoin. La masse de composé à transition de spin dans un échantillon de 1 mL étant de 40,4 mg et celle de nanoparticules de 140 mg, on obtient une proportion massique de composé de 22% sur la poudre étudiée. On constate que le rapport des enthalpies ( $\frac{8}{36} = 0,222$ ) correspond bien à cette proportion. La présence de nanoparticules de silice dans la poudre cristalline ne semble donc pas perturber significativement ses propriétés de transition de spin.

#### **IV. Discussion à propos de l'influence de chaque constituant du système sur les propriétés de transition de spin**

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, la transition de spin des polymères fer-triazole a été très majoritairement étudiée sous forme solide, en général celle d'une poudre microcristalline, seule ou dispersée dans une matrice dans le cas des composites ; dans le cas des gels supramoléculaires, le polymère est intégralement sous forme amorphe.

Il n'y a donc pas à notre connaissance de description d'un système fer-triazole solvaté semi-cristallin, et les rôles respectifs d'une phase amorphe et d'une phase cristalline n'ont pas été étudiés. Nous allons donc présenter ici des hypothèses sur le rôle de chacun de ces constituants sur la transition, ainsi que sur l'influence des nanoparticules de silice qui est intimement relié à celle de la phase amorphe.

Afin de comprendre l'influence des différents composants sur les deux caractéristiques de la transition de spin des échantillons, qui sont la largeur de son hystérésis et ses températures de transition, il est nécessaire de bien réaliser que le système observé est multi-échelle : l'atome de fer possède une première sphère de coordination, constituée des cycles triazoles, dont la fonctionnalisation impacte directement la transition. Une deuxième sphère de coordination est constituée des contre-anions et des molécules de solvants, qui vont avoir un rôle important sur les températures de transition, mais aussi sur la largeur de l'hystérésis, puisque la taille du contre-anion aura une influence sur les distances inter chaînes, donc sur la coopérativité entre les sites de fer<sup>159</sup>. L'organisation des chaînes entre elles constitue l'échelle suivante de l'échantillon ; elle peut être très régulière et dense dans la phase cristalline, ou posséder une structure plus relâchée dans la phase amorphe. L'influence de cette organisation sur les propriétés de spin, en particulier sur la coopérativité entre les sites de fer, est évidente. Enfin, les différents objets constitués de groupes de chaînes, comme les cristallites, sont eux même en interaction avec le reste de l'échantillon, constitué de la phase amorphe, du solvant et des nanoparticules.

Pour les systèmes  $G_{120}$  solvaté et sec ainsi que pour l'échantillon témoin sec, on remarque que la largeur de l'hystérésis est constante avec une valeur de 15 K, tandis que le témoin solvaté présente une hystérésis large d'environ 11 K. L'étude cinétique a pourtant démontré que le caractère coopératif et mesurable de la transition était lié à la présence des cristallites en forme d'aiguilles, qui présentent dans tous les échantillons la même taille, la même forme et qui correspondent à la même structure cristalline. La largeur de l'hystérésis est donc influencée par une coopérativité entre les cristallites, vraisemblablement véhiculée par la phase amorphe : le sol témoin ne possède pas le réseau élastique du système  $G_{120}$  qui peut transmettre l'information entre les cristallites. Lors du séchage, la phase amorphe se retrouve « plaquée » contre les cristallites (figure III.48) et peut alors permettre l'existence d'une coopérativité entre les cristallites, très proche de celle induite par le réseau réticulé de  $G_{120}$ , d'où l'obtention d'une largeur d'hystérésis commune de 15 K.

Si l'on considère les températures de transition, on constate l'existence de différences entre chaque système : le système témoin hydraté change d'état de spin aux températures les plus basses (311 K / 322 K), puis le système  $G_{120}$  (316 K / 330 K) et enfin les systèmes secs qui changent d'état aux mêmes températures (329 K / 343 K). L'origine de ces disparités est assez complexe à déterminer, mais semble liée à la densité de phase amorphe autour des

cristallites. En effet, les nanoparticules du système  $G_{120}$  ont tendance à concentrer localement la phase amorphe, ce qui est visible sur les images de cryo-fracture de la figure III.29. On peut donc proposer le modèle de la figure III.52 pour l'entourage en phase amorphe des cristallites dans les différents échantillons.

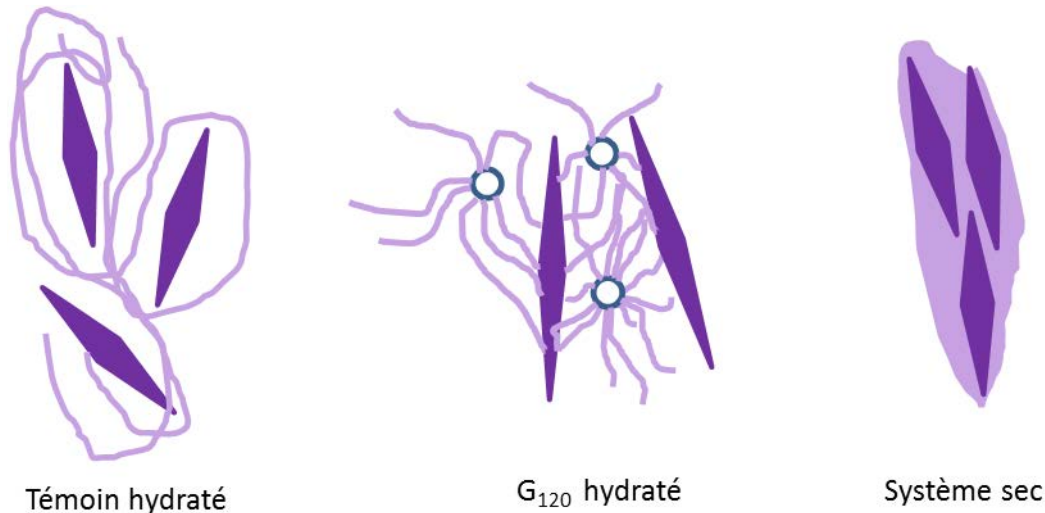


Figure III.52 : représentation schématique supposée de l'environnement de la phase cristalline dans les différents systèmes.

Il est difficile de conclure sur la raison de l'influence de la densité de la phase amorphe sur les températures de transition. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : la concentration de phase amorphe pourrait entraîner l'existence d'une « pression chimique » décalant les transitions vers des températures plus élevées. En considérant la grande surface des cristallites par rapport à leur taille, on peut aussi considérer que leur interface joue un rôle crucial dans la transition de spin. Les sites à l'interface, moins stabilisés que le cœur de la phase cristalline, transiteraient à des températures plus basses et « entraîneraient » la transition de l'ensemble de l'échantillon. Le recouvrement de cette interface par la phase amorphe permettrait alors de réduire cette déstabilisation et expliquerait l'augmentation des températures de transition.

## Conclusion

Un composite hybride à transition de spin a donc été obtenu grâce à la sélection d'une fenêtre de paramètres expérimentaux, cruciale pour l'obtention des propriétés désirées. Nous avons vu comment, grâce au choix du solvant, de la concentration et des conditions

expérimentales en général, on pouvait obtenir le composé  $\text{Fe}(\text{Atrz})_3\text{SO}_4$  sous une forme semi cristalline. Le choix judicieux d'une fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de silice a permis de maximiser l'interaction les reliant réseau amorphe de chaînes de polymère de coordination. Les cristallites dispersés de façon homogène dans le gel obtenu assure quant à eux la présence d'hystérésis pour la transition de spin et son caractère abrupt. De plus, les nanoparticules de silice semblent avoir une influence importante sur les propriétés de transition de matériau, en assurant la transmission de la coopérativité entre tous les constituants du système et augmentant localement la densité de polymère.

Cette approche hybride est inédite pour la préparation de matériaux à transition de spin et semble a priori transposable aux autres polymères fer-triazole ; la contrainte repose sur les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention d'un système semi-cristallin, et sur la fonctionnalisation de surface des particules.

Nous allons maintenant montrer comment ce système constitue un point de départ intéressant pour l'élaboration de matériaux à transitions de spin facilement manipulables.

# Chapitre 4 : Elaboration d'un matériau à transition de spin manipulable à partir du gel $G_{120}$

## I. Principe de la méthode

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le mélange *in situ* de nanoparticules de silice judicieusement fonctionnalisées et des précurseurs du polymère  $Fe(Atrz)_3 \cdot SO_4$  dans les bonnes conditions de synthèse mène à la formation d'un gel supramoléculaire hybride à transition de spin. Si les mesures rhéologiques ont confirmé sa nature de gel, le matériau créé reste néanmoins d'une grande fragilité et difficile à manipuler. Nous avons donc étudié les possibilités mettre en forme plus en avant le matériau afin de le rendre aisément manipulable sans perdre ses propriétés de transition de spin.

L'objet de ce chapitre va être la description du procédé mis au point permettant l'obtention du matériau en question et la caractérisation de ses propriétés et de leur stabilité.

La principale idée de préparation du matériau final est l'utilisation de silanes volatils pour l'imprégnation du gel supramoléculaire formé précédemment. Le solvant majoritaire dans l'échantillon étant un diol, les organosilanes seront solubles dans le milieu et disponibles pour la formation de silice. En raison de la nature hydratée du gel (10% d'eau) et de sa forte acidité, la pénétration des vapeurs de silane entraînera leur hydrolyse suivie de la condensation des silanes en suivant un procédé sol-gel classique. Ainsi, en poursuivant l'imprégnation jusqu'à obtenir une densité de silanes suffisantes, on devrait obtenir à la fin du processus une matrice de silice à l'intérieur du matériau (et non pas des nanoparticules comme pour le procédé Stöber décrit précédemment, en raison de l'acidité du gel), lui conférant ainsi une plus grande résistance mécanique.

Afin de ne pas modifier le processus de mûrissement des gels et du composé à transition de spin qui, comme on l'a vu précédemment, est très sensible aux perturbations extérieures, l'imprégnation par les silanes s'effectue sur des gels dont l'évolution cinétique est terminée, donc âgés d'au moins 7 jours. Cette précaution est rendue possible par la stabilité dans le temps des gels. Des essais préliminaires sur un échantillon témoin sans particules ont montré que l'échantillon subit une séparation de phase avant que la matrice de silice puisse

être formée, renforçant ici l'intérêt des particules de silice pour la préparation d'un matériau homogène et stable.

Plusieurs variables de l'expérience ont été identifiées :

- La nature du silane employé
- La forme du récipient dans lequel le gel est au préalable placé
- La température de l'évaporation
- La durée d'exposition aux vapeurs de silane

Les deux dernières variables sont intimement liées : la température influe directement sur la pression de vapeur saturante du silane, qui va par la suite influencer la cinétique de pénétration du silane à l'intérieur de l'échantillon. Pour assurer la répétabilité des expériences, nous avons choisi de fixer la température à 25°C en plaçant le dessiccateur dans une étuve. L'étude de la cinétique de formation de la matrice s'effectue alors en contrôlant le temps d'exposition du gel aux vapeurs de silane.

Le dispositif mis en place pour l'expérience est le suivant : l'échantillon composite est tout d'abord préparé suivant le protocole décrit dans le premier chapitre. Il est ensuite placé dans un récipient de taille et de forme variable, et laissé à mûrir dans une enceinte confinée afin d'éviter toute évaporation du solvant. Une fois l'échantillon considéré « mature », soit 9 jours dans les conditions choisies à la fin du chapitre précédent, il est placé dans une enceinte étanche contenant un volume du silane choisi. L'échantillon dans son moule est donc confiné dans une enceinte saturée en vapeur de silane, comme schématisé sur la figure IV.1.

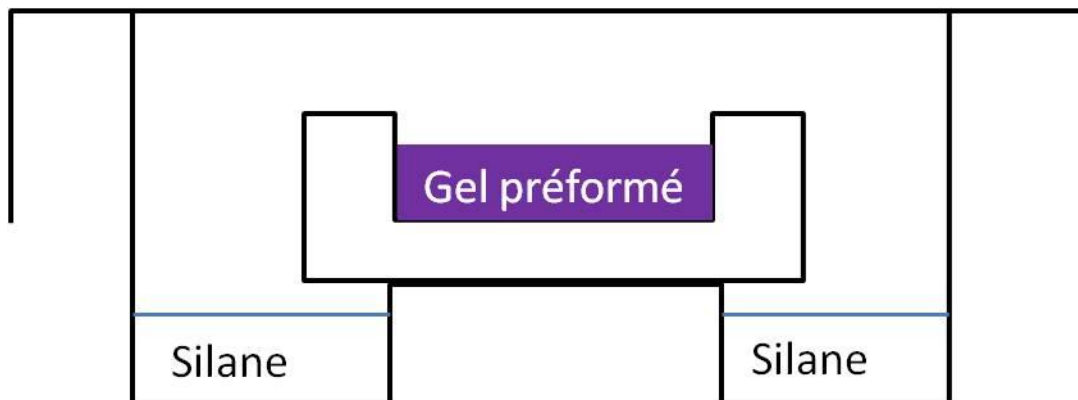


Fig IV.1 : dispositif de test d'imprégnation du gel par des vapeurs de silane

## II. Premiers essais et expérimentations sur la nature du silane

Les premiers essais ont été menés sur des gels préparés dans des piluliers de 4mL comme utilisés dans le premier chapitre. Cependant le premier essai a mené à une séparation de phase importante de l'échantillon, avec la formation d'une croûte solide à la surface. Les essais suivants ont donc été menés sur des échantillons possédant une plus grande surface d'échange avec le silane. Pour cela, après que les échantillons composites aient été synthétisés, ils ont été étalés sur des lames de verre ou d'aluminium de façon à former un film fin d'une épaisseur inférieure à un millimètre. Ils ont ensuite été placés dans des enceintes contenant différents silanes. Les observations concernant l'aspect des films après exposition aux différents silanes sont résumées dans le tableau IV.1. Les formules chimiques des différents silanes employés sont présentées sur la figure IV.2

| Nature du silane | TMOS  | TEOS  | MTEOS   | Phényl triéthoxysilane                             | Chloropropyl triéthoxysilane  |
|------------------|---|-------|---|--|---|
| Résultat         | Formation d'un film trop rigide qui se craquèle lors de la polymérisation en 24h pour le TMOS et 72h pour le TEOS |       | Début d'élasticité à J+4. Film manipulable à J+7  | Film épais et collant au bout de plus de deux mois | Donne au bout de plusieurs mois une pâte épaisse et oxydée                        |
| Nature du silane | GPTES   | APTES | 1,2bis (triéthoxysilyl) ethane  | 1,4 bis (triéthoxysilyl) benzène                   | Diméthyl diméthoxysilane  |
| Résultat         | Oxydation du fer avant polymérisation (< 7j)  |       | Peu de changement ; augmentation de la viscosité sur plusieurs mois sans solidification |  | En 24h : expulsion de solvant. Formation d'une pâte (stable) épaisse mais liquide |

Tableau IV.1 : observations macroscopiques de films composites après exposition aux vapeurs de différents silanes.



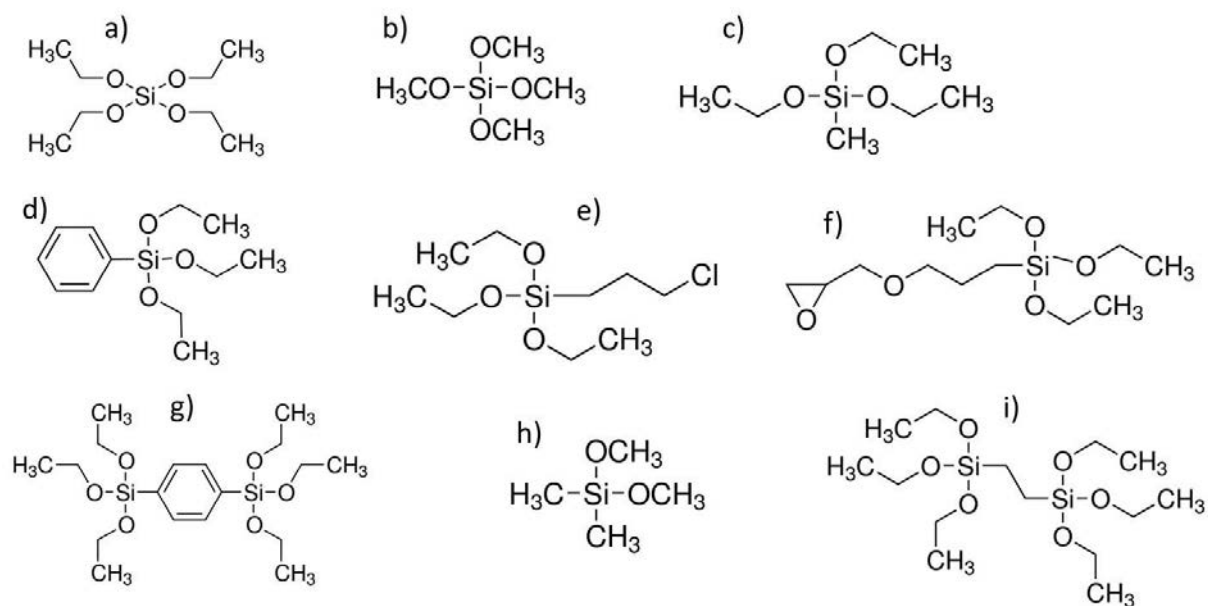


Figure IV.2 : formule chimique de a) tetraethyl orthosilicate (TEOS) ; b) tetramethyl orthosilicate (TMOS) ; c) méthyl triethoxysilicate (MTEOS) ; d) phényl triethoxysilane ; e) chloropropyl triethoxysilane ; f) Glycidyloxypropyl triethoxysilane (GPTES) ; g) 1,4 bis (triethoxysilyl) benzène; h) Diméthyl diméthoxysilane ; i) 1,2 bis (triethoxysilyl) ethane

Pour les échantillons exposés au glycidopropyltriethoxysilane (GPTES) et à l'aminopropyltriethoxysilane (APTES), le polymère à transition de spin est manifestement détruit : la coloration brune atteste d'une oxydation du fer(II) en fer(III), et les propriétés de transition de spin sont perdues. La composante organique de ces silanes, oxydante, les rend donc incompatibles avec le système considéré.

Dans les autres cas, la coloration violette intense des échantillons, caractéristique de l'état BS du fer(II) complexé par 6 triazoles, est conservée. De plus, la conservation de la transition de spin est attestée en chauffant les échantillons : ceux-ci se colorent en blanc avant de redevenir violets en refroidissant à température ambiante. Le matériau conserve donc ses propriétés de transition de spin, qui ne seront pas caractérisées plus en avant pour tous les silanes décrits ici. L'aspect typique « craquelé » d'un échantillon exposé pendant 24 heures à des vapeurs de TMOS est visible sur la figure IV.2.



Figure IV.2 : aspect d'un film composite déposé sur une plaque d'aluminium et exposé 24 heures à des vapeurs de TEOS.

La cinétique beaucoup plus rapide d'hydrolyse/condensation du TMOS s'explique par la nature des groupements alkoxydes attachés au silane : les réactions mises en œuvre lors du procédé sol-gel sont d'autant plus lentes que la chaîne alkyle dans le groupement alkoxyde est longue<sup>160-162</sup>. Concernant le phényl-triethoxysilane et le chloropropyltriethoxysilane, l'absence de gélification sur les temps d'observation peut être causée par la gêne stérique induite par les groupements relativement volumineux greffés sur l'atome de silicium<sup>163</sup>.

Concernant les propriétés mécaniques des échantillons, on peut comprendre assez facilement les différences de propriétés observées entre des échantillons exposés à des vapeurs de silanes possédant des nombres de groupements organiques différents attachés à l'atome de silicium. En effet, au cours du procédé sol-gel, un silane possédant 4 groupements alkoxydes comme le TMOS ou le TEOS va former 4 liaisons Si – O – Si, imposant ainsi une grande rigidité à la structure de silice formée : c'est pourquoi les films obtenus sont cassants et craquelés. En remplaçant un groupement alkoxyde par un groupe organique, comme pour le MTEOS, l'atome de silicium formera 3 liaisons Si – O – Si, permettant la formation d'un réseau réticulé mais possédant plus de flexibilité que pour le TEOS. Si l'on remplace un deuxième groupement alkoxyde, comme dans le cas du Diméthylidiméthoxysilane, chaque atome de silicium ne peut former que 2 liaisons Si – O – Si, ce qui entraîne la formation de chaînes (de polydiméthylsiloxane ou PDMS) qui, en l'absence d'un agent réticulant, ne pourront former un réseau solide ; l'échantillon reste liquide.

Mécaniquement, c'est le MTEOS qui présente le plus d'intérêt pour mettre en forme les échantillons. L'étude s'est donc concentrée sur ce silane pour la suite des expériences. Si cette technique d'exposition permet d'obtenir des matériaux manipulables, nous avons néanmoins constaté que la présence de nanoparticules de silice pour texturer le film pendant son mûrissement était indispensable afin d'assurer l'homogénéité du matériau final : sur l'intervalle de temps nécessaire au mûrissement et à l'exposition aux vapeurs de MTEOS, un échantillon témoin présente une séparation de phase, comme visible sur la figure IV.3. On peut de plus visualiser l'expulsion de solvants sous la forme de gouttes à la surface des échantillons

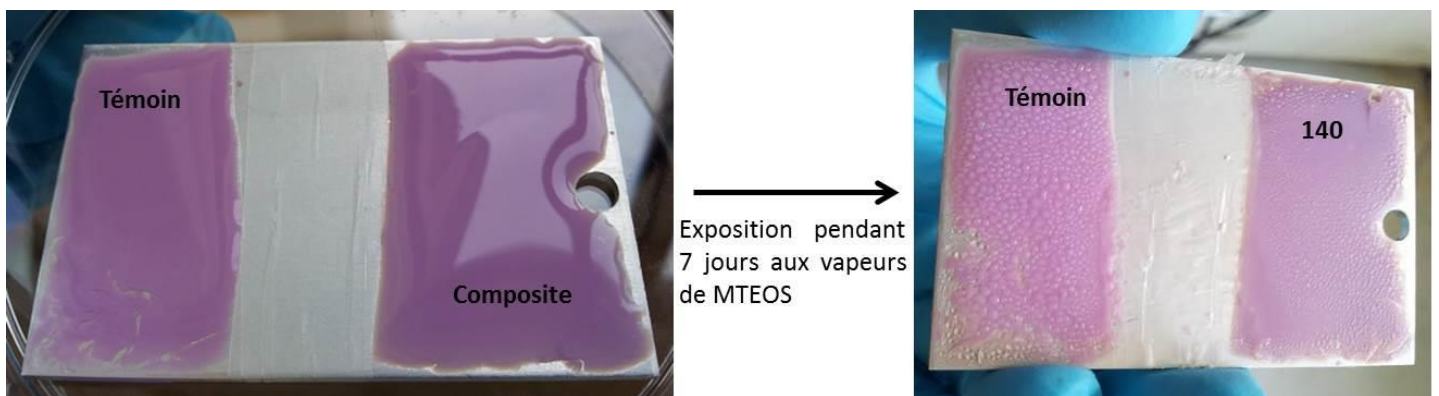


Figure IV.3 : aspects d'un film composite et d'un film du système sans particule déposés sur une plaque d'aluminium avant et après exposition pendant 7 jours à des vapeurs de MTEOS.

### III. Etude et caractérisation de l'échantillon exposé au MTEOS

#### 1. Mise en place du protocole et influence du temps d'exposition aux vapeurs de MTEOS

Nous avons observé qu'à la suite de sa sortie de l'enceinte saturée en MTEOS, la texture de l'échantillon continuait à évoluer. Il faut donc distinguer deux cinétiques à l'œuvre dans le processus : une cinétique d'imprégnation de l'échantillon par le silane, qui sera donc directement liée au temps d'exposition de l'échantillon aux vapeurs, et une cinétique d'hydrolyse/condensation du silane à l'intérieur du matériau, qui correspond à un mécanisme se poursuivant même une fois l'échantillon en dehors de l'enceinte. La caractérisation systématique du procédé nécessite donc de faire varier le temps d'exposition du matériau, puis d'observer le vieillissement de chaque échantillon au cours du temps.

Pour cette étude, la forme finale du moule dans lequel les échantillons ont été coulés a été choisie : il s'agit de moules de PTFE de 2 mm de profondeur, et d'environ 4 cm de longueur pour 2,5 cm de largeur. Ils sont remplis avec environ 2 mL d'échantillon frais, et laissés à mûrir pendant 9 jours dans un environnement confiné, jusqu'à obtenir un gel comme sur la figure IV.4.



Figure IV.4 : moule en PTFE rempli d'un gel composite mature

L'échantillon ainsi préparé ne coule pas et reste stable sur une période supérieure à deux mois ; ces caractéristiques sont compatibles avec les cinétiques précédemment observées.

Plusieurs moules sont ainsi préparés et placés dans un dessiccateur dont le fond a été rempli de MTEOS comme présenté sur la figure IV.5.



Figure IV.5 : composite coulé dans un moule en PTFE et placé dans un dessiccateur saturé de MTEOS

Les observations sur ces échantillons à différents temps d'exposition au MTEOS et au fur et à mesure de leur vieillissement sont consignées dans le tableau IV.2.

| Essais sur temps d'exposition au MTEOS après un mûrissement des échantillons dans moule pendant 7 jours |  |  |                        |                                  |   |   |
|---|--|--|------------------------|----------------------------------|---|---|
| Aspect une fois sorti de l'enceinte   |  |  |                        |                                  |   |   |
| Temps d'exposition  | J+1  | J+3  | J+5                    | J+7                              | J+13  | J+25  |
| 1 journée   | gel fragile ; perte de solvant et déphasage progressif |  |                        |                                  | liquide diphasé                                 | très fine pellicule à la surface ; s'oxyde plus rapidement que les gels composites    |
| 3 jours   |  |  |                        |                                  | très fine pellicule à la surface                |   |
| 5 jours   | gel fragile homogène<br>perte de solvant               | augmentation progressive de la viscosité apparente et perte de solvant |                        |                                  | Epaississement de la texture                    | Pâte/gel assez solide et homogène   |
| 7 jours   | gel fragile homogène<br>perte de solvant               | Formation d'une pellicule à la surface                                 | Début d'élasticité     | Elasticité de l'échantillon      | Echantillon homogène, démoulable et très souple | Raidissement progressif de l'échantillon ; reste très manipulable et souple           |
| 9 jours   | importante perte de solvant                            | perte de solvant   | formation de pellicule | pellicule qui commence à plisser | pellicule à la surface encore souple            | Séparation de phase ; croûte plissée et cassante et un fond incomplètement polymérisé |

Tableau IV.2 : aspect macroscopique des composites au cours du temps après différents temps d'exposition aux vapeurs de MTEOS

L'échantillon présentant les caractéristiques mécaniques les plus intéressantes est celui qui a subi une exposition au MTEOS une semaine. Il est facile de le démouler du PTFE, et présente une souplesse le rendant très manipulable. C'est donc ce temps d'exposition qui est choisi pour la suite des expériences, et le matériau obtenu et son évolution seront caractérisés plus en détail.

## 2. Caractérisation de l'échantillon exposé une semaine aux vapeurs de MTEOS

L'échantillon présente au bout de deux semaines l'aspect visible sur la figure IV.6.

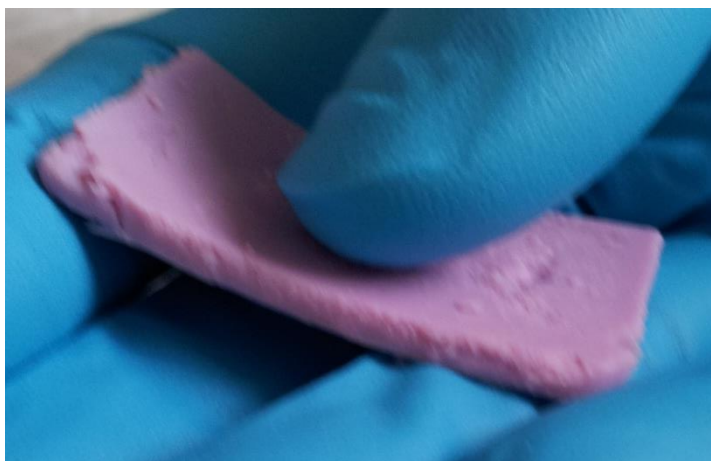


Figure IV.6 : aspect d'un composite exposé une semaine aux vapeurs de MTEOS et démoulé deux semaines après sa sortie du dessiccateur.

Il a été étudié par analyse mécanique dynamique afin de caractériser plus précisément ses propriétés (voir figure IV.7). On peut ainsi constater une forte augmentation du module de stockage par rapport au gel précédent (environ 1 MPa contre 10 kPa), ce qui justifie l'emploi de cette technique pour le renforcement du composite. L'échantillon présente de plus une certaine élasticité (déformation maximale autour de 15 %), facilitant d'autant plus sa manipulation.

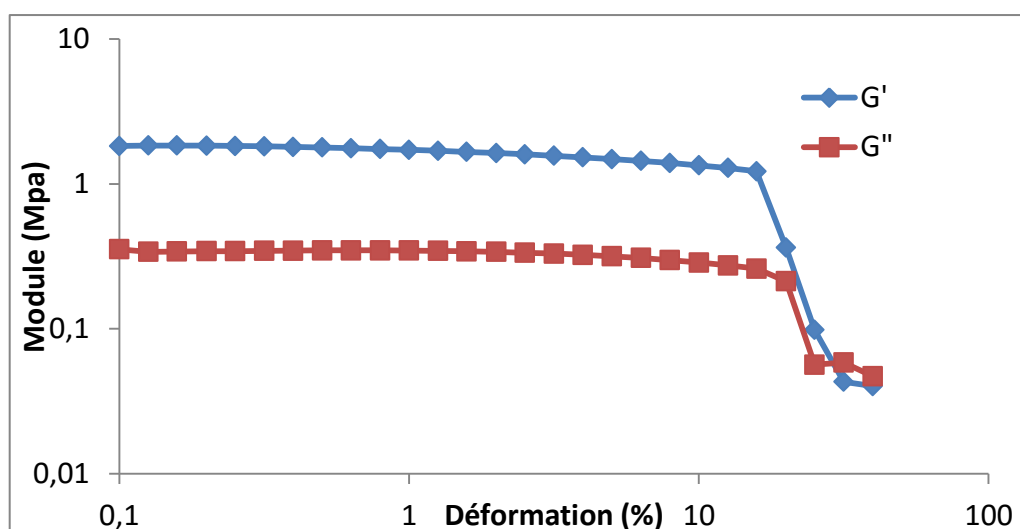


Figure IV.7 : comportement mécanique de l'échantillon exposé une semaine au MTEOS deux semaines après sa sortie du dessiccateur.

Une partie du matériau obtenu a été broyé et étudié par diffraction des rayons X afin de constater la présence éventuelle d'une phase cristalline ; le diffractogramme obtenu, ainsi

que celui d'un gel  $G_{120}$  pour comparaison, sont présentés sur la figure IV.8. On constate la présence de la même phase cristalline que celle caractérisée et décrite dans le chapitre 3, malgré l'important bruit de fond en raison de sa dilution dans la matrice de silice. L'épaisseur de l'échantillon lorsqu'il est placé sur le plot pour DRX est responsable d'un décalage en abscisse du diffractogramme, à l'origine des différences de position des pics entre le gel  $G_{120}$  et l'échantillon après exposition aux vapeurs de silanes. On en conclut donc que l'imprégnation en phase vapeur ne détruit ni ne modifie la structure cristalline du composé.

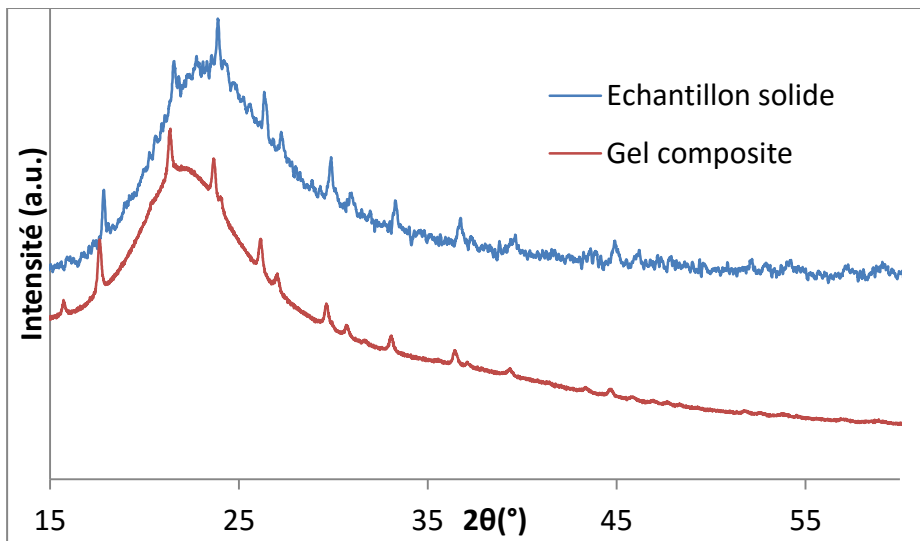


Figure IV.8 : superposition des diffractogrammes d'un gel composite et d'un composite exposé une semaine à des vapeurs de MTEOS

Les échantillons ont ensuite été observés au MEB afin de mieux caractériser leur microstructure (figure IV.9). Les aiguilles observées dans les échantillons initiaux sont toujours présentes, ce qui est cohérent avec l'étude par DRX présentée précédemment, puisque ces aiguilles sont associées à la phase cristalline. Ces aiguilles sont dispersées dans une matrice de silice. Il est intéressant de constater la présence résiduelle de nanoparticules de silice qui sont prises dans la matrice. On peut supposer que ces particules offrent un point de nucléation privilégié pour la formation de la silice, qui croîtrait à partir de ces points avant de former un réseau homogène. Ce réseau présente une porosité visible sur les images MEB de la figure IV.9, ce qui est probablement dû à l'hydrophobicité de la silice hybride formée à partir de MTEOS (présence d'une fonction méthyle sur chaque silicium).



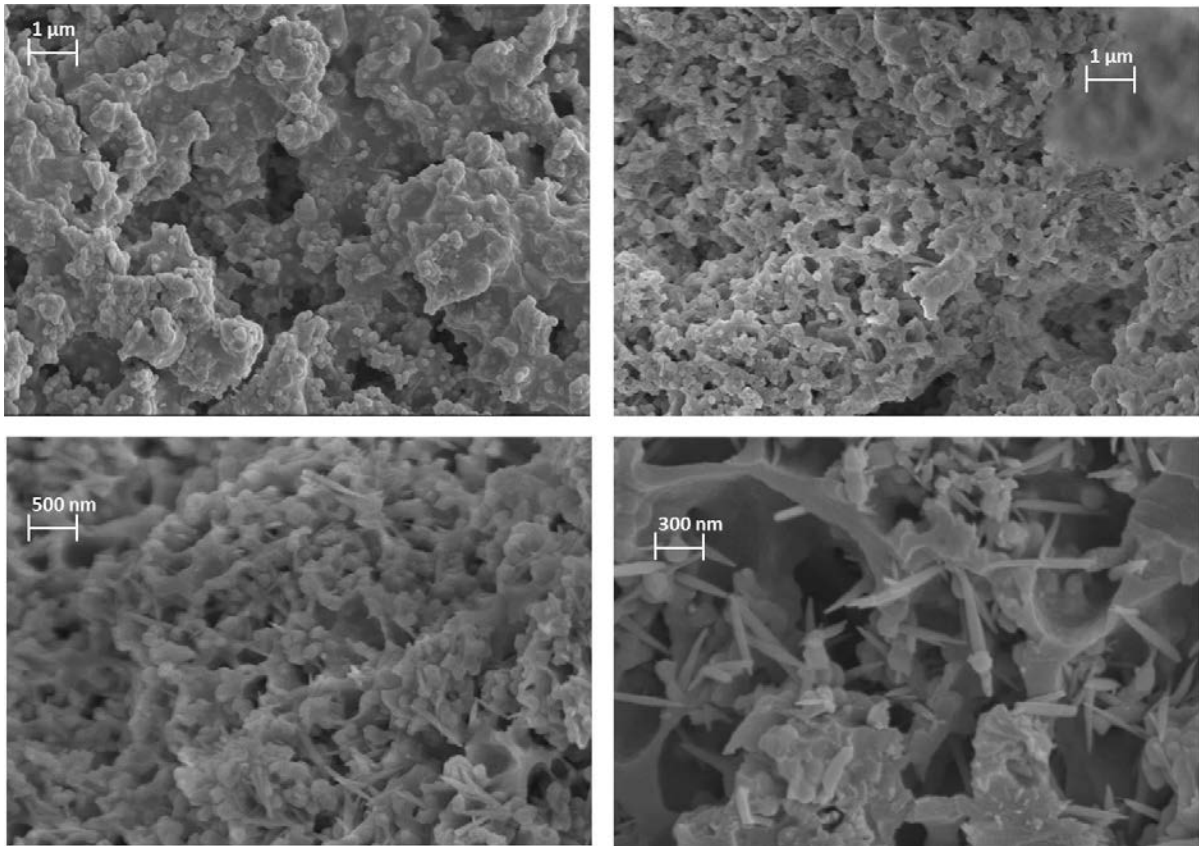


Figure IV.9 : Images MEB à différentes échelles d'un échantillon composite exposé une semaine à des vapeurs de MTEOS. Les deux images du haut montrent deux types d'architecture de la matrice qui ont pu être observées dans le matériau

En raison de l'éjection de solvant et de la polymérisation de silice dans l'échantillon au cours de son traitement, sa masse évolue. Un échantillon de 2 mL pèse initialement 2,640 g ; en raison de la perte de matière lors de sa mise en place dans le moule de PTFE, on a environ 2,4 g de produit qui est placé dans l'enceinte saturée en MTEOS. Après une semaine d'exposition et deux semaines de mûrissement, l'échantillon pèse alors en moyenne 2 g, correspondant donc à une perte de masse de 0,4 g. La quantité de composé à transition de spin étant d'environ 75 mg par échantillon, on obtient alors une proportion massique de 4 % de composé à transition de spin dans le composite manipulable obtenu.



#### IV. Discussion sur l'influence du traitement en phase vapeur sur les propriétés de transition de spin du matériau

La transition de spin du matériau hybride a été caractérisée par DSC. La figure IV.10 présente le deuxième cyclage en température d'un de ces échantillons, comparé avec celui d'un gel composite.

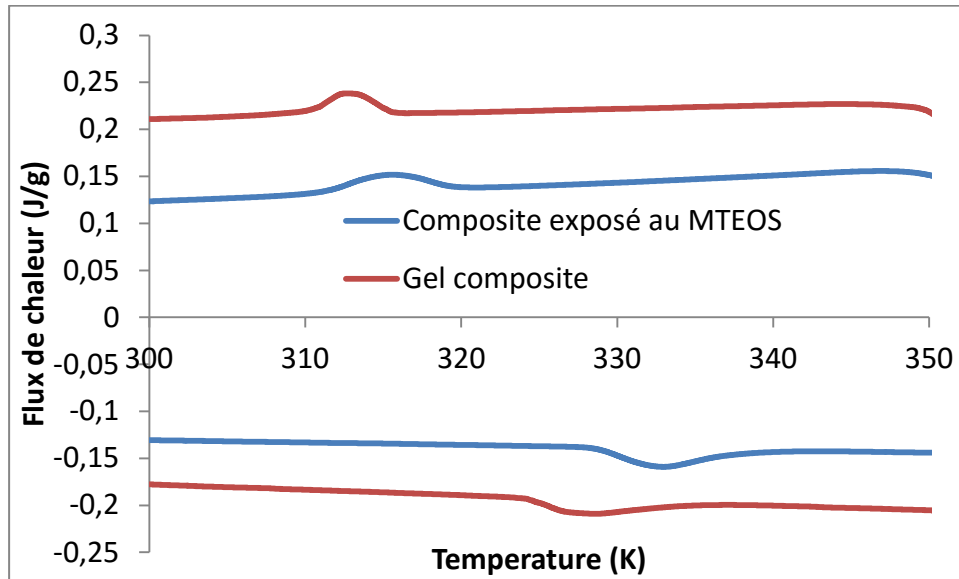


Figure IV.10 : comparaison des deuxièmes cycles d'étude par DSC de l'échantillon  $G_{120}$  avant et après son exposition au MTEOS. Le composite exposé au MTEOS a été caractérisé deux semaines après sa sortie du dessiccateur. Le cyclage en température s'est fait à une vitesse de 5 K/minute.

Les températures de transition sont proches de celles observées dans le gel composite initial ; la tendance indique un élargissement de l'hystérésis et un décalage vers des températures plus élevées. Cette tendance est cohérente avec ce qui est décrit dans la littérature pour des composites similaires<sup>45,164</sup>, pour lesquels les nanoparticules obtenues présentent des hystérésis particulièrement larges pour des nanoparticules de cette taille. Les hypothèses avancées reposent majoritairement sur la transmission élastique des vibrations liées à la transition de spin par la matrice rigide de silice<sup>165</sup>, et sur des effets de confinement des cristallites. Cependant, dans notre cas, les cristallites ne sont pas inclus dans la matrice de silice en raison de la relativement grande porosité de cette dernière ; il paraît donc peu probable que des interactions élastiques soient transmises. En revanche, il est possible que la précipitation de silice dans le composite force les cristallites à se rapprocher les unes des

autres. De plus, la réaction d'hydrolyse de MTEOS dans le matériau libère de l'éthanol, dont on a déjà décrit les effets sur le gel dans le chapitre III lors de l'obtention de la poudre sèche : il a tendance à confiner la phase amorphe au plus près des aiguilles, stabilisant d'autant plus l'interface des nanoparticules à transition de spin ; enfin, l'hydrophobicité de la matrice de silice et du MTEOS peut aussi augmenter ce confinement. Cette densification de la phase amorphe est probablement d'autant plus favorisée par l'éjection du solvant, puisque l'éthylène glycol est responsable de sa stabilisation. L'aspect supposé du matériau est schématisé sur la figure IV.11.

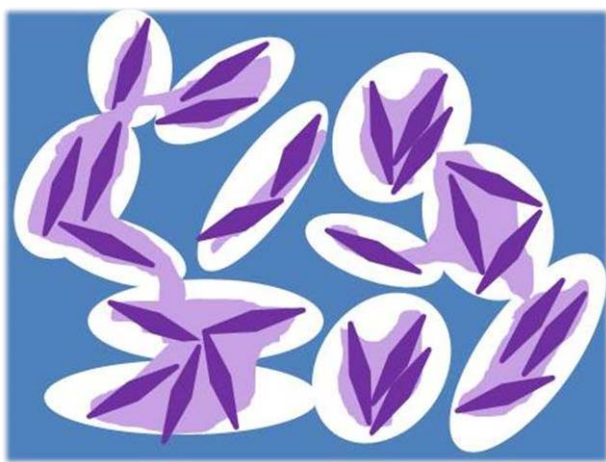


Figure IV.11 : représentation schématique de l'organisation du matériau : la matrice de silice est représentée par l'encadrement bleue, la phase cristalline par les losanges violets foncés et la phase amorphe par le tracé violet clair.

On a fait l'hypothèse dans le chapitre III qu'une largeur d'hystérésis d'au moins 15 K était synonyme de transmission de coopérativité entre les cristallites par la phase amorphe ; les échantillons considérés étaient macroscopiques, de taille centimétrique pour le système  $G_{120}$  et millimétrique pour les grains de poudre des systèmes secs. La largeur de l'hystérésis de la transition des systèmes exposés au MTEOS et l'aspect poreux de la matrice de silice permet d'émettre l'hypothèse qu'une taille critique de domaine est suffisante pour assurer une coopérativité correspondant à une hystérésis d'au moins 15 K : le polymère, confiné dans des pores micrométriques, n'interagit probablement pas avec l'ensemble de l'échantillon mais seulement avec le polymère contenu dans le pore dans laquelle il se trouve.

Les enthalpies mesurées pour les transitions montante et descendante et respectivement de  $1,4 \text{ J.g}^{-1}$  et de  $1,2 \text{ J.g}^{-1}$  ; ramené à la masse de polymère de coordination, on

obtient alors  $35 \text{ J.g}^{-1}$  et de  $30 \text{ J.g}^{-1}$ , ce qui est très proche des valeurs obtenues dans le chapitre III. Ceci confirme que la conservation de la phase cristalline lors du procédé permet de conserver les propriétés de transition de spin associées.

## V. Dégradation des échantillons et protection

Nous avons constaté que l'échantillon continue à évoluer au cours du temps après avoir été démoulé, à la manière de ce qui a été décrit dans le tableau précédent. Si l'exposition une semaine aux vapeurs de MTEOS à  $25^\circ\text{C}$  permet d'obtenir dans le mois qui suit la sortie du gel du dessiccateur un matériau aux propriétés mécaniques intéressantes, au fur et à mesure des semaines qui suivent, le matériau devient de plus en plus cassant jusqu'à avoir un comportement de céramique. De plus, la majeure partie de l'échantillon se décolore, comme visible sur la figure IV.11, pouvant correspondre à une déstabilisation de l'état BS en état HS, ou à une destruction plus systématique du polymère à transition de spin laissant alors transparaître la coloration de la matrice de silice. L'origine de cette décoloration sera étudiée plus en détail dans la partie suivante.



Figure IV.11 : aspect d'un composite exposé pendant une semaine aux vapeurs de MTEOS après 50 jours laissé à l'air libre

Etant donné que pendant cette évolution du matériau, on observe une éjection constante du solvant, nous avons supposé que les deux phénomènes étaient liés. De plus, les échantillons maintenus dans une boîte fermée ne se décolorent pas et restent souples, et une exposition d'un échantillon blanchi au mélange de solvants éthylène glycol / eau lui redonne sa couleur initiale.

Nous avons donc essayé de limiter cette élimination du solvant en recouvrant le matériau d'une substance étanche et hydrophobe, telle qu'une résine.

Les inclusions ont été effectuées dans les mêmes moules en PTFE que précédemment, d'une profondeur légèrement augmentée afin de permettre l'inclusion sur toutes les faces de la pièce découpée. Un premier essai a été effectué avec des résines époxydes, qui ont malheureusement immédiatement dégradé le composé à transition de spin : le pavé rose devient noirâtre. De plus, ces résines ont l'inconvénient d'être légèrement jaune, nuisant ainsi à la lisibilité de l'état de spin du matériau inclus. La deuxième piste explorée fut celle du PDMS, qui est un polymère de silicium très employé dans l'industrie et bien connu pour son hydrophobicité et pour la variation possible de ses propriétés mécaniques. La première voie de préparation du PDMS a été de réticuler des chaînes de PDMS terminées par des hydroxyles par du TEOS, comme expliqué sur le schéma IV.1.

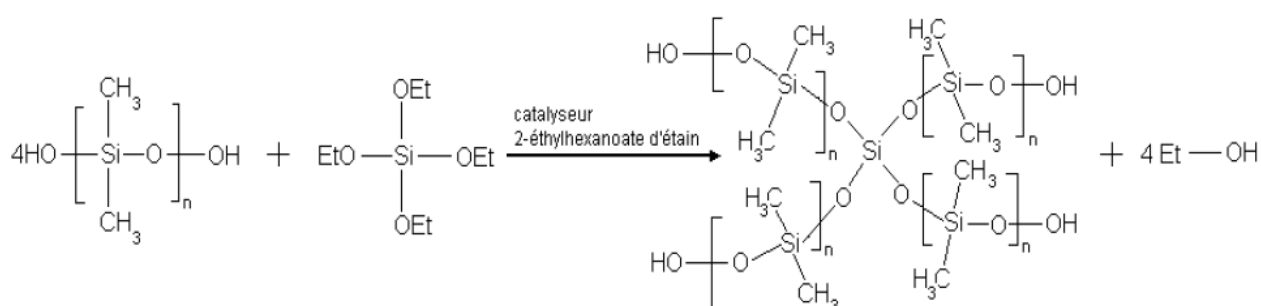


Schéma IV.1 : processus réactionnel de la réticulation de PDMS terminé par des silanols par du TEOS

Plusieurs longueurs de chaînes différentes ont été testées afin de choisir la formulation donnant les meilleures propriétés possibles. Les trois types de PDMS terminés silanols étudiés ont été des PDMS de 4200, 18000 et 27000 motifs de long en moyenne. Si le PDMS ayant une longueur de chaînes de 27 000 motifs présente des propriétés mécaniques intéressantes, tous les PDMS préparés suivant ce protocole ont l'inconvénient de s'opacifier au cours du temps, entraînant une perte de sensibilité sur la lecture de la coloration du matériau. Nous avons alors exploré d'autres méthodes de préparation d'une gangue en PDMS.

La formulation ayant donné le meilleur résultat est un PDMS commercial, le Bluesil RTV 141, produit par Bluestar Silicones. Sa préparation consiste à mélanger ses deux

constituants, qui réticuleront par polyaddition. Par rapport aux formulations essayées précédemment, il présente une bonne transparence, les propriétés mécaniques souhaitées et est facile d'usage.

Une fois le mélange effectué, la réticulation peut se faire à température ambiante mais n'est alors complète qu'au bout de plusieurs jours ; elle est activée par la température et est complète après 30 minutes de chauffage à 70°C.

Après optimisation, le procédé final est le suivant :

Le mélange est tout d'abord placé dans une cloche à vide afin de le dégazer, minimisant ainsi l'apparition de bulles d'air dans le PDMS une fois la réticulation achevée. Une fine couche du mélange de PDMS est coulée au fond du moule qui est placé 10 minutes dans une étuve à 70°C. Ceci permet d'amorcer la réticulation du PDMS, afin d'éviter que le pavé du matériau à recouvrir s'enfonce dans le PDMS liquide jusqu'à toucher le fond du moule, nuisant ainsi à l'étanchéité du revêtement. La pièce de matériau est ensuite placée sur cette couche semi-solide, et le reste du PDMS nécessaire au revêtement est coulé par-dessus. Une attention particulière est portée à minimiser la quantité de PDMS utilisée, afin de conserver la forte teneur en composé à transition de spin caractéristique du monolithe obtenu après pénétration du MTEOS dans le produit fini. L'ensemble est ensuite placé dans une étuve à 70°C pendant 30 minutes afin de finaliser la réticulation du PDMS.

Le matériau à transition de spin est ainsi protégé de l'extérieur, conserve sa souplesse et ses propriétés de transition de spin. La figure IV.12 présente ainsi l'aspect d'un fragment de matériau non protégé laissé à l'air libre pendant 4 semaines après sa sortie du dessiccateur saturé en MTEOS, comparé au matériau protégé par du PDMS et ayant passé le même temps à l'air libre.



Figure IV.12 : comparaison de l'aspect du matériau protégé ou non par le revêtement de PDMS

L'hydrophobie et l'étanchéité du PDMS permet d'immerger le matériau dans différents solvants sans perte de ses propriétés, comme rendu visible sur la figure IV.13 pour laquelle la moitié du pavé présenté a été trempée dans de l'eau chaude, mettant en évidence la conservation du thermochromisme caractéristique du polymère à transition de spin.

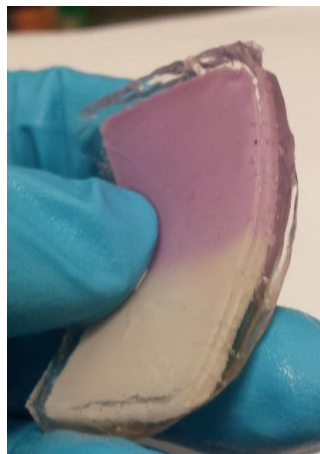


Figure IV.13 : thermochromisme d'un composite exposé une semaine à des vapeurs de MTEOS et recouvert de PDMS deux semaines après la sortie du dessiccateur.

L'interface entre le matériau hybride et le PDMS a été observée au MEB (figure IV.14) ; on remarque que dans cette zone interfaciale la présence de pores de grande taille, dans laquelle on peut retrouver des aiguilles cristallines de polymère éparpillées. Cette porosité ressemble à celle observée dans la masse du matériau, mais en beaucoup plus large. Ceci peut provenir d'une migration progressive du solvant à l'interface puis de son accumulation ; la quantité de solvant plus importante que dans le reste de l'échantillon entraîne alors la formation de cavités de plus grande taille.

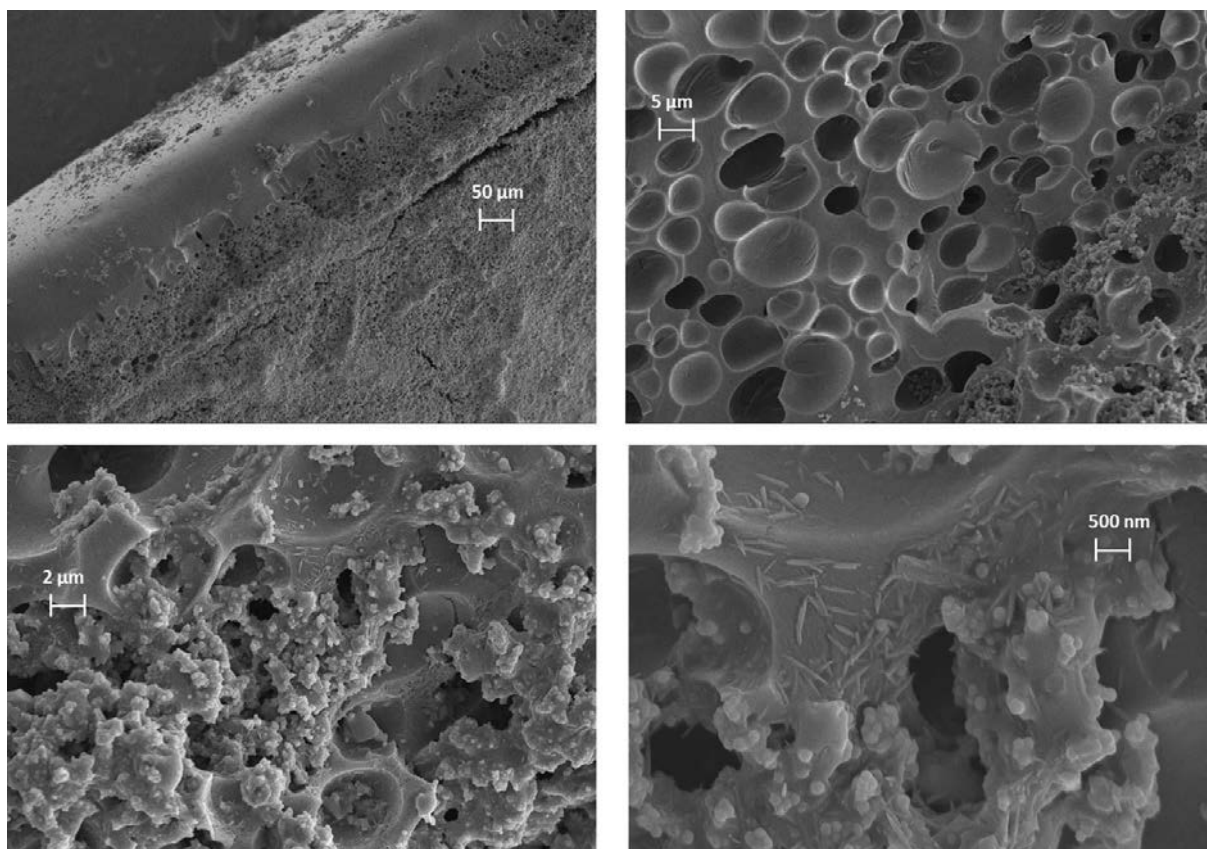


Figure IV.14 : images MEB de la zone interfaciale pavé composite – PDMS.

Une fois protégé par le PDMS, la transition de spin du matériau présente une bonne stabilité au cours de nombreux cyclage en température et au cours du temps ; la figure IV.15 présente une étude DSC d'un morceau d'échantillon inclus dans du PDMS, cyclé en température 15 fois. La figure IV.16 présente la comparaison d'un cycle thermique de cet échantillon juste après son inclusion avec un cycle sur le même échantillon 80 jours après. Les propriétés de transition sont relativement bien conservées au cours des cyclage ; on peut noter qu'au bout de 80 jours, les températures de transition se sont légèrement décalées vers des températures plus importantes, et que les pics se sont élargis. On a aussi une perte d'intensité les enthalpies de transition montante et descendante sont respectivement de  $1,7 \text{ J.g}^{-1}$  et de  $1,3 \text{ J.g}^{-1}$  pour l'échantillon initial et de  $1,3 \text{ J.g}^{-1}$  et de  $0,9 \text{ J.g}^{-1}$  au bout de 80 jours.

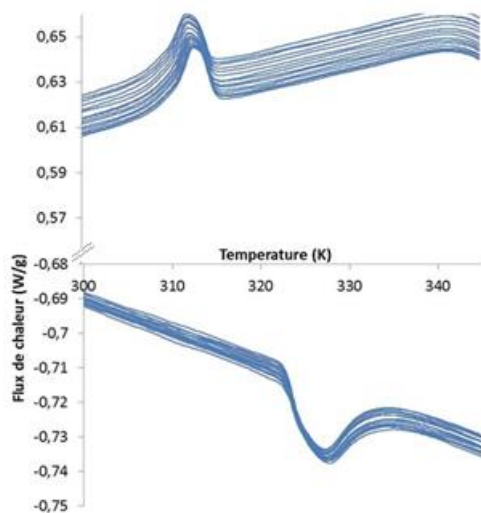


Figure IV.15 : évolution du profil DSC d'un échantillon inclus dans du PDMS au cours de 15 cyclages

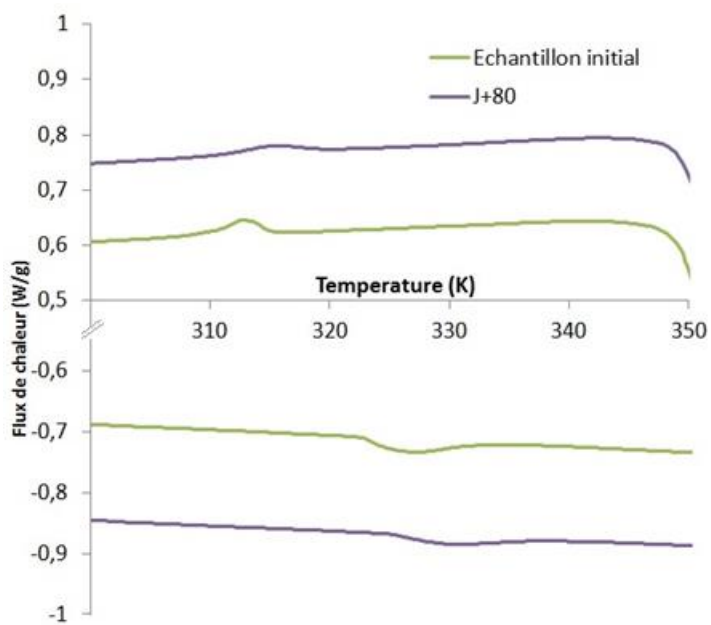


Figure IV.16 : comparaison du 15<sup>ème</sup> cycle de l'échantillon précédent juste après et 80 jours après son inclusion



## VI. Etude et compréhension du blanchiment des échantillons

Il a été observé que les échantillons précédents, non protégés et laissés à l'air libre, se décolorent rapidement jusqu'à l'obtention de composé blanc rosé. En revanche, la poudre obtenue après le passage dans l'éthanol et le séchage de l'échantillon témoin (voir chapitre III), qui correspond à une poudre cristalline, reste violette même après plusieurs mois d'exposition à l'air libre. Nous avons donc cherché à comprendre les phénomènes impliqués.

Nous avons tout d'abord caractérisé la transition de spin des échantillons blanchis afin de la comparer à un échantillon resté rosé. L'étude DSC, présentée sur la figure IV.17, montre que les intensités des transitions des deux différents échantillons sont très proches.

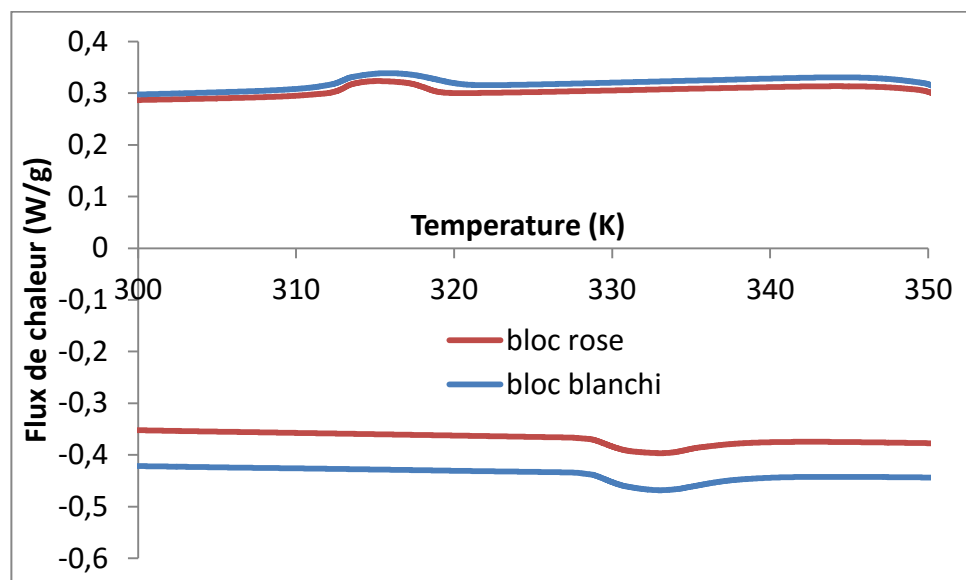


Figure IV.17 : comparaison du deuxième cycle de DSC d'un bloc rose et d'un bloc blanchi

Nous avons précédemment associé les pics de transition de premier ordre détecté par la DSC comme caractéristiques de la phase cristalline ; la conservation de l'intensité de cette transition après blanchiment du pavé semble donc indiquer une conservation de cette phase dans le matériau. De plus, on a bien observé à l'intérieur des différents pavés la présence des aiguilles caractéristiques de la phase cristalline. Les observations au MEB n'ont d'ailleurs pas révélé une grande disparité de la microstructure entre un pavé blanc et un pavé rose, mais cela peut être dû à la modification du composé en raison de son passage sous vide (ceci à la fois lors de l'observation au microscope, mais aussi au préalable lors de sa métallisation).

L'hypothèse faite ici pour la décoloration du pavé est liée au fort contraste visuel provenant de la proportion de fer à l'état BS de la phase amorphe. La perte de contraste signifie donc que la phase amorphe est à l'état haut spin et qu'elle ne change pas d'état au cours des variations de température. Cela peut provenir d'une diffusion de cette phase causée par la migration du solvant. Cette phase ne se retrouverait alors plus en contact avec les cristallites et le manque de point de réticulation déstabiliserait l'état bas spin. La dilution de la phase cristalline dans la matrice de silice ne permet plus une bonne lecture visuelle de l'état de spin du matériau. Le dépôt d'une goutte du mélange du solvant sur le matériau blanchi entraîne sa recoloration en régénérant la structure supramoléculaire de la phase amorphe à l'intérieur de la matrice et en reformant des points de réticulation avec les cristallites. En revanche, dans le cas de la poudre obtenue par séchage, la phase cristalline n'est pas diluée dans une matrice et on a conservation du fort contraste visuel HS $\leftrightarrow$ BS.

## **Conclusion**

Le gel composite décrit dans le chapitre II est un système avec une architecture particulière qui constitue un excellent point de départ pour la formation d'un nouveau matériau, plus rigide et manipulable. Les nanoparticules et la phase amorphe du polymère assurent la stabilité et l'homogénéité du matériau tout au long du processus sol-gel se produisant après la pénétration des vapeurs de MTEOS, créant une matrice de silice homogène, résistante et souple. La conservation de la phase cristalline dans cette matrice de silice, sous la forme des aiguilles précédemment décrites, permet de conserver les propriétés de transition de spin du système. La modification des températures de transition, imputée à des effets de confinement des cristallites les unes proches des autres et de la phase amorphe démontre une fois encore la grande importance de l'environnement des particules cristallines pour les propriétés de transition de spin du matériau.

Ce procédé complète donc la technique mise au point dans le chapitre III pour la mise en forme d'un système à transition de spin. Il permet d'améliorer très clairement les propriétés mécaniques du système G<sub>120</sub> qui, de par sa grande fragilité, n'était pas particulièrement adapté à des applications. Ce procédé, dont le principe et la mise en œuvre sont relativement simples, permet d'obtenir un matériau véritablement fonctionnel. Il est cependant nécessaire de bien contrôler les différentes variables car le procédé est très sensible ; cela le rend cependant d'autant plus versatile. Combiné à la facilité de couler

l'échantillon G<sub>120</sub> après sa synthèse dans des moules ou récipients d'une grande diversité de tailles et de formes, on peut imaginer pouvoir aisément préparer des objets à transition de spin d'une grande variété. L'observation de l'évolution au cours du traitement de l'échantillon, apporte de plus de nouvelles informations quant au rôle de chaque constituant du système sur ses propriétés. L'éjection du solvant, provoquée par la précipitation de silice, entraîne la densification de la phase amorphe responsable du contraste visuel de la transition de spin sans modification de la phase cristalline. Cette perte de contraste constitue une des limites de cette technique ; on a pu néanmoins largement ralentir le phénomène en enrobant le matériau de PDMS, ce qui démontre que cette limite peut être contournée. Le procédé peut encore être optimisé pour d'éventuelles applications, en utilisant une résine plus étanche et une méthode de dépôt plus efficace.

L'application de ce procédé à des gels composites plus concentrés en composé à transition de spin (jusqu'à 0,6 M) permet de plus d'obtenir des matériaux particulièrement concentrés (plus de 20% massique), ce qui les place parmi les matériaux à transition de spin les plus concentrés décrits dans la littérature. Par manque de temps, nous n'avons pas pu les caractériser en détail et ces résultats ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit. Leur étude constitue néanmoins une perspective intéressante en raison de leurs propriétés attractives.

Nous avons décrit dans les chapitre II, III et IV la mise en forme de composés à transition de spin en utilisant des outils de chimie supramoléculaire et sol-gel, permettant l'obtention de matériaux présentant des propriétés intéressantes, la compréhension de plusieurs mécanismes et l'influence de différentes composantes sur des propriétés de transition de spin, qui sont des questions théoriques peu documentées dans la littérature. Nous allons maintenant présenter dans le chapitre V une étude plus exploratoire d'autres systèmes composites et hybrides à base de polymères fer-triazole.

# Chapitre 5 : Système silice – Fe(Atrz) : approche bottom-up

## I. Principe des démarches

Dans les chapitres précédents, les matériaux à transition de spin ont été obtenus « en masse », c'est-à-dire que la préparation du composite s'est faite en mélangeant directement les différents composants du système à des concentrations élevées. Nous avons ensuite voulu suivre une autre démarche en construisant le réseau de coordination à partir de la composante inorganique.

Deux voies ont été explorées. Dans la première, et à la manière des nanoparticules fonctionnalisées par de l'ADN décrites dans le chapitre I qui avaient initialement constitué un des objectifs de cette thèse, nous avons cherché à habiller les nanoparticules de silice par des polymères de coordination dans des conditions plus diluées, afin d'étudier ensuite leur auto-assemblage. Dans la deuxième, nous avons cherché à synthétiser des silanes possédant une fonctionnalité triazole afin de pouvoir réaliser des matériaux hybrides auto-assemblés.

## II. Propriétés d'assemblages de nanoparticules « habillées » de polymère

Dans le chapitre III, nous avons vu que des nanoparticules fonctionnalisées pouvaient réticuler et stabiliser un réseau de chaînes de polymère amorphe. Elles sont, dans ce cas, intégrées dans des systèmes relativement concentrés en fer ( $[Fe] > 0,05 \text{ M}$ ). Nous allons maintenant montrer comment des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des fonctions triazoles ou par des chaînes de polystyrène sulfonate réagissent à des concentrations croissantes en fer et en aminotriazole.

### 1. Nanoparticules fonctionnalisées par des groupes triazoles

Cette fonctionnalisation a été effectuée en passant par un intermédiaire chloré comme décrit dans la littérature<sup>166</sup>, suivant la réaction détaillée sur le schéma réactionnel V.1.

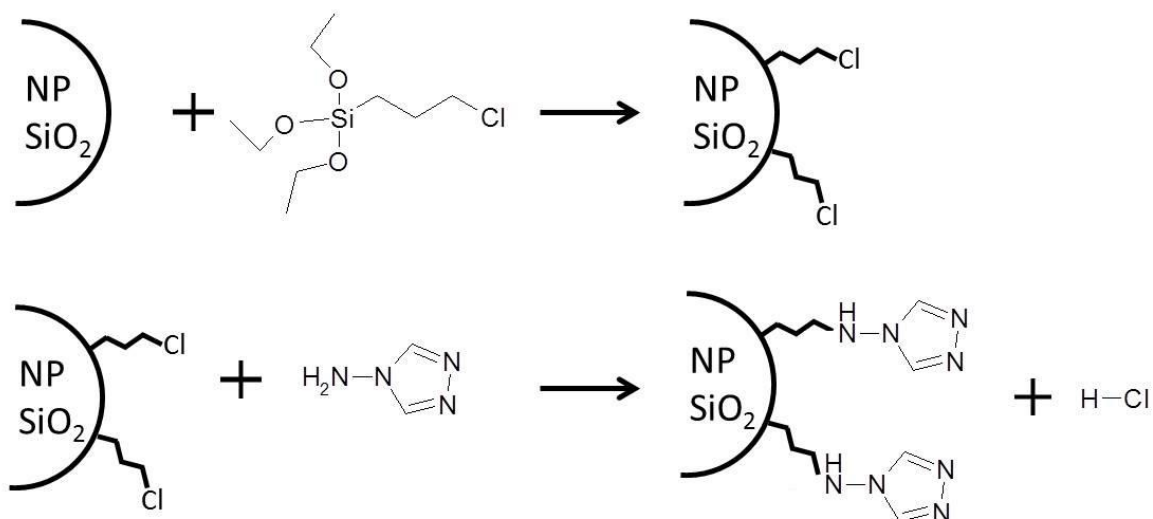


Schéma réactionnel V.1 : fonctionnalisation en deux étapes de nanoparticules de silice

Les protocoles expérimentaux sont les suivants :

#### a) Fonctionnalisation par le CIPTES

Une masse de nanoparticules de silice (4 g) de 195 nm de diamètre est placée dans un ballon bicol de 250 mL avec 200 mL de toluène sec. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant. L'air à l'intérieur du montage est remplacé par de l'argon en effectuant quelques cycles rapides de pompage de l'atmosphère et de remplissage par l'argon, et le réfrigérant est connecté à un bulleur plongeant dans de l'huile de silicone, assurant ainsi l'étanchéité du montage. 12 mL de CIPTES (pour 3-chloropropyltriéthoxysilane ; sa formule est donnée sur la figure IV.2) sont prélevés puis injectés dans le mélange réactionnel qui est placé sous agitation. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile à 130°C. Le solvant entre alors en ébullition, et le montage à reflux est laissé sous agitation pendant 24 heures. Une fois la réaction terminée et le mélange réactionnel refroidi, il est versé dans des tubes à centrifugeuses en PTFE. Un premier cycle à 10 000 rpm permet de faire tomber les particules de silice qui sont redispersées dans le toluène ; cette opération est répétée 3 fois, puis les particules sont séchées sous vide.

#### b) Réaction avec le 4-amino-1,2,4-triazole

3,1 g des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des groupements chloropropyle préparées précédemment sont placées dans un ballon bicol avec 10 mL de diméthylformamide et 243 mg d'aminotriazole avec un barreau magnétique. Un réfrigérant est placé au-dessus du

ballon, puis ce dernier est plongé dans un bain d'huile à 120°C et sous agitation. Le montage à reflux est laissé ainsi pendant 40 heures. Le ballon est ensuite sorti du bain d'huile, laissé à refroidir, puis son contenu est versé dans un tube à centrifugeuse en PTFE. Après un premier cycle à 10 000 rpm, les particules sont redispersées dans le DMF. Cette opération est répétée trois fois, puis les particules sont laissées à sécher sous vide.

Les particules obtenues ont été caractérisées par DLS, révélant que leur diamètre hydrodynamique reste très proche des particules initiales, comme présenté dans le tableau V.1.

| Type de nanoparticules                    | Diamètre       |
|---|----------------|
| <b>NPs nues</b>                           | 195 nm ± 20 nm |
| <b>NPs fonctionnalisées chlore</b>        | 197 nm ± 15 nm |
| <b>NPs fonctionnalisées aminotriazole</b> | 200 nm ± 27 nm |

Tableau V.1 : Diamètre hydrodynamique des différents lots de nanoparticules obtenus par DLS

La caractérisation de ces nanoparticules par RMN du solide n'a pas été possible en raison de la trop faible quantité de fonctions organiques greffées à la surface. De même, la caractérisation infra-rouge ne révèle pas de différence significative entre les différents lots (voir figure V.1.)

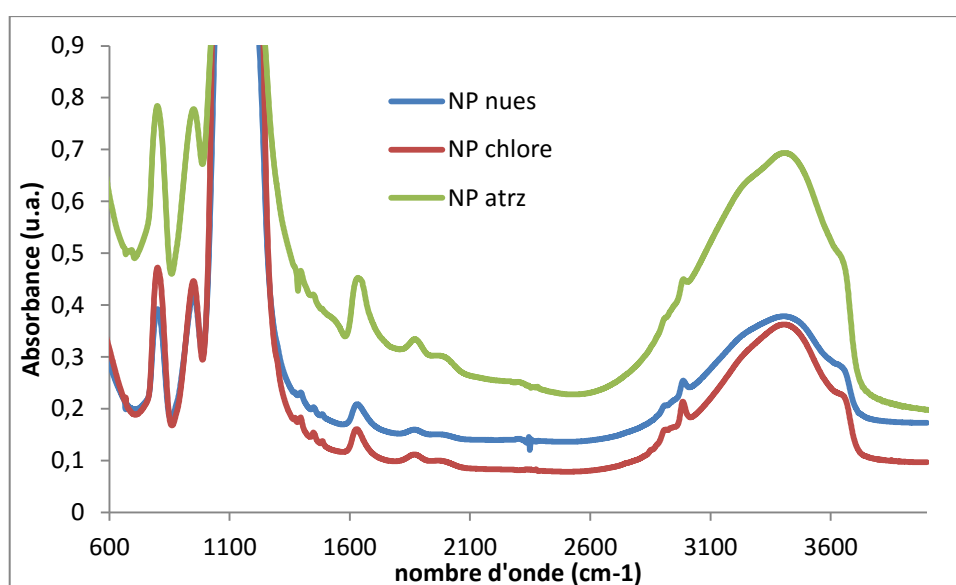


Figure V.1. : Comparaison des spectres IR des nanoparticules

L'étude XPS (voir figure V.2) a cependant permis de montrer qu'une faible quantité de chlore s'était greffée à la surface des particules, et qu'après réaction avec l'aminotriazole la signature du chlore disparaissait et qu'une signature caractéristique de l'azote était visible. Ce protocole de fonctionnalisation semble donc efficace d'un point de vue qualitatif ; la quantité de fonctions organiques à la surface est cependant extrêmement faible. On peut comparer la quantité d'azote présente à la surface de la particule à celle obtenue avec l'APTES dans le chapitre III, dont la signature XPS est elle aussi présentée sur la figure V.2.

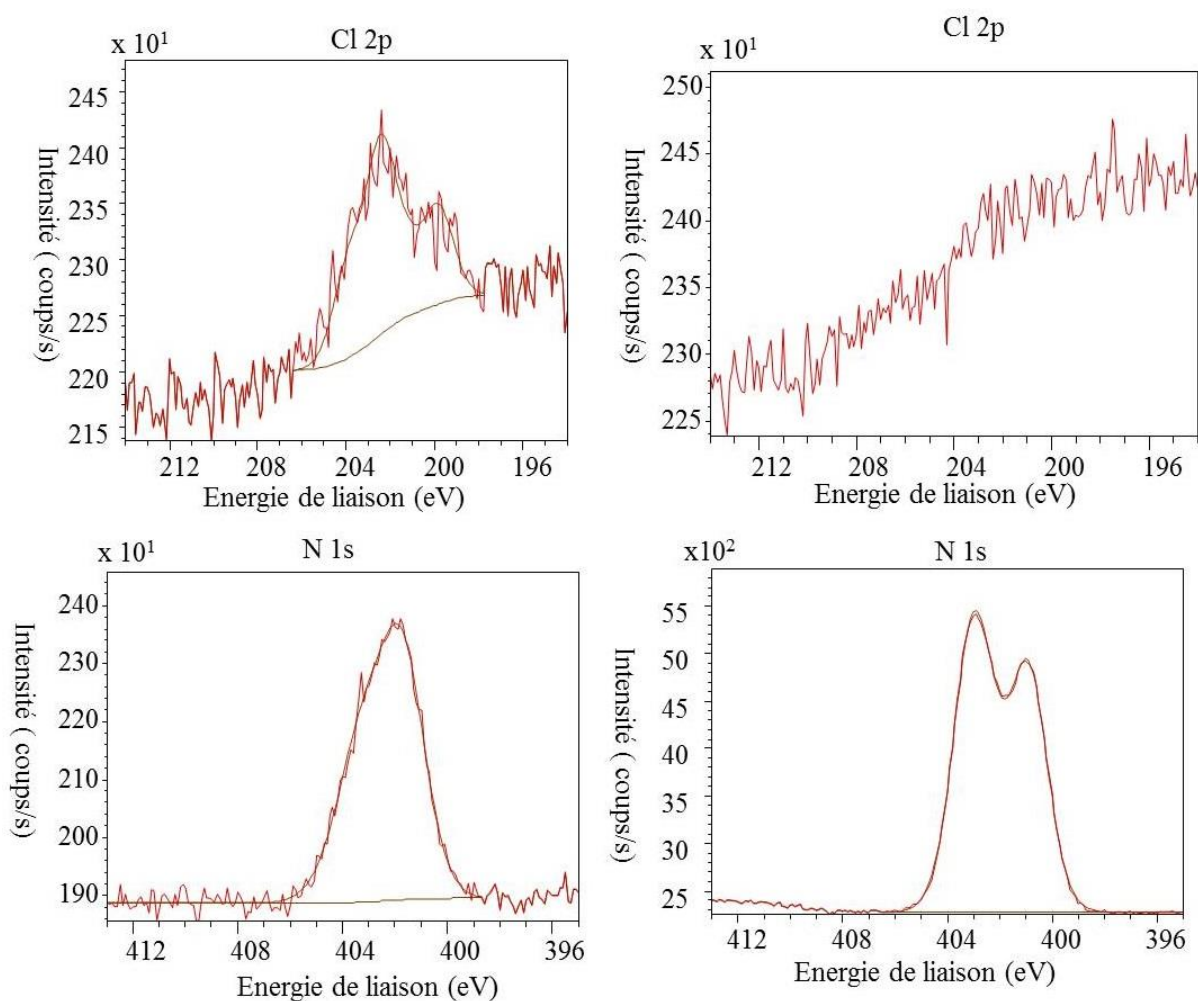


Figure V.2 : Spectres XPS. en haut : signal du chlore pour les nanoparticules (gauche) fonctionnalisées par le CIPTES et (droite) après réaction avec l'aminotriazole ; en bas : signal de l'azote pour les particules (gauche) après réaction avec l'aminotriazole et (droite) après réaction avec l'APTES

Notre premier objectif ici est d'étudier la croissance des polymères de coordination en conditions diluées. Des suspensions des particules fonctionnalisées par l'aminotriazole ont

donc été préparées dans l'eau à des concentrations variant entre  $10^{-2}$  et 1 mg/mL, ainsi que des solutions de sulfate de fer (concentration entre  $10^{-6}$  et  $10^{-4}$  mol/L) et d'aminotriazole (concentration entre  $6.10^{-6}$  et  $6.10^{-4}$  mol/L). Les suspensions de particules sont ensuite caractérisées par DLS et cryo-TEM, d'abord à l'état initial puis au cours d'ajouts successifs de solution de sulfate de fer et d'aminotriazole. L'objectif de cette manipulation est de faire croître le polymère à partir de la surface en greffant des ions  $Fe^{II}$  à la surface des particules, puis d'ajouter successivement des volumes des solutions d'aminotriazole et de fer. Les concentrations des solutions utilisées et finales pour chaque technique sont résumées dans le tableau V.2.

|                 | [NPs]         | [Fe] de la solution ajoutée | [Atrz] de la solution ajoutée | [Fe]finale  | [Atrz] finale |
|-----------------|---------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| <b>DLS</b>      | $10^{-2}$ g/L | $10^{-6}$ M                 | $6.10^{-6}$ M                 | $10^{-5}$ M | $6.10^{-5}$ M |
| <b>Cryo-TEM</b> | 1 g/L         | $10^{-4}$ M                 | $6.10^{-4}$ M                 | $10^{-3}$ M | $6.10^{-3}$ M |

Tableau V.2. : concentration des solutions employées pour étudier la croissance des polymères à la surface des particules

Les concentrations des solutions de fer et d'aminotriazole pour chaque suspension de nanoparticules sont choisies de façon à ce qu'à la fin de l'ajout des solutions aux suspensions, le rapport  $\frac{[Fe^{2+}]}{masse_{NP}}$  soit du même ordre de grandeur que dans les gels composites précédemment étudiés, soit environ  $10^{-3}$ .

Le suivi de la suspension par DLS, présenté sur la figure V.4, révèle une augmentation progressive du volume hydrodynamique des nanoparticules, d'environ 175 nm jusqu'à 300 nm. On a aussi pu observer l'apparition de pics à des diamètres hydrodynamiques de l'ordre du micromètre, correspondant à la présence d'agrégats. Les images obtenues par cryo-TEM (figure V.5) révèlent la présence d'agrégats de particules, cohérente avec l'étude par DLS. Cependant, l'absence d'objets visibles entre les particules de silice fonctionnalisées par l'aminotriazole laisse penser que cette agrégation est due à une neutralisation de la surface des particules et à un effet de concentration plutôt qu'à un auto-assemblage induit par la croissance du polymère de coordination.



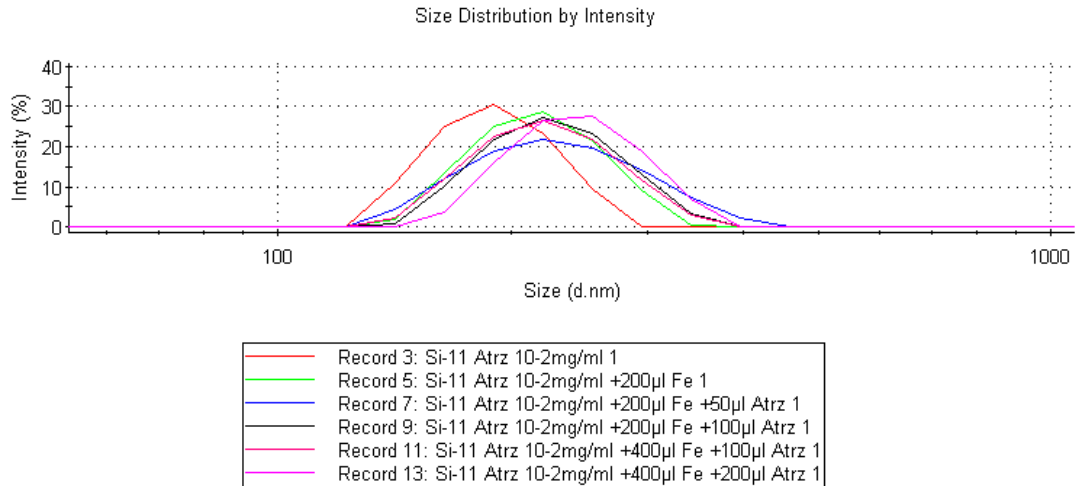


Figure V.4 : évolution du volume hydrodynamique des particules fonctionnalisées par de l'aminotriazole au fur et à mesure des ajouts de solutions de fer et d'aminotriazole

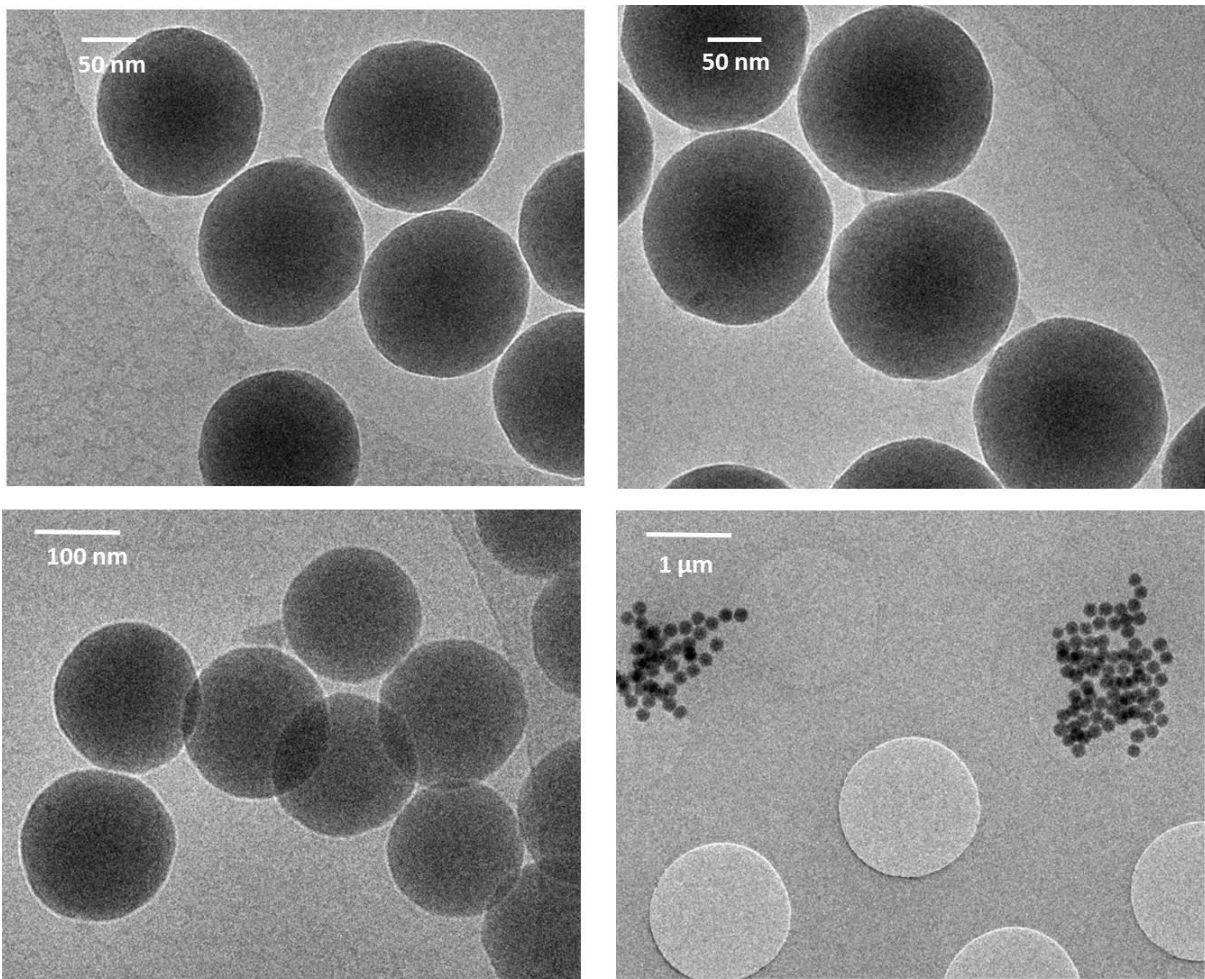


Figure V.5 : cliché cryo-TEM d'une suspension de NPs fonctionnalisées par de l'aminotriazole : en haut à gauche, la suspension initiale ; en haut à droite, après un ajout de 125 µL de la solution de fer et 75 µL de la solution d'aminotriazole ; en bas, après l'ajout de 200 µL de la solution de fer et 150 µL de la solution d'aminotriazole

Ces particules ont aussi été intégrées dans un échantillon préparé comme décrit dans le chapitre III pour constater leur éventuelle influence sur le milieu. Elles ne permettent pas d'obtenir un gel et on observe une séparation de phase, suggérant une faible interaction avec le réseau de coordination.

Les nanoparticules fonctionnalisées par des fonctions aminotriazole ne semblent donc pas interagir de façon significative avec les précurseurs, fer ou ligand, ajoutés, quelques soient les conditions de concentration. Cette constatation peut avoir deux origines : (1) la quantité de triazole greffée à la surface est trop faible pour conduire à un effet observable ou (2) le greffage à la surface des particules de silice du ligand induit des contraintes stériques qui réduisent la possibilité pour l'aminotriazole de venir s'insérer dans la sphère de coordination des ions fer.

Nous avons donc essayé une autre approche de fonctionnalisation qui s'inspire de celle mises en œuvre dans la synthèse du composite en conservant des fonctions sulfonates en surface.

## 2. Nanoparticules fonctionnalisées par du polystyrène sulfonate

Le polystyrène sulfonate (PSS) est un polymère dont la structure chimique est présentée sur la figure V.6. L'intérêt de cette fonctionnalisation est la possibilité de former des liaisons électrostatiques avec le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  tout en gardant une relative souplesse par rapport à la fonctionnalisation par courtes chaînes sulfonatées.

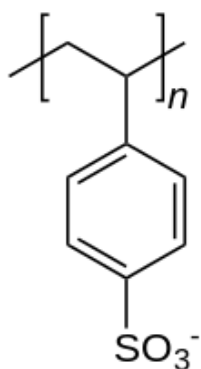


Figure V.6 : formule chimique du PSS

Le PSS étant, comme la silice, chargé négativement à des pHs proche de la neutralité, son adsorption sur des nanoparticules nues est largement défavorisée. Il a donc été nécessaire

d'utiliser des particules préalablement fonctionnalisées par des fonctions amines grâce à de l'APTES, créant ainsi une charge de surface positive dans ces conditions. Ces particules ont été dispersées dans l'eau à une concentration de 10 mg/mL. Le PSS commercial utilisé, de chez Sigma-Aldrich, se présente sous la forme d'un sel de sodium. Sa masse molaire moyenne est de 70 000 g/mol, ce qui correspond à une longueur de chaîne de 340 motifs environ. Une solution de PSS à 10 mg/mL est préparée, puis la suspension de particules est ajoutée goutte à goutte dans la solution de polymère sous forte agitation. Le mélange est laissé à agiter 48 heures, puis les particules sont lavées 3 fois par centrifugation et dispersion dans l'eau avant d'être séchées. Les particules obtenues ont été caractérisées par zétamétrie, qui confirme leur fonctionnalisation par des groupements sulfonates en affichant des valeurs de potentiel zêta très proches des particules fonctionnalisées par des groupements sulfonates utilisées dans le chapitre III (voir tableau V.3)

|               | NP-PSS  | NP-SO <sub>3</sub> |
|---------------|---------|--------------------|
| <b>pH = 4</b> | -40 mV  | -47 mV             |
| <b>pH = 7</b> | - 45 mV | -47 mV             |

Tableau V.3 : comparaison des potentiels zêtas de nanoparticules fonctionnalisées par du PSS ou des groupements sulfonates à différents pH.

Ces particules ont été étudiées dans des conditions différentes des particules fonctionnalisées par de l'aminotriazole. Des suspensions à 1mg/mL ont été préparées pour des observations TEM, mais dans le mélange d'éthylène glycol et d'eau utilisé précédemment et identifié comme pouvant favoriser la présence d'un réseau amorphe de polymères de coordination. De plus, les concentrations des solutions de fer et d'aminotriazole qui ont été ensuite ajoutées à la suspension ont été choisies afin d'obtenir à la fin de l'ajout des concentrations en fer et en aminotriazole de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans les gels composites, soit respectivement 0,1 M et 0,6 M. L'ajout des solutions s'est fait successivement comme pour l'expérience précédente. Le choix de ce mélange de solvants ne permet pas de suivre l'évolution des volumes hydrodynamiques par DLS en raison des difficultés éprouvées à calibrer l'appareil pour ce type de solvant ; l'étude s'est donc limitée à des observations successives au TEM, présentées sur la figure V.7. Les pourcentages utilisés dans la légende de la figure V.7 correspondent aux pourcentages des quantités de matière en fer et en aminotriazole par rapport à un échantillon de gel composite décrit dans le chapitre III

d'un mL : par exemple 25 % en fer représentera  $0,025 \cdot 10^{-3}$  mol de fer, et 50% en aminotriazole représentera  $0,3 \cdot 10^{-3}$  mol d'aminotriazole.

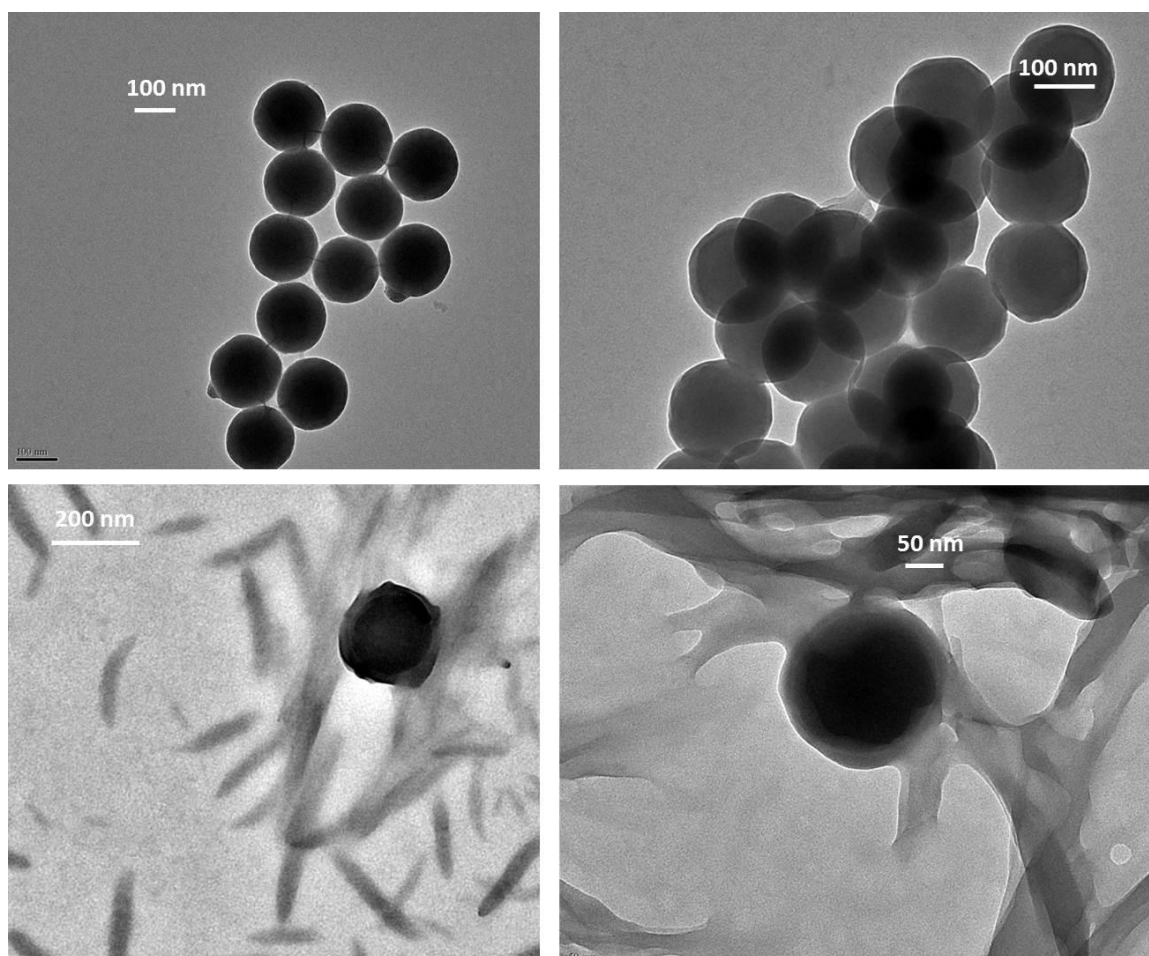


Figure V.7. : Images TEM d'une suspension de nanoparticules fonctionnalisées PSS : en haut à gauche, avant tout ajout de solution ; en haut à droite, après l'ajout de 15% de quantité de fer et 5% de la quantité d'aminotriazole ; en bas à gauche, 50% de fer et 25% d'aminotriazole ; en bas à droite, 100% de fer et 50% d'aminotriazole

On remarque que la présence de PSS permet aux particules d'interagir avec le polymère de coordination qui se forme au fur et à mesure des ajouts des précurseurs. On peut même observer à partir d'une quantité équivalente à 15% de la quantité de fer dans un échantillon composite (soit  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mol de fer) la formation d'une couronne autour des particules qui restent relativement isolées. Des échantillons témoins ont permis de s'assurer que ces structures ne correspondaient pas aux artefacts souvent observés lors du séchage. Cette méthode donne donc des résultats prometteurs ; elle n'a cependant pas pu être étudiée plus en détail au cours de cette thèse par manque de temps.

## II. Synthèse d'un alcoxysilane possédant une fonction triazole accessible pour la coordination de fer

L'objectif de cette deuxième approche était de synthétiser une molécule organique dont l'une des extrémités est un groupement silane hydrolysable, comme le triéthoxysilane, et dont l'autre une fonction triazole, pouvant complexer des atomes de fer et s'intégrer dans le polymère de coordination. L'espaceur entre ces deux fonctions dépendra, dans un premier temps de la voie de synthèse utilisée (figure V.8.)

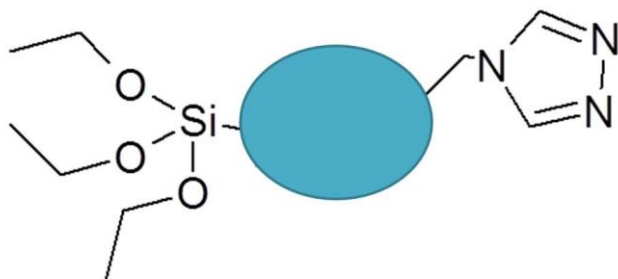


Figure V.8 : représentation du précurseur hybride recherché. L'ovale bleu symbolise la fonction organique non déterminée liant les deux extrémités fonctionnelles de la molécule.

Au cours de cette thèse, plusieurs voies de synthèse ont été explorées, qui n'ont malheureusement pas permis d'obtenir une molécule utilisable pour l'élaboration d'un nouveau système : les réactions étudiées ont mené en général à des mélanges de divers produits dont il était difficile de déterminer la nature, de séparation difficile et avec des rendements très faibles. Nous avons choisi présenter ici les deux grands types de réactions que nous avons tenté de réaliser, en détaillant dans chaque cas un exemple des expériences ayant donné les résultats les plus prometteurs.

### 1. Greffage sur un aminotriazole

La première stratégie consiste à coupler un triazole commercial, portant sur son atome d'azote en position 4 un groupement organique R', avec un organosilane portant une chaîne alkyl terminée par une fonction R complémentaire, comme symbolisé sur le schéma réactionnel V.2.

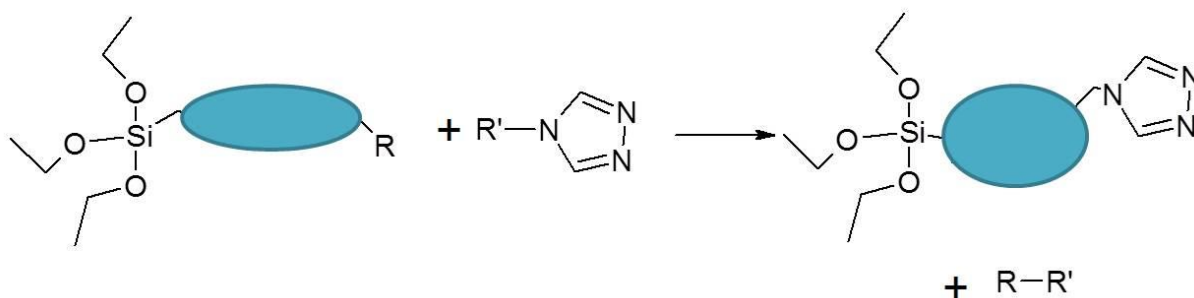


Schéma réactionnel V.2 : réaction d'un triazole avec un organo-triéthoxysilane menant au précurseur hybride recherché

Cette démarche s'inscrit dans la continuité d'essais effectués au laboratoire par V. Gavrilov au cours de son stage de M2, qui avait étudié le couplage du glycidopropyltriéthoxysilane (GPTES) et de l'aminotriazole. Ces réactions n'avaient cependant pas pu être contrôlées précisément, et les caractérisations des produits avaient montré que la liaison de deux GPTES sur l'amine primaire de l'aminotriazole était favorisée

Afin de limiter cette double addition, nous avons tenté le couplage d'un silane portant une chaîne halogénée avec l'aminotriazole, de façon analogue à la réaction de fonctionnalisation des nanoparticules décrite dans la première partie de ce chapitre. Cette réaction a été initialement tentée avec du chloropropyltriéthoxysilane, en faisant varier les conditions expérimentales.

Un des protocoles testés est le suivant : le solvant employé est d'abord distillé et séché sur tamis moléculaire afin d'enlever le maximum d'eau qui pourrait entraîner l'hydrolyse de l'alcoxysilane. Une masse d'aminotriazole (0,336 g, 0,004 mol) est placée dans un ballon bicol sec de 50mL. 10 mL de diméthylformamide, 0,56 mL (0,004 mol) de triéthylamine et 0,96 mL (0,004 mol) de CIPTES sont ajoutés ainsi qu'un barreau aimanté. Un réfrigérant est installé sur le ballon, et l'atmosphère à l'intérieur du montage est remplacée par de l'argon en effectuant plusieurs cycles de pompage et de remplissage par de l'argon. Le réfrigérant est ensuite connecté à un bulleur rempli d'huile de silicone afin d'assurer l'étanchéité du montage. Le ballon est ensuite plongé dans un bain d'huile à 105°C et le montage est laissé à refluer pendant 24 heures. A la fin de ce délai, le mélange réactionnel a pris une teinte jaune orangée. Le contenu du ballon est passé dans un évaporateur rotatif dans des conditions permettant de se débarrasser du toluène et de la triéthylamine. On obtient alors un liquide transparent donc la spectroscopie infrarouge révèle qu'il s'agit de CIPTES n'ayant pas réagi,



et un solide orangé. Le volume de CIPTES résiduel indique que si la réaction s'est effectuée, c'est avec un rendement très faible puisque l'on retrouve la majeure partie d'un des réactifs. La spectroscopie infrarouge du composé orangé, superposée avec celle des réactifs, est présentée sur la figure V.9. On constate que le solide orange possède encore la signature caractéristique de la liaison C-Cl du CIPTES à environ  $800\text{cm}^{-1}$ , ainsi que la signature déformée de l'amine primaire  $\text{NH}_2$  de l'aminotriazole vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  ; il correspond donc vraisemblablement à de l'aminotriazole non réagi « mouillé » par du CIPTES. La coloration orange proviendrait de sous-produits de dégradation des amines présentes.

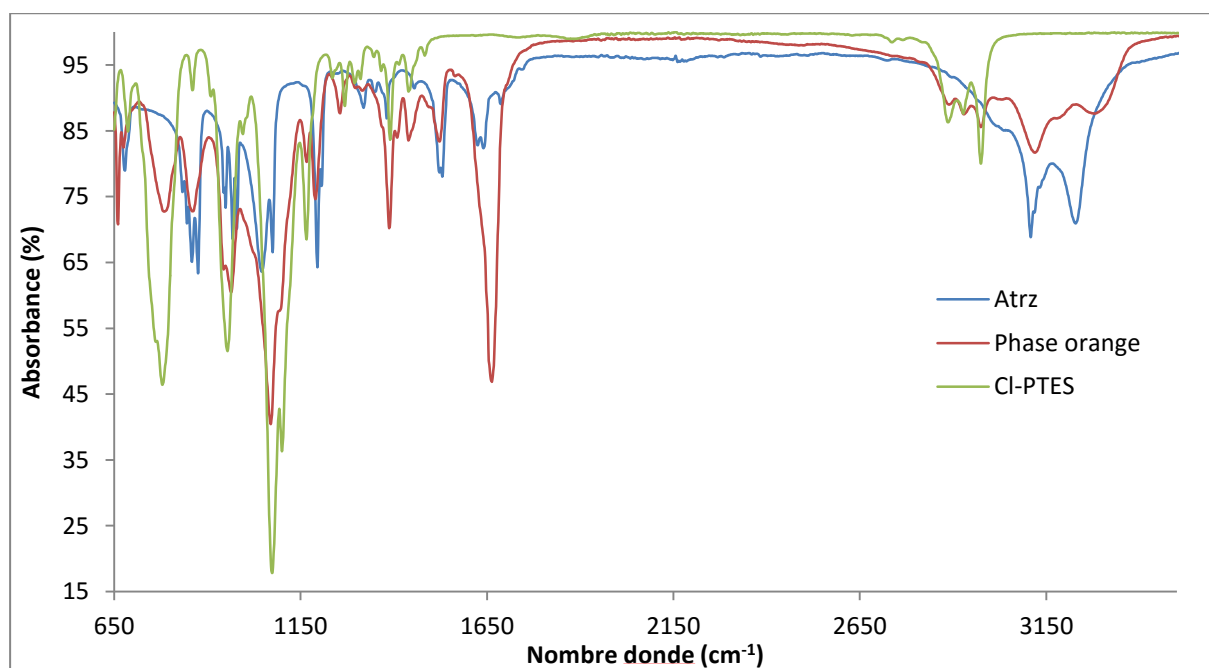


Figure V.9 : Spectre IR du solide orange superposé avec celui du CIPTES et de l'aminotriazole

Cette réaction a été tentée dans d'autres conditions, par exemple en remplaçant le CIPTES par du 3-iodopropyltriéthoxysilane, plus réactif, mais ce dernier a alors réagi sur les azotes du cycle du triazole. La possibilité d'une catalyse de la réaction de couplage par le cuivre a aussi été explorée. Aucun résultat concluant de synthèse n'a pu être finalement obtenu.

## 2. Formation d'un hétérocycle à partir de diformylhydrazine

La deuxième approche étudiée pour l'obtention de la molécule hybride repose sur la préparation d'un cycle 1,2,4-triazole *ad hoc* par la fermeture du diformylhydrazine (DFH) par

une amine primaire, procédé décrit dans la littérature<sup>167-169</sup> et présenté sur le schéma réactionnel V.3.

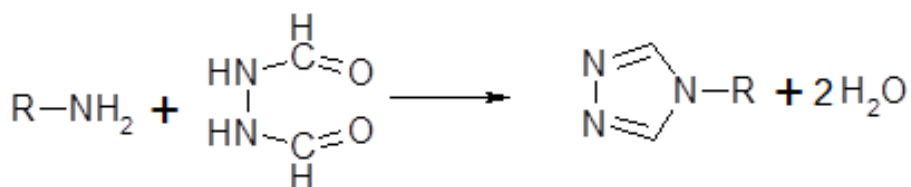


Schéma réactionnel V.3. : réaction d'une amine primaire avec du DFH menant à la formation d'un 1,2,4-triazole.

La première tentative a consisté à préparer directement la molécule d'intérêt en faisant réagir le DFH avec un triéthoxysilane possédant une fonction amine primaire, l'APTES, comme présenté sur le schéma réactionnel V.4

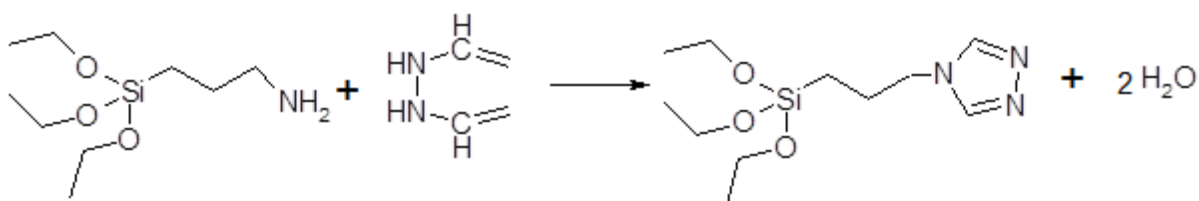


Schéma réactionnel V.4 : réaction de l'APTES avec le DFH

Le protocole expérimental a été le suivant : Dans un ballon bicol de 25 mL, on introduit 1,5 g (0,017 mol) de DFH avec 4 mL (0,017 mol) d'APTES et une pointe de spatule d'hydroquinone ainsi qu'un agitateur. Un réfrigérant est ajouté sur le ballon et l'atmosphère dans le montage est remplacée par de l'argon. Le ballon est ensuite placé sous agitation dans un bain d'huile à une température de 160°C pendant 45 minutes. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile à 70°C, et une fois refroidi, 5 mL d'éthanol absolu sont ajoutés, menant à l'obtention d'une phase limpide. Le ballon est ensuite descendu à température ambiante et 20 mL d'éther diéthylique sont ajoutés, provoquant la précipitation d'un produit blanc. Le ballon est placé une nuit à 4°C puis son contenu est filtré. Le produit solide est filtré et conservé, tandis que la phase liquide est évaporée grâce à un évaporateur rotatif, menant à l'obtention d'une phase visqueuse orangée.

L'étude des produits obtenus a cependant révélé que la réaction ne s'est pas effectuée, ou dans des quantités infimes. La caractérisation par spectroscopie infrarouge du produit



blanc solide obtenu après filtration montre qu'il s'agit de DFH non réagi. La phase liquide est principalement constituée d'APTES. Après plusieurs variations du protocole expérimental et comparaison avec la littérature, nous avons supposé que cette absence de réactivité provenait de la nature du groupement R de l'amine primaire employée, et que cette réaction serait optimisée pour des amines aromatiques. Nous avons alors essayé de réaliser cette réaction en utilisant des amines aromatiques intermédiaires possédant une fonction permettant ensuite de réagir avec un alcoxysilane au cours d'une deuxième réaction, comme résumé sur le schéma réactionnel V.5. Les amines utilisées ont été des para-halogénoanilines, comme la para-chloroaniline, la para-bromoaniline ou la para-iodoaniline.

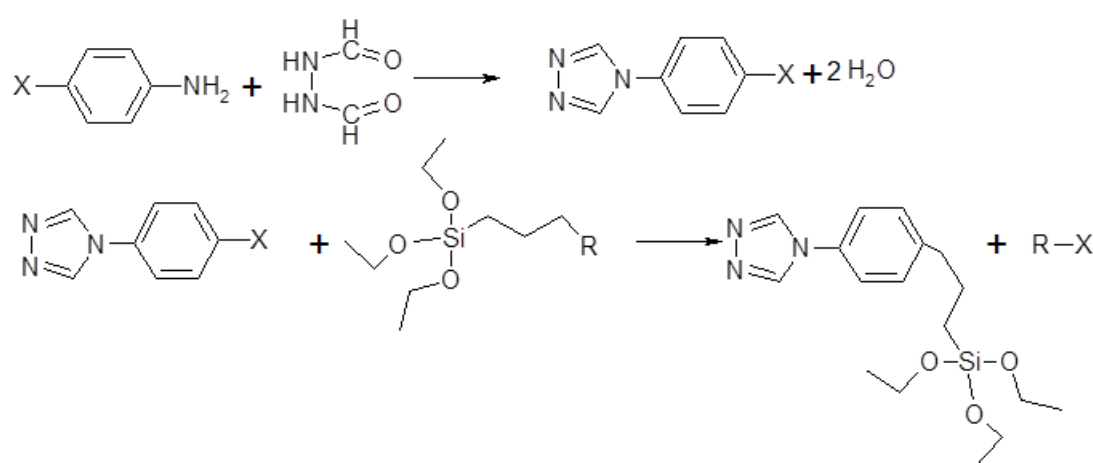


Schéma réactionnel V5 : réaction de formation du précurseur hybride par fermeture du DMF sur une halogénoaniline

Pour ces réactions le protocole expérimental est très proche de celui pour la réaction avec l'APTES. Les produits obtenus contenaient généralement une partie solide principalement constituée de DFH non réagi et une partie liquide. Dans ces cas encore, le produit majoritaire attendu n'a pas pu être formellement identifié. Une caractérisation systématique des produits obtenus par spectroscopie RMN a révélé toute une gamme de sous-produits de réaction, comme l'acide formique, pouvant provenir d'une condensation du DMF ou autre réaction parasite. Si certains pics pouvaient correspondre à la formation d'un hétérocycle de triazole, ils étaient extrêmement minoritaires (généralement moins de 5 % de l'intensité des pics principaux). Le produit a pu donc éventuellement être obtenu, mais en quantité très faible et dispersé dans un grand nombre d'autres espèces chimiques le rendant particulièrement difficile à isoler.

## Conclusion

Les approches explorées dans ce chapitre ont amené certains résultats très intéressants : si la fonctionnalisation de nanoparticules par de l'aminotriazole telle que a été tentée ici ne semble pas favoriser leur interactions avec le polymère de coordination, l'utilisation de PSS semble permettre de former un système cœur-couronne qu'il serait intéressant de caractériser plus en détail. Les propriétés d'assemblages de ces édifices pourraient aussi être étudiées par DLS en optimisant les différents paramètres d'acquisition liés à la nature du solvant.

Il est dommage que les tentatives de synthèse d'un précurseur hybride alcoxysilane – triazole n'aient pas porté leur fruit, en raison du potentiel de ce type de molécule pour la préparation de systèmes composites particulièrement riches. Même si de nombreux protocoles ont été expérimentés, d'autres types de réaction restent à essayer et pourraient faire l'objet d'un autre projet : par exemple, déterminer les conditions expérimentales permettant de limiter le greffage d'une seule molécule de GPTES sur l'aminotriazole<sup>170</sup>, ou la formation de cycles 1,2,4-triazole à partir de DFH et d'aminophénols<sup>168</sup>. En effet, tout au cours de cette thèse, les propriétés des polymères de coordination comme éléments structurel d'un système supramoléculaire ont été mis en évidence, et l'obtention de ce précurseur hybride permettrait d'ajouter d'autres exemples de composites à la gamme de systèmes étudiés.

## Conclusion générale

Deux décennies après les travaux d'O. Kahn sur les composés à transition de spin et leurs applications potentielles ayant conduit à un cahier des charges définissant les propriétés qu'ils doivent posséder pour être utilisés dans le domaine des technologies de l'information, un grand nombre de travaux ont permis de largement enrichir la gamme de composés existants et caractérisés. Néanmoins, la problématique de leur mise en forme reste d'actualité. Nous avons présenté au début de cette thèse les efforts faits pour cette mise en forme, et les difficultés rencontrées.

L'objectif de cette thèse a été d'élaborer un matériau à transition de spin fonctionnel en utilisant une stratégie inédite pour répondre à cette problématique. La stratégie envisagée a été de préparer un gel composite dont les propriétés de transition de spin soient les plus proches possible de celles définies dans le cahier des charges cité. Nous avons pu pour cela employer des techniques de plusieurs domaines de la science des matériaux, que sont la chimie supramoléculaire, la chimie sol-gel et la nanochimie, pour synthétiser des composites présentant les propriétés voulues.

Nous nous sommes appuyés sur des travaux effectués au sein du laboratoire avant le début de cette thèse, qui ont permis d'identifier les conditions nécessaires à la conservation de propriétés de transition de spin dans un système hydraté. L'utilisation de polymères de coordination est apparue la meilleure alternative à la fois pour leurs propriétés structurelles et fonctionnelles. Nous avons ensuite supposé que le meilleur système permettant de former un métallogel composite présentant une transition de spin abrupte et une hystérésis était de réussir à préparer un système dans lequel le polymère est sous une forme semi-cristalline. En effet, la phase amorphe pourrait former un réseau, réticulé par des nanoparticules de silice, et entraînerait alors la gélification de l'échantillon. La phase cristalline permettrait quant à elle de maximiser la coopérativité entre les sites de fer, nécessaires à l'obtention des propriétés de transition désirées.

L'intégration de nanoparticules de silice dans ce type de systèmes impose des contraintes sur sa forme, et la première étape du travail effectué a été d'identifier un ensemble de conditions expérimentales permettant l'obtention d'une suspension colloïdale stable à transition de spin. Les polymères de coordination étudiés ont été choisis pour leurs propriétés

de transition caractérisées et attractives : ils présentent une transition abrupte avec une hystérésis relativement proche de la température ambiante. Cette exploration des conditions expérimentales a permis de mettre en lumière le rôle crucial du solvant sur les propriétés de la suspension. Les polyols, visqueux et polydentates, permettent de stabiliser une phase amorphe qui assure l'homogénéité de la suspension. A l'opposé, l'eau favorise la cristallisation de ces polymères et assure ainsi la conservation de la coopérativité nécessaire au système. Nous avons donc choisi un mélange d'éthylène glycol et d'eau, aux propriétés intermédiaires. Le polymère  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$  a été choisi car il a permis d'obtenir la suspension présentant les propriétés les plus intéressantes. Nous avons aussi dû mettre au point un protocole expérimental précis pour lequel le polymère était préparé sous une forme optimale.

Afin de provoquer la gélification de cet échantillon sans modifier les conditions expérimentales, ce qui aurait risqué de bouleverser les propriétés de transition de spin du système, nous y avons intégré des nanoparticules de silice. Le rôle de ces nanoparticules étant de réticuler le polymère et de provoquer la percolation du système, une attention toute particulière a été portée à la chimie de surface de ces particules. Pour une fenêtre relativement étroite de conditions expérimentales, nous avons pu ainsi obtenir un gel composite présentant une transition de spin répondant aux exigences formulées. Nous avons confirmé que la nature semi-cristalline du gel est à l'origine des propriétés rhéologiques et de transition de spin de l'échantillon.

Le système obtenu constitue de plus un objet d'étude particulièrement intéressant, puisqu'à notre connaissance aucun système semi-cristallin à transition de spin n'a été décrit. La grande sensibilité du phénomène de transition de spin a permis de s'en servir comme sonde de la structure multi-échelle et pour identifier le rôle de chaque composant sur l'ensemble des propriétés du système. Nous avons ainsi constaté que les propriétés de transition de spin de l'échantillon, si elles étaient comme prévu principalement liées à la nature et la forme de la phase cristalline, étaient largement influencées par la phase amorphe. Nous avons en effet supposé que cette dernière joue un rôle crucial sur la stabilisation de la phase cristalline et impacte donc nettement les propriétés de transition de spin de l'ensemble de l'échantillon. Étant donné le rôle joué par cette phase amorphe, son interaction avec les nanoparticules de silice implique que ces dernières vont-elles même avoir un impact important sur les propriétés de transition du matériau. Nous avons pu ainsi proposer des

modèles d'interactions entre tous les constituants du système, expliquant de façon cohérente l'ensemble des propriétés du matériau.

Il est intéressant de noter que l'étude de ces systèmes et la compréhension des mécanismes impliqués ont été rendus possibles par le grand nombre de techniques de caractérisations employées. Traditionnellement utilisées dans des domaines scientifiques différents, elles ont révélé une grande synergie entre elles au sein de ce travail multidisciplinaire. De multiples techniques d'imagerie ont apportées de précieuses informations sur la structure du système solvaté, tandis que d'autres techniques plus caractéristiques de la chimie du solide ont permis de compléter la compréhension de ce système par des données précises sur sa transition de spin et sa cristallinité.

Le gel composite préparé étant relativement fragile, ses propriétés mécaniques constituent un point faible. Nous avons pallié ce problème en utilisant une technique de dépôt de silice en phase vapeur, qui après optimisation des conditions expérimentales, a permis d'obtenir un matériau gardant les propriétés de transition de spin du gel en conservant la structure semi-cristalline du polymère dans une matrice de silice présentant des propriétés mécaniques supérieures. Le matériau obtenu est fonctionnel et manipulable, et ses conditions de préparation peuvent être optimisées pour qu'il contienne une concentration importante en polymère à transition de spin. Cela permet que le changement de propriétés induit par la transition conserve une intensité macroscopique appréciable, ce qui est crucial pour des applications potentielles. L'étude du matériau par de multiples techniques, de son évolution et de ses propriétés de transition ont permis de relier là encore sa structure à ses propriétés et de proposer des mécanismes expliquant les phénomènes observés. Cette analyse a aussi permis de proposer une méthode capable de limiter la dégradation des propriétés du matériau au cours du temps, qui constitue encore un de ses inconvénients. Une autre limite potentielle du matériau pour ses applications est son temps de réponse relativement long lors d'une transition thermo-induite, en raison de sa faible conductivité thermique. La résolution de ces deux problèmes, en optimisant le procédé d'élaboration du matériau, constitue une perspective de recherche intéressante.

Si le polymère et les conditions expérimentales choisies ont permis d'obtenir un système répondant à l'objectif de cette thèse, on constate néanmoins que ses propriétés de transition ne correspondent pas à celles considérées comme optimale pour des applications, comme dispositif d'affichage ou capteur de pression par exemple. Néanmoins, un point fort

de cette méthode en deux étapes pour l'élaboration d'un matériau à transition de spin est son adaptabilité. En effet, la texturation de l'échantillon se faisant par voie supramoléculaires en conservant la phase cristalline du polymère, on peut imaginer transposer ces techniques à d'autres systèmes possédant des propriétés de transition de spin plus attractives. Il serait cependant nécessaire de déterminer pour chaque système la fenêtre de conditions expérimentales permettant la préparation de l'échantillon. Cette généralisation du procédé constitue là encore un objectif intéressant pour une continuation de ce projet.

Enfin, nous avons aussi exploré d'autres méthodes d'utilisation du polymère  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3](\text{SO}_4)$ . Nous avons pu fonctionnaliser des particules de silice de façon à promouvoir la formation de nanoblocs hybrides, sous la forme de particules recouvertes de polymères de coordination. La caractérisation de ce système et de leurs éventuelles propriétés d'assemblage n'ayant pas pu être complétée au cours de cette thèse, leur étude constitue aussi une perspective de travail pouvant potentiellement mener à des objets d'études originaux.

Nous avons aussi essayé de préparer un alcoxysilane possédant une fonctionnalité triazole, afin d'obtenir un précurseur hybride à la fois de silice et de polymères de coordination. Malgré les nombreux protocoles expérimentaux explorés, nous n'avons pas pu réussir à isoler une espèce de ce type. De multiples types de réactions, utilisant d'autres réactifs et protocoles expérimentaux restent à essayer, et l'enjeu vaut cet investissement ; on peut en effet imaginer que la synthèse de ce type de précurseur, pur et bien caractérisé, permettrait l'élaboration d'une très grande variété de composites silice-polymère de coordination, pouvant prendre de nombreuses formes, présenter une vaste gamme de propriétés et globalement constituer un passionnant sujet d'étude.

## Bibliographie

1. Szëgo, L. & Cambi, L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte d. D. Chem. Gesell.* 2591–2598 (1931).
2. Ewald, a H., Martin, R. L., Ross, I. G. & White, a H. Anomalous Behaviour at the 6A1-2T2 Crossover in Iron (III) Complexes. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **280**, 235–257 (1964).
3. Golding, R. & Tennant, W. NMR Studies of a Series of Iron (III) Dithiocarbamate Complexes. *J. Chem. Phys.* **45**, 2688–2693 (1966).
4. Guionneau, P., Marchivie, M., Bravic, G., Létard, J.-F. & Chasseau, D. in *Top. Curr. Chem.* **234**, 97–128 (2004).
5. Tanabe, Y. & Sugano, S. On the absorption spectra of complex ions. *Journal of the Physical Society of Japan* **9**, 753–766 (1954).
6. Gütlich, P., Hauser, A. & Spiering, H. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **33**, 2024–2054 (1994).
7. Hauser, A. *et al.* Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **111**, 275–290 (1991).
8. Wiehl, L., Kiel, G. & Kohler, P. Structure Determination and Investigation of the High-Spin-Low-Spin Transition of [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> EtOH. 1565–1571 (1986).
9. Cryst, A. & Physics, S. S. a Complex Related to an Fe n Spin Crossover Complex \*. **2**, 452–455 (1982).
10. Katz, B. a. & Strouse, C. E. Molecular transformations in the solid state. Crystallographic resolution of the spin isomers of tris(2-picolyamine)iron(II) dichloride and the structural relationship between the methanol and ethanol solvates. *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6214–6221 (1979).
11. Gutlich, P., Garcia, Y. & Goodwin, H. a. Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* **29**, 419–427 (2000).
12. Sorai, M. & Seki, S. Phonon coupled cooperative low-spin 1A<sub>1</sub>high-spin 5T<sub>2</sub> transition in [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] and [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 555–570 (1974).
13. Slichter, C. P. & Drickamer, H. G. Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron. *J. Chem. Phys.* **56**, 2142–2160 (1972).
14. Kahn, O. Molecular Magnetism. Chapitre 4 (1993).
15. Haasnoot, J. G., Vos, G. & Groeneveld, W. L. 1,2,4-Triazole Complexes, part III : Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. *Z. Naturforsch* **32b**, 1421–1430 (1977).
16. Kahn, O., Krober, J. & Jay, C. Spin Transition Molecular Materials for Displays and Data Recording. *Adv. Mater.* (1992).
17. Kröber, J. *et al.* Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular - Based Materials [ Fe (Htr z) 2 (trz ) ] (BF<sub>4</sub>) and [Fe(Htrz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4- triazolato). **2**, 1404–1412 (1994).
18. Michalowicz, A., Moscovici, J., Ducourant, B., Cracco, D. & Kahn, O. EXAFS and X-ray Powder Diffraction Studies of the Spin Transition Molecular Materials [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)] (BF<sub>4</sub>) and [Fe(Htrz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (Htrz = 1,2,4-4H-triazole; trz = 1,2,4=triazolato. *Chem. Mater.* 1833–1842 (1995). at
19. Dîrtu, M. M. *et al.* Insights into the origin of cooperative effects in the spin transition of [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: the role of supramolecular interactions evidenced in the crystal structure of [Cu(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. *Inorg. Chem.* **49**, 5723–36 (2010).

20. Grosjean, A. *et al.* The 1-D polymeric structure of the [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (with n = 2) spin crossover compound proven by single crystal investigations. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 12382–4 (2011).
21. Spiering, H., Meissner, E., Köppen, H., Müller, E. W. & Gütlich, P. The effect of the lattice expansion on high spin ⇌ low spin transitions. *Chem. Phys.* **68**, 65–71 (1982).
22. Ganguli, P., Gütlich, P. & Müller, E. W. Effect of Metal Dilution on the Spin-Crossover Behavior in [Fe,M(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (M = Mn, Co, Ni, Zn). *Inorg. Chem.* **21**, 3429–3433 (1982).
23. Spiering, H. & Willenbacher, N. Elastic interaction of high-spin and low-spin complex molecules in spin-crossover compounds. II. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 10089–10105 (1999).
24. Spiering, H., Boukheddaden, K., Linares, J. & Varret, F. Total free energy of a spin-crossover molecular system. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1–15 (2004).
25. Jeschke, H. O. *et al.* Microscopic modeling of a spin crossover transition. *New J. Phys.* **9**, (2007).
26. Oke, T. D., Hontinfinde, F. & Boukheddaden, K. Interplay between spin-crossover and magnetic interactions in a BEG model. *Eur. Phys. J. B* **86**, (2013).
27. Boukheddaden, K., Nishino, M., Miyashita, S. & Varret, F. Unified theoretical description of the thermodynamical properties of spin crossover with magnetic interactions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72**, 1–11 (2005).
28. Boukheddaden, K., Miyashita, S. & Nishino, M. Elastic interaction among transition metals in one-dimensional spin-crossover solids. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–10 (2007).
29. Banerjee, H., Kumar, M. & Saha-Dasgupta, T. Cooperativity in spin-crossover transition in metalorganic complexes: Interplay of magnetic and elastic interactions. *Phys. Rev. B* **90**, 1–7 (2014).
30. Kawamoto, T. & Abe, S. Thermal hysteresis loop of the spin-state in nanoparticles of transition metal complexes: Monte Carlo simulations on an Ising-like model. *Chem. Commun. (Camb)*. **1**, 3933–3935 (2005).
31. Chiruta, D., Jureschi, C.-M., Linares, J., Garcia, Y. & Rotaru, A. Lattice architecture effect on the cooperativity of spin transition coordination polymers. *J. Appl. Phys.* **115**, 53523 (2014).
32. Roubeau, O. Triazole-based one-dimensional spin-crossover coordination polymers. *Chemistry* **18**, 15230–44 (2012).
33. Letárd, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. Toward spin crossover applications. *Spin Crossover Transit. Met. Complexes III* **1**, 221–249 (2004).
34. Lapresta-Fernández, A. *et al.* Photographing the synergy between magnetic and colour properties in spin crossover material [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: a temperature sensor perspective. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, 288–90 (2013).
35. Iu, X. L., Oritomo, Y. M. & Akamura, A. N. Photoinduced Phase Transition and Relaxation Behavior in a Spin-Crossover Fe ( II ) Complex Na on { [ Fe ( Htrz ) 3 ] Film. **70**, 2521–2524 (2001).
36. Chen, Y. *et al.* Spin crossover-macromolecule composite nano film material. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 5073–5 (2010).
37. Lee, S.-W. *et al.* Processable magnetic plastics composites—spin crossover of PMMA/Fe(II)-complexes composites. *Synth. Met.* **142**, 243–249 (2004).
38. Nakamoto, A., Kojima, N., XiaoJun, L., Moritomo, Y. & Nakamura, A. Demonstration of the thermally induced high spin–low spin transition for a transparent spin crossover complex film [Fe(II)(H-trz)<sub>3</sub>]-Nafion (trz=triazole). *Polyhedron* **24**, 2909–2912 (2005).



39. Liu, X., Moritomo, Y., Kawamoto, T., Nakamoto, A. & Kojima, N. Dynamical Phase Transition in a Spin-Crossover Complex. *J. Phys. Soc. Japan* **72**, 1615–1618 (2003).
40. Levin, E., Chen, Q. & Bud'ko, S. Magnetism, optical absorbance, and 19F NMR spectra of nafion films with self-assembling paramagnetic networks. *J. Polym. Sci. ...* **50**, 129–138 (2012).
41. Gural'skiy, I. a. *et al.* Spin crossover composite materials for electrothermomechanical actuators. *J. Mater. Chem. C* **2**, 2949 (2014).
42. Ni, Z. & Tong, M. Synergistic electrical bistability in a conductive spin crossover heterostructure. *J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. devices* **3**, 945–949 (2015).
43. Nagy, V. *et al.* Cellulose fiber nanocomposites displaying spin-crossover properties. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **456**, 35–40 (2014).
44. Faulmann, C. *et al.* A facile route for the preparation of nanoparticles of the spin-crossover complex [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)](BF<sub>4</sub>) in xerogel transparent composite films. *Dalton Trans.* **40**, 2480–5 (2011).
45. Durand, P., Pillet, S. & Bendeif, E. Room temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica nanocomposite. *J. Mater. ...* **1**, 1933 (2013).
46. Suleimanov, I., Sánchez Costa, J., Molnár, G., Salmon, L. & Bousseksou, A. The photo-thermal plasmonic effect in spin crossover@silica-gold nanocomposites. *Chem. Commun. (Camb)*. **50**, 13015–8 (2014).
47. Titos-Padilla, S., Herrera, J. M., Chen, X.-W., Delgado, J. J. & Colacio, E. Bifunctional hybrid SiO<sub>2</sub> nanoparticles showing synergy between core spin crossover and shell luminescence properties. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 3290–3 (2011).
48. Cheon, K. H. *et al.* Spin crossover-graphene nanocomposites: facile syntheses, characterization, and magnetic properties. *RSC Adv.* **4**, 35344 (2014).
49. Murata, K. *et al.* Thermal and Light Control of the Sol-Gel Phase Transition in Cholesterol-Based Organic Gels. Novel Helical Aggregation Modes As Detected by Circular Dichroism and Electron Microscopic Observation. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6664–6676 (1994).
50. Murata, K., Aoki, M., Nishi, T., Ikeda, A. & Shinkai, S. New cholesterol-based gelators with light- and metal-responsive functions. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1715 (1991).
51. Sohna, J.-E. S. & Fages, F. A trisbipyridine tripodal ligand as toluene gelator. Phase transition-triggered binding of iron(ii). *Chem. Commun.* 327–328 (1997).
52. Bairi, P., Roy, B. & Nandi, A. K. pH and anion sensitive silver(i) coordinated melamine hydrogel with dye absorbing properties: metastability at low melamine concentration. *J. Mater. Chem.* **21**, 11747 (2011).
53. He, Y., Bian, Z., Kang, C. & Gao, L. Self-discriminating and hierarchical assembly of racemic binaphthyl-bisbipyridines and silver ions: from metallocycles to gel nanofibers. *Chem. Commun. (Camb)*. **47**, 1589–1591 (2011).
54. Westcott, A., Sumby, C. J., Walshaw, R. D. & Hardie, M. J. Metallo-gels and organo-gels with tripodal cyclotrimeratrylene-type and 1,3,5-substituted benzene-type ligands. *New J. Chem.* **33**, 902 (2009).
55. Joshi, S. a & Kulkarni, N. D. A new trinuclear Cu(II) complex of inositol as a hydrogelator. *Chem. Commun. (Camb)*. **399**, 2341–2343 (2009).
56. He, Y., Bian, Z., Kang, C., Cheng, Y. & Gao, L. Chiral binaphthylbisbipyridine-based copper(I) coordination polymer gels as supramolecular catalysts. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 3532–3534 (2010).
57. Applegarth, L. *et al.* Modular nanometer-scale structuring of gel fibres by sequential self-organization. *Chem. Commun. (Camb)*. **2**, 5423–5425 (2005).

58. Xing, B., Choi, M.-F. & Xu, B. Design of coordination polymer as stable catalytic systems. *Chemistry* **8**, 5028–5032 (2002).
59. Cho, Y. *et al.* The influence of ultrasound on porphyrin-based metallogel formation: efficient control of H- and J-type aggregations. *New J. Chem.* **36**, 32 (2012).
60. Yan, X. *et al.* A multiresponsive, shape-persistent, and elastic supramolecular polymer network gel constructed by orthogonal self-assembly. *Adv. Mater.* **24**, 362–369 (2012).
61. Liu, Y.-R., He, L., Zhang, J., Wang, X. & Su, C.-Y. Evolution of Spherical Assemblies to Fibrous Networked Pd(II) Metallogels from a Pyridine-Based Tripodal Ligand and Their Catalytic Property. *Chem. Mater.* **21**, 557–563 (2009).
62. Peng, F., Li, G., Liu, X., Wu, S. & Tong, Z. Redox-responsive gel-sol/sol-gel transition in poly(acrylic acid) aqueous solution containing Fe(III) ions switched by light. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16166–16167 (2008).
63. George, M., Funkhouser, G. P., Terech, P. & Weiss, R. G. Organogels with Fe(III) complexes of phosphorus-containing amphiphiles as two-component isothermal gelators. *Langmuir* **22**, 7885–7893 (2006).
64. Lee, H. *et al.* A chromo-fluorogenic tetrazole-based CoBr<sub>2</sub> coordination polymer gel as a highly sensitive and selective chemosensor for volatile gases containing chloride. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 2823–2827 (2011).
65. Beck, J. B. & Rowan, S. J. Multistimuli, Multiresponsive Metallo-Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13922–13923 (2003).
66. Weng, W., Benjamin Beck, J., Jamieson, A. M. & Rowan, S. J. Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11663–11672 (2006).
67. Weng, W., Jamieson, A. M. & Rowan, S. J. Structural origin of the thixotropic behavior of a class of metallosupramolecular gels. *Tetrahedron* **63**, 7419–7431 (2007).
68. Zhao, Y., Beck, J. B., Rowan, S. J. & Jamieson, A. M. Rheological Behavior of Shear-Responsive Metallo-Supramolecular Gels. 3529–3531 (2004).
69. Lohmeijer, B. G. G. & Schubert, U. S. Playing LEGO with macromolecules: Design, synthesis, and self-organization with metal complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **41**, 1413–1427 (2003).
70. Kishimura, A., Yamashita, T. & Aida, T. Phosphorescent organogels via ‘metallophilic’ interactions for reversible RGB-color switching. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 179–183 (2005).
71. Hsu, T. H. T., Naidu, J. J., Yang, B. J., Jang, M. Y. & Lin, I. J. B. Self-assembly of silver(I) and gold(I) N-heterocyclic carbene complexes in solid state, mesophase, and solution. *Inorg. Chem.* **51**, 98–108 (2012).
72. Wong, K. M.-C., Hung, L.-L., Lam, W. H., Zhu, N. & Yam, V. W.-W. A class of luminescent cyclometalated alkynylgold(III) complexes: synthesis, characterization, and electrochemical, photophysical, and computational studies of [Au(C=N=C)(C triple bond C-R)] (C=N=C =  $\kappa(3)C,N,C$  bis-cyclometalated 2,6-diphenylpyridyl). *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4350–4365 (2007).
73. Au, V. K. M., Wong, K. M. C., Zhu, N. & Yam, V. W. W. Luminescent cyclometalated N-heterocyclic carbene-containing organogold(III) complexes: Synthesis, characterization, electrochemistry, and photophysical studies. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9076–9085 (2009).
74. Zhang, J. J., Lu, W., Sun, R. W. Y. & Che, C. M. Organogold(III) supramolecular polymers for anticancer treatment. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 4882–4886 (2012).
75. Camerel, F. *et al.* Formation of gels and liquid crystals induced by Pt<sup>II</sup> and Pt<sup>II</sup>\* interactions in luminescent  $\pi$ -alkynyl platinum(II) terpyridine complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 2659–2662 (2007).

76. Tam, A. Y. Y., Wong, K. M. C., Zhu, N., Wang, G. & Yam, V. W. W. Luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl metallo gels stabilized by Pt...Pt, ... and hydrophobic-hydrophobic interactions. *Langmuir* **25**, 8685–8695 (2009).
77. Tam, A. Y.-Y., Wong, K. M.-C., Wang, G. & Yam, V. W.-W. Luminescent metallo gels of platinum(II) terpyridyl complexes: interplay of metal...metal, pi-pi and hydrophobic-hydrophobic interactions on gel formation. *Chem. Commun. (Camb)*. 2028–2030 (2007). doi:10.1039/b705062c
78. Shirakawa, M., Fujita, N., Tani, T., Kaneko, K. & Shinkai, S. Organogel of an 8-quinolinol platinum(II) chelate derivative and its efficient phosphorescence emission effected by inhibition of dioxygen quenching. *Chem. Commun. (Camb)*. 4149–4151 (2005). doi:10.1039/b506148b
79. Tam, A. Y. & Yam, V. W. Recent advances in metallo gels. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 1540–67 (2013).
80. Söntjens, S. H. M., Sijbesma, R. P., van Genderen, M. H. P. & Meijer, E. W. Stability and Lifetime of Quadruply Hydrogen Bonded 2-Ureido-4[1 H]-pyrimidinone Dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7487–7493 (2000).
81. Hogg, R. & Wilkins, R. G. Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part VIII. 2,2',2''-terpyridine complexes. *J. Chem. Soc.* 341 (1962). doi:10.1039/jr9620000341
82. Kuroiwa, K., Shibata, T., Takada, A., Nemoto, N. & Kimizuka, N. Heat-Set Gel-like Networks of Lipophilic Co(II) Triazole Complexes in Organic Media and Their Thermochromic Structural Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2016–2021 (2004).
83. Binder, W. *Hydrogen Bonded Polymers. Advances in Polymer Science* **207**, (2007).
84. Abed, S., Boileau, S. & Bouteiller, L. Supramolecular Association of Acid-Terminated Poly ( dimethylsiloxane ) s . 2 . Molecular Weight Distributions. *Society* 8479–8487 (2000).
85. Berl, V., Schmutz, M., Krische, M., Khoury, R. & Lehn, J.-M. Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers. *Chem. Eur. J.* **8**, 1227–1244 (2002).
86. Würthner, F., Thalacker, C. & Sautter, A. Hierarchical Organization of Functional Perylene Chromophores to Mesoscopic Superstructures by Hydrogen Bonding and p ± p Interactions \*\*. *Adv. Mater.* **11**, 754–758 (1999).
87. Würthner, F. *et al.* Hierarchical self-organization of perylene bisimide--melamine assemblies to fluorescent mesoscopic superstructures. *Chemistry* **6**, 3871–3886 (2000).
88. Oosawa, F. & Kasai, M. A theory of linear and helical aggregations of macromolecules. *J. Mol. Biol.* **4**, 10–21 (1962).
89. Simic, V., Bouteiller, L. & Jalabert, M. Highly Cooperative Formation of Bis-Urea Based Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13148–13154 (2003).
90. Roubeau, O., Colin, A., Schmitt, V. & Clérac, R. Thermoreversible gels as magneto-optical switches. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 3283–6 (2004).
91. Terech, P. & Weiss, R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels. *Chem. Rev.* **97**, 3133–3160 (1997).
92. Armand, F., Badoux, C., Bonville, P., Ruadelteixier, a & Kahn, O. Langmuir-Blodgett-Films of Spin Transition Iron(II) Metalloorganic Polymers .1. Iron(II) Complexes of Octadecyl-1,2,4-Triazole. *Langmuir* **11**, 3467–3472 (1995).
93. Roubeau, O., Agricole, B., Cle, R. & Ravaine, S. Triazole-Based Magnetic Langmuir - Blodgett Films : Paramagnetic to Spin-Crossover Behavior. 15110–15116 (2004).
94. Roubeau, O. *et al.* Spin-transition behaviour in chains of FeII bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails. *New J. Chem.* **25**, 144–150 (2001).

95. Echeverría, C., Rubio, M., Mitchell, G. R. & López, D. Structure of a spin-crossover Fe(II)-1,2,4-triazole polymer complex gel in toluene. Small angle neutron scattering and viscoelastic studies. *Eur. Polym. J.* **53**, 238–245 (2014).
96. Kuroiwa, K., Shibata, T., Sasaki, S., Ohba, M. & Takahara, A. Supramolecular Control of Spin-Crossover Phenomena in Lipophilic Fe ( II ) -1 , 2 , 4-triazole Complexes. 5192–5202 (2006). doi:10.1002/pola
97. Matsukizono, H., Kuroiwa, K. & Kimizuka, N. Lipid-packaged linear iron(II) triazole complexes in solution: controlled spin conversion via solvophobic self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5622–3 (2008).
98. Fujigaya, T., Jiang, D.-L. & Aida, T. Spin-crossover physical gels: a quick thermoreversible response assisted by dynamic self-organization. *Chem. Asian J.* **2**, 106–13 (2007).
99. Sánchez-Ferrer, A. *et al.* Gels, xerogels and films of polynuclear iron( ii )–aminotriazole spin-crossover polymeric complexes. *RSC Adv.* **4**, 60842–60852 (2014).
100. Grondin, P. *et al.* Multifunctional gels from polymeric spin-crossover metallo-gelators. *Langmuir* **26**, 5184–95 (2010).
101. Roubeau, O., Natividad, E., Agricole, B. & Ravaine, S. Formation, structure, and morphology of triazole-based Langmuir-Blodgett films. *Langmuir* **23**, 3110–7 (2007).
102. Grondin, P., Siretanu, D., Roubeau, O., Achard, M.-F. & Clérac, R. Liquid-Crystalline Zinc(II) and Iron(II) Alkyltriazoles One-Dimensional Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **51**, 5417–26 (2012).
103. Gural'skiy, I. a. *et al.* Chiral Spin Crossover Nanoparticles and Gels with Switchable Circular Dichroism. *J. Mater. Chem. C* (2015). doi:10.1039/C5TC00161G
104. Graham, T. On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *J. Chem. Soc.* 318–327 (1864).
105. Hench, L. L. & West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
106. Brinker, C. & Scherer, G. W. *Sol - gel science.* (1990).
107. Livage, J. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *J. Non. Cryst. Solids* **145**, 11–19 (1992).
108. Brinker, C. & Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* (2013).
109. Mark, J. E. & Pan, S. J. Reinforcement of Polydimethylsiloxane Networks By in-Situ Precipitation of Silica: a New Method for Preparing Filled Elastomers. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **23**, 191–192 (1982).
110. Ning, Y.-P., Tang, M. Y., Jiang, C. Y., Mark, J. E. & Roth, W. C. Particle Sizes of reinforcing Silica precipitated into elastomeric networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3209–3212 (1984).
111. Hyon, S., Cha, W. & Ikada, Y. Treatment of Filler-Reinforced Silicone Elastomers to Maximize Increases in Ultimate Strength. *Polym. Bull.* **29**, 119–126 (1987).
112. Landry, C. J. ., Coltrain, B. K. & Brady, B. K. In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate): morphology and dynamic mechanical properties. *Polymer (Guildf).* **33**, 1486–1495 (1992).
113. Landry, C. J. ., Coltrain, B. K., Wesson, J. a, Zumbulyadis, N. & Lippert, J. L. In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions. *Polymer (Guildf).* **33**, 1496–1506 (1992).
114. Vallé, K., Belleville, P., Pereira, F. & Sanchez, C. Hierarchically structured transparent hybrid membranes by in situ growth of mesostructured organosilica in host polymer. *Nat. Mater.* **5**, 107–111 (2006).
115. Llusar, M. & Sanchez, C. Inorganic and hybrid nanofibrous materials templated with organogelators. *Chem. Mater.* **20**, 782–820 (2008).

116. Llusar, M., Roux, C., Pozzo, J. L. & Sanchez, C. Design of organically functionalised hybrid silica fibres through the use of anthracenic organogelators Electronic supplementary information (ESI) available: SEM images of other non-calcined/unwashed hybrid samples prepared using DDOA (non-hydrolytic condi. *J. Mater. Chem.* **13**, 442–444 (2003).
117. Llusar, M., Monres, G., Roux, C., Pozzo, J. L. & Sanchez, C. One-pot synthesis of phenyl- and amine-functionalized silica fibers through the use of anthracenic and phenazinic organogelators. *J. Mater. Chem.* **13**, 2505 (2003).
118. Mammeri, F., Bourhis, E. Le, Rozes, L. & Sanchez, C. Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. *J. Mater. Chem.* **15**, 3787 (2005).
119. Carturan, G., Dal Toso, R., Boninsegna, S. & Dal Monte, R. Encapsulation of functional cells by sol-gel silica: actual progress and perspectives for cell therapy. *J. Mater. Chem.* **14**, 2087 (2004).
120. Cook, G., Timms, P. L. & Göltner-Spickermann, C. Exact replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 557–559 (2003).
121. Gupta, G. *et al.* CVD for the facile synthesis of hybrid nanobiomaterials integrating functional supramolecular assemblies. *Langmuir* **25**, 13322–13327 (2009).
122. Luckarift, H. R. *et al.* Standardized microbial fuel cell anodes of silica-immobilized *Shewanella oneidensis*. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 6048–6050 (2010).
123. Dickson, D. J., Luterra, M. D. & Ely, R. L. Transcriptomic responses of *Synechocystis* sp. PCC 6803 encapsulated in silica gel. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **96**, 183–196 (2012).
124. Johnston, R., Rogelj, S., Harper, J. C. & Tartis, M. Sol-Generating Chemical Vapor into Liquid (SG-CViL) deposition – a facile method for encapsulation of diverse cell types in silica matrices. *J. Mater. Chem. B* **3**, 1032–1041 (2015).
125. Duque, J. G. *et al.* Fluorescent single-walled carbon nanotube aerogels in surfactant-free environments. *ACS Nano* **5**, 6686–6694 (2011).
126. Duque, J. G. *et al.* A New Route to Fluorescent SWNT/Silica Nanocomposites: Balancing Fluorescence Intensity and Environmental Sensitivity. 15147–15153 (2011). doi:10.1021/jp2012107
127. Omar Garcia, S., Narvaez Villarrubia, C., Falase, a. & Atanassov, P. Gas-Diffusion Cathodes Integrating Carbon Nanotube Modified-Toray Paper and Bilirubin Oxidase. *J. Electrochem. Soc.* **161**, H523–H528 (2014).
128. Harris, J. M., Lopez, G. P. & Reichert, W. M. Silica-dispersed glucose oxidase for glucose sensing: In vitro testing in serum and blood and the effect of condensation pH. *Sensors Actuators, B Chem.* **174**, 373–379 (2012).
129. Ignatova, T. *et al.* Formation and dynamics of ‘waterproof’ photoluminescent complexes of rare earth ions in crowded environment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26715–26721 (2014).
130. Gupta, G. *et al.* Stable and fluid multilayer phospholipid-silica thin films: Mimicking active multi-lamellar biological assemblies. *ACS Nano* **7**, 5300–5307 (2013).
131. Ash, B. J. *et al.* Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polym. Compos.* **23**, 1014–1025 (2002).
132. Roy, M. *et al.* Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12**, (2005).
133. Merkel, T. C. *et al.* Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes. *Science* **296**, 519–522 (2002).

134. Merkel, T. C. *et al.* Sorption and Transport in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) Containing Nanoscale Fumed Silica. *Macromolecules* **36**, 8406–8414 (2003).
135. Ahn, J. *et al.* Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). *J. Memb. Sci.* **346**, 280–287 (2010).
136. Hu, Y., Cai, K., Luo, Z. & Jandt, K. D. Layer-by-layer assembly of  $\beta$ -estradiol loaded mesoporous silica nanoparticles on titanium substrates and its implication for bone homeostasis. *Adv. Mater.* **22**, 4146–4150 (2010).
137. Allouche, J., Chanéac, C., Brayner, R., Boissière, M. & Coradin, T. Design of Magnetic Gelatine/Silica Nanocomposites by Nanoemulsification: Encapsulation versus in Situ Growth of Iron Oxide Colloids. *Nanomaterials* **4**, 612–627 (2014).
138. Allouche, J., Boissière, M., Hélarly, C., Livage, J. & Coradin, T. Biomimetic core-shell gelatine/silica nanoparticles: a new example of biopolymer-based nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **16**, 3120 (2006).
139. Coradin, T., Bah, S. & Livage, J. Gelatine/silicate interactions: From nanoparticles to composite gels. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **35**, 53–58 (2004).
140. Heribert, J. & Dieschbourg, C. Novel silica-biopolymer nanocomposites: the silica sol-gel process in biopolymer organogels. *Adv. Colloid Interface Sci.* **50**, 1–14 (1994).
141. Allouche, J. *et al.* Design of gold nanoshells via a gelatin-mediated self-assembly of gold nanoparticles on silica cores. *RSC Adv.* **4**, 63234–63237 (2014).
142. Brasack, I., Böttcher, H. & Hempel, U. Biocompatibility of modified silica-protein composite layers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 479–482 (2000).
143. Carn, F. *et al.* Biopolymer folding driven nanoparticle reorganization in bio-nanocomposites. *Soft Matter* **8**, 2930 (2012).
144. Alivisatos, a P. *et al.* Organization of ‘nanocrystal molecules’ using DNA. *Nature* **382**, 609–611 (1996).
145. Mirkin, C. a, Letsinger, R. L., Mucic, R. C. & Storhoff, J. J. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. *Nature* **382**, 607–609 (1996).
146. Park, S. Y. *et al.* DNA-programmable nanoparticle crystallization. *Nature* **451**, 553–556 (2008).
147. Li, Y., Zheng, Y., Gong, M. & Deng, Z. Pt nanoparticles decorated with a discrete number of DNA molecules for programmable assembly of Au–Pt bimetallic superstructures. *Chem. Commun.* **48**, 3727 (2012).
148. Wu, J., Silvent, J., Coradin, T. & Aimé, C. Biochemical investigation of the formation of three-dimensional networks from DNA-grafted large silica particles. *Langmuir* **28**, 2156–2165 (2012).
149. Wu, J., Coradin, T. & Aimé, C. Reversible bioresponsive aptamer-based nanocomposites: ATP binding and removal from DNA-grafted silica nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* **1**, 5353 (2013).
150. Sheludyakova, L. A. & Larionov, S. V. 1A 1 ~ sT 2 Spin Transition in New Thermo-chromic Iron ( II ) Complexes with 1 , 2 , 4-Triazole and 4-Amino-1 , 2 , 4-Triazole. *Russ. J. Coord. Chem.* **29**, 22–27 (2003).
151. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
152. Thomassen, L. C. J. *et al.* Synthesis and characterization of stable monodisperse silica nanoparticle sols for in vitro cytotoxicity testing. *Langmuir* **26**, 328–35 (2010).

153. Aimé, C., Mosser, G., Pembouong, G., Bouteiller, L. & Coradin, T. Controlling the nano–bio interface to build collagen–silica self-assembled networks. *Nanoscale* **4**, 7127 (2012).
154. Ellman, G. L. & Ellman, G. L. A colorimetric method for determining low concentrations of mercaptans. *Arch. Biochem. Biophys.* **74**, 443–450 (1958).
155. Bass, J. D. & Katz, A. Bifunctional surface imprinting of silica: Thermolytic synthesis and characterization of discrete thiol - Amine functional group pairs. *Chem. Mater.* **18**, 1611–1620 (2006).
156. Kosmulski, M. *Chemical properties of Material Surfaces*. (2001).
157. Roubeau, O., Castro, M., Burriel, R., Haasnoot, J. G. & Reedijk, J. Calorimetric investigation of triazole-bridged Fe(II) spin-crossover one-dimensional materials: measuring the cooperativity. *J. Phys. Chem. B* **115**, 3003–12 (2011).
158. Ran, S. *et al.* Novel image analysis of two-dimensional X-ray fiber diffraction patterns: example of a polypropylene fiber drawing study. *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 1031–1036 (2000).
159. Dîrtu, M., Rotaru, A. & Gillard, D. Prediction of the spin transition temperature in FeII one-dimensional coordination polymers: An anion based database. *Inorg. ...* **48**, 7838–52 (2009).
160. Loebel, R., Eirich, F. & Aelion, R. The hydrolysis and polycondensation of tetraalkoxysilanes. *J. Amer. Chem. Soc* **72**, 5705 (1950).
161. Schmidt, H. & Scholze, H. in *Glass ... Current Issues* 263–280 (1985).
162. Schmidt, H., Scholze, H. & Kaiser, a. Contribution to the kinetics of glass formation from solutions. *J. Non. Cryst. Solids* **48**, 65–77 (1982).
163. Loy, D. a, Baugher, B. M., Baugher, C. R., Schneider, D. a & Rahimian, K. Substituent Effects on the Sol - Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes. *Chem. Mater.* **12**, 3624–3632 (2000).
164. Raza, Y. *et al.* Matrix-dependent cooperativity in spin crossover Fe(pyrazine)Pt(CN)<sub>4</sub> nanoparticles. *Chem. Commun.* **47**, 11501 (2011).
165. Tissot, A., Enachescu, C. & Boillot, M.-L. Control of the thermal hysteresis of the prototypal spin-transition FeII(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> compound via the microcrystallites environment: experiments and mechanoelastic model. *J. Mater. Chem.* **22**, 20451 (2012).
166. Dias Filho, N. L. Adsorption of copper(II) and cobalt(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3-amino-1,2,4-triazole. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **144**, 219–227 (1998).
167. Borg, S. *et al.* Synthesis of 1,2,4-oxadiazole-, 1,3,4-oxadiazole-, and 1,2,4-triazole-derived dipeptidomimetics. *J. Org. Chem.* **60**, 3112–3120 (1995).
168. Elokhina, V. N., Nakhmanovich, a. S., Yaroshenko, T. I., Stepanova, Z. V. & Larina, L. I. Synthesis of 4-(hydroxyphenyl)-1,2,4-triazoles. *Russ. J. Gen. Chem.* **76**, 158–160 (2006).
169. Wiley, R. H. & Hart, A. J. Reaction of Diformylhydrazine with Aminoheterocycles. *J. Org. Chem.* **18**, 1368–1371 (1953).
170. Ünügür Çelik, S. & Bozkurt, A. Novel triazole functional sol–gel derived inorganic–organic hybrid networks as anhydrous proton conducting membranes. *Polymer (Guildf)*. **52**, 4670–4675 (2011).

## Annexes

### Résumé des conditions expérimentales explorées dans le chapitre 2 et aspect des échantillons

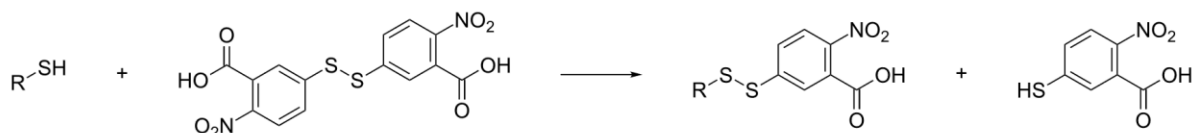
| Nature du sel de fer | Nature du ligand | Concentration en fer | solvant                  | rapport Fe/ligand | Température de mélange | Aspect macroscopique      |
|----------------------|------------------|----------------------|--------------------------|-------------------|------------------------|---------------------------|
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,4                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,25                 | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,1                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,25                 | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeBr <sub>2</sub>    | Triazole         | 0,15                 | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | solution violette         |
| FeBr <sub>2</sub>    | Aminotriazole    | 0,3                  | Glycérol(50)<br>/eau(50) | 1/3               | 53                     | précipité violet          |
| FeBr <sub>2</sub>    | Aminotriazole    | 0,1                  | Glycérol(50)<br>/eau(50) | 1/3               | 53                     | solution jaune            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 30                     | solution violette         |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 53                     | précipité violet          |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 80                     | solution blanche          |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 30                     | précipité blanc           |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Glycérol(50)<br>/eau(50) | 1/3               | 53                     | précipité rose            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,3                  | Glycérol(50)<br>/eau(50) | 1/3               | 53                     | précipité rose            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Propanol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 53                     | précipité violet          |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Propanol                 | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeSO <sub>4</sub>    | Triazole         | 0,2                  | Propanol(50)<br>/eau(50) | 1/3               | 53                     | Gel violet                |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,3                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | précipité violet          |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,3                  | Glycérol                 | 1/3               | 53                     | solution homogène blanche |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 53                     | solution blanche          |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 53                     | précipité blanc           |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                  | Glycérol(75)<br>/eau(25) | 1/3               | 53                     | gel blanc                 |



| Nature du sel de fer | Nature du ligand | Concentration en fer (M) | solvant                       | rapport Fe/ligand | Température de mélange | Aspect macroscopique        |
|----------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------------|
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,1                      | Glycérol(75)/eau(25)          | 1/3               | 30                     | solution rosâtre            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,1                      | Glycérol(75)/eau(25)          | 1/3               | 53                     | précipité blanc             |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,1                      | Glycérol(75)/eau(25)          | 1/3               | 80                     | solution blanche            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol               | 1/3               | 53                     | solution blanche            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,4                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 20                     | gel rosâtre                 |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,25                     | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 53                     | précipité blanc             |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,25                     | Ethylène glycol(75)/eau(25)   | 1/3               | 80                     | solution homogène blanche   |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 30                     | précipité violet            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 53                     | précipité blanc             |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 80                     | précipité blanc             |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 30                     | précipité violet            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 53                     | précipité violet            |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol (50)/eau (50) | 1/3               | 80                     | précipité blanc             |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol               | 1/6               | 20                     | Gel violet                  |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol(75)/eau(25)   | 1/6               | 53                     | solution violette           |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol               | 1/6               | 0                      | Gel violet                  |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,25                     | Ethylène glycol               | 1/6               | 30                     | Gel violet                  |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,25                     | Ethylène glycol               | 1/6               | 0                      | solution visqueuse violette |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol               | 1/6               | 30                     | solution visqueuse blanche  |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,2                      | Ethylène glycol(90)/eau(10)   | 1/6               | 0                      | solution homogène violette  |
| FeSO <sub>4</sub>    | Aminotriazole    | 0,25                     | Ethylène glycol(90)/eau(10)   | 1/6               | 0                      | solution homogène violette  |

## Titration des groupements thiols à la surface des particules après traitement avec le MPTMS

La titration des thiols à la surface des particules de silice s'effectue en faisant réagir le réactif d'Ellman avec des thiols, selon la réaction :

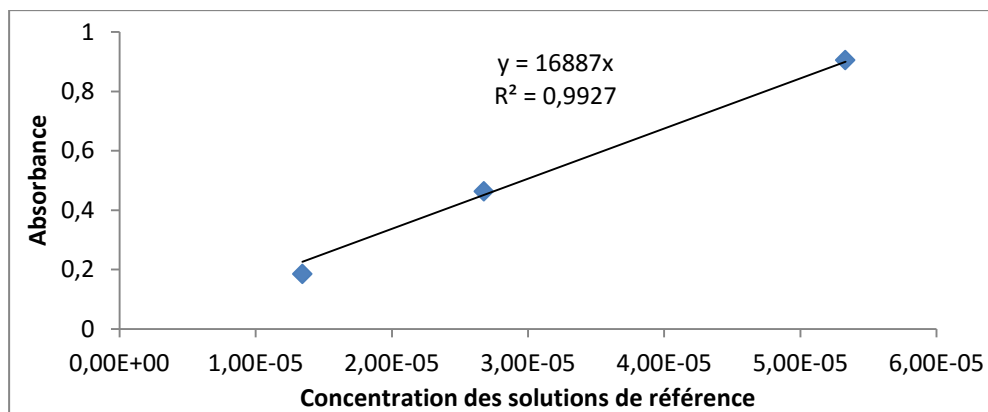


L'espèce 2-nitro-5thiobenzoate s'ionise en conditions basiques en l'espèce colorée dont l'absorbance est mesurée.

La dégradation dans le temps de cette espèce peut être prise en compte en mesurant l'absorbance de solutions de concentration en thiol connues simultanément avec les solutions d'intérêt (chaque mesure d'absorbance d'une solution d'intérêt est effectuée en alternance avec les mesures des solutions de référence afin d'avoir la plus grande précision possible sur la mesure). On peut obtenir alors un coefficient pouvant être utilisé comme un coefficient d'absorption correspondant à l'instant de la mesure : si l'espèce s'est dégradée dans les solutions d'intérêt, elle s'est dégradée en suivant la même cinétique dans les solutions de référence ; le coefficient obtenu par régression linéaire prend en compte cette dégradation et corrige cet écart.

Exemple de calcul :

| Solutions de MPTMS de référence |            |                                  |
|---------------------------------|------------|----------------------------------|
| Concentration en thiols (mol/l) | Absorbance | Coefficient d'extinction virtuel |
| 1,34E-05                        | 0,1847     | 16887                            |
| 2,68E-05                        | 0,4629     |                                  |
| 5,33E-05                        | 0,9053     |                                  |



On peut alors déduire la concentration massique des thiols à la surface des particules à l'aide du coefficient calculé, de la masse de particules pesée et de l'absorbance des solutions.

| Suspensions de silice |            |                                |                         |                                   |                                  |
|-----------------------|------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Masse silice(mg)      | Absorbance | Concentration en thiol (mol/L) | Qté matière thiol (mol) | Densité massique en thiol (mol/g) | Densité massique moyenne (mol/g) |
| 16,47                 | 0,7125     | 4,22E-05                       | 4,22E-07                | 2,56E-08                          | 2,58258E-08                      |
| 26,71                 | 1,1652     | 6,90E-05                       | 6,90E-07                | 2,58E-08                          |                                  |
| 46,06                 | 2,0244     | 1,20E-04                       | 1,20E-06                | 2,60E-08                          |                                  |

### Etude par diffraction et diffusion des rayons X

Le WAXS, pour Wide Angle X-Ray Scattering, est une technique de diffraction rayons X reposant sur le même principe que la DRX (Diffraction des Rayons X) ou que le SAXS (Small Angle X-Ray Scattering). Les diffractogrammes sont obtenus en projetant sur l'échantillon un faisceau de rayons X monochromatiques, dont la majeure partie traversera le système sans modification. Une fraction sera diffusée par l'échantillon, et l'intensité diffusée tracée en fonction de l'angle formé par le rayon par rapport à la normale de l'échantillon forme un diffractogramme. On y trouvera typiquement des raies fines caractéristiques de phases cristallines, dont la largeur peut être reliée à la taille des domaines cristallins. L'interprétation des diffractogrammes est permise par la loi de Bragg qui permet d'indexer les raies en  $2\theta$  (angle de diffraction). La loi de Bragg traduit les conditions d'interférence constructive des ondes diffusées par des plans d'atomes équidistants :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du tube à rayons X employé, correspondant à la bande K  $\alpha$  du cuivre et valant 0.154056 nm.

La principale différence entre le WAXS et la DRX repose sur le montage expérimental : la DRX s'effectue en réflexion, l'échantillon étant déposé sur un plot, tandis que le WAXS s'effectue en transmission, l'échantillon étant placé dans un capillaire scellé. Si le détecteur est résolu en deux dimensions, on peut repérer une orientation privilégiée des cristallites.

Le SAXS s'effectue sur des petits angles, ce qui permet de mesurer d'après la loi de Bragg des distances régulières plus importantes, de quelques nm à plusieurs  $\mu\text{m}$ . Cette technique n'a donc pas vocation de mettre en évidence une structure cristalline, mais plutôt un arrangement supramoléculaire.

### Magnétométrie

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-5 Quantum Design sous un champ magnétique de 0,5 T. Immédiatement après préparation, les échantillons sont placés dans un tube RPE qui est scellé. Les tubes sont ensuite accrochés à une canne et placés dans l'enceinte du SQUID pour la mesure. L'appareil permet de mesurer l'évolution de la magnétisation de l'échantillon en fonction de la température. Cette mesure permet de remonter à la valeur de la susceptibilité magnétique, avec la relation :

$$M = \chi \times H$$

La susceptibilité magnétique de l'échantillon peut être séparée en une contribution diamagnétique et une contribution paramagnétique. La contribution diamagnétique provient de l'ensemble de l'échantillon (solvant et silice y compris), du tube RPE et du fer à l'état bas spin. En revanche, la contribution paramagnétique ne provient que du fer à l'état haut spin. On peut donc suivre la quantité de fer changeant d'état en étudiant l'évolution de la susceptibilité paramagnétique de l'échantillon, qu'il faut extraire de la susceptibilité de l'ensemble de l'échantillon. On a :

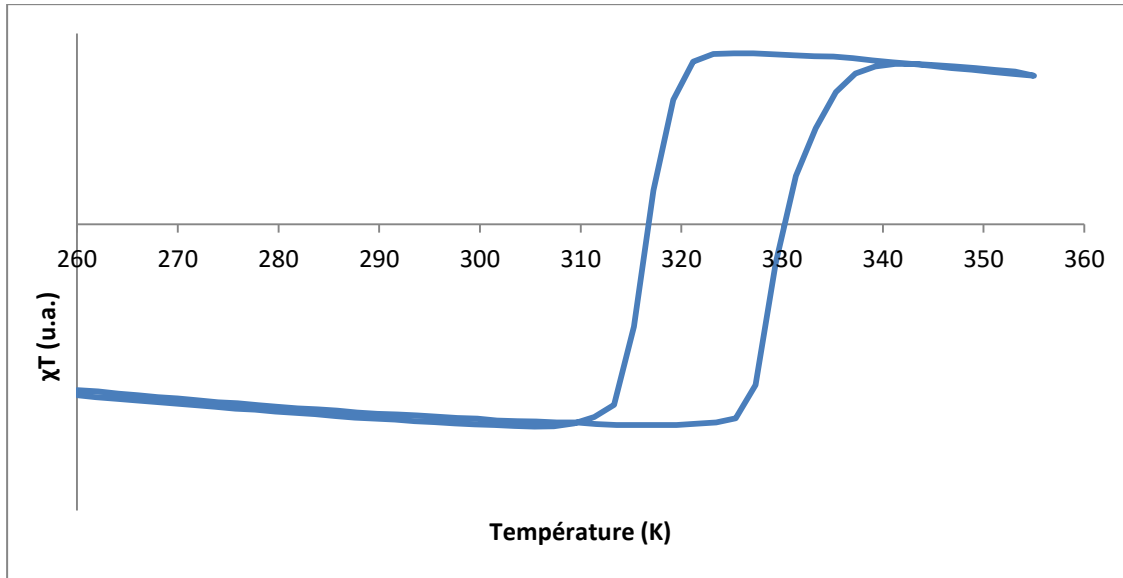
$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

$\chi_{\text{dia}}$  est une constante négative, et on a la relation :

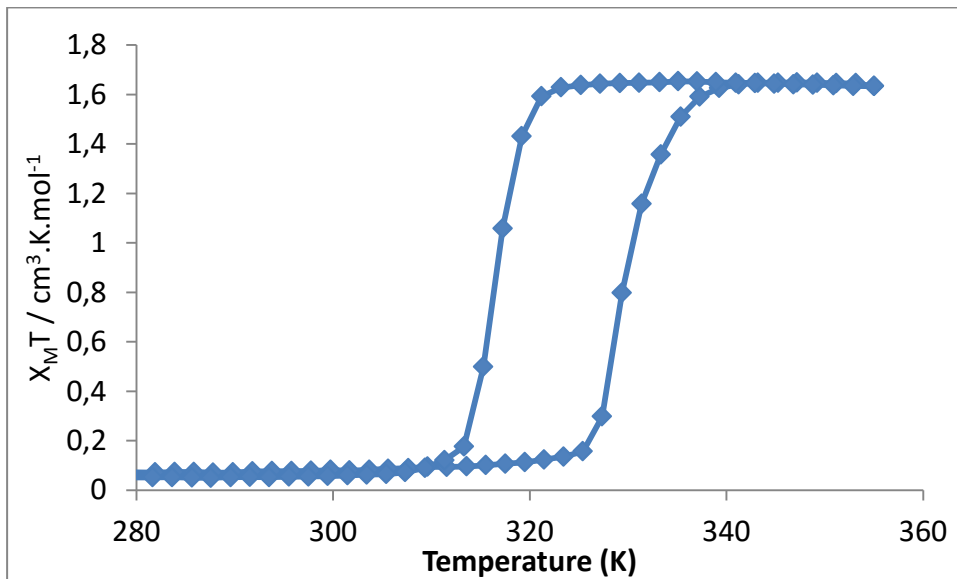
$$\chi_{\text{para,molaire}} = \frac{C}{T - \theta}$$

Avec C la constante de Curie du complexe, et  $\theta$  sa température de Weiss. Pour notre étude, on peut faire l'approximation que la quantité  $\chi_{\text{para}}T$  est constante.

Ainsi, lorsque l'on trace la courbe  $\chi_{\text{totale}}T=f(T)$ , présentée pour un échantillon G<sub>120</sub> ci-dessous, la pente de la courbe à basse température correspond à  $\chi_{\text{dia}}$  :



On peut alors la soustraire de la susceptibilité de l'échantillon, et obtenir la variation de  $\chi_{\text{para}}$  en fonction de la température ; la représentation de  $\chi_{\text{para,molaire}}T=f(T)$ , présentée ci-dessous, permet de visualiser la variation de la quantité de fer à l'état haut spin :

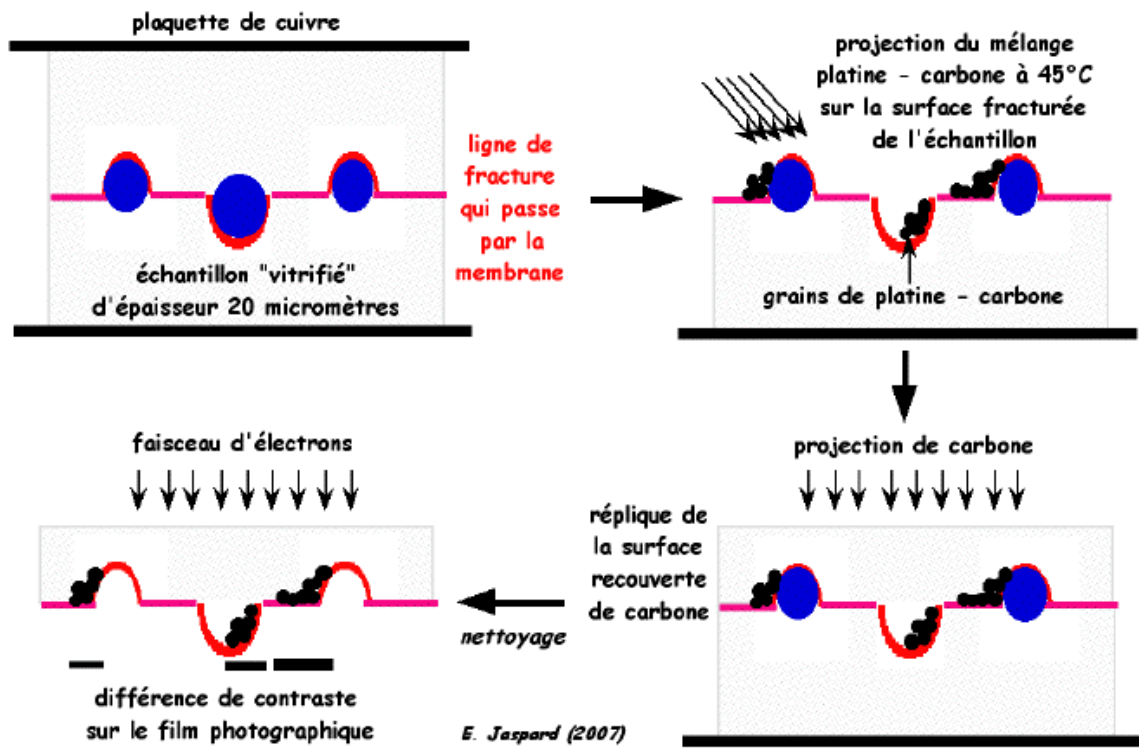


### Cryo-TEM

Afin de pouvoir observer la structure à l'état solvato des échantillons au TEM, ils sont au préalable congelés. Une grille TEM en cuivre sur laquelle un film en carbone perforé est placé est d'abord traitée dans une chambre à plasma afin de la charger et de la rendre hydrophile. Une goutte de l'échantillon est déposée sur la grille, et l'excès est enlevé par absorption avec un papier filtre. Il est indispensable que la descente en température de l'échantillon soit effectuée le plus vite possible pour obtenir une glace d'eau vitreuse, transparente aux électrons. Pour cela, la grille est plongée dans un bain d'éthane liquide refroidi par de l'azote. L'éthane est utilisé car il a une température d'ébullition plus élevée que l'azote et on évite ainsi tout calorifugation de l'échantillon par une couche d'azote gazeux (Effet Leidenfrost). La grille est ensuite observée grâce à un FEI Technai Spirit G2, à une tension d'accélération de 120 kV et équipé d'un cryo-support Gatan maintenu à une température de  $-180^{\circ}\text{C}$ . Les images sont acquises grâce à une caméra CCD Gatan Orius.

### Cryo fracture

Cette technique de préparation d'échantillon pour l'observation au TEM consiste à congeler une petite quantité d'échantillon, confiné entre deux capsules en cuivre, dans l'azote liquide, puis à le fracturer en écartant les deux capsules, tout en le maintenant à la température de l'azote liquide. Les surfaces ainsi exposées sont ensuite recouvertes d'un film fin (environ 20 nm) par pulvérisation sous vide d'un mélange de carbone et de platine à  $45^{\circ}$ , puis à  $90^{\circ}$  par rapport à la surface, qui est séparé des échantillons par dissolution de ces derniers. L'angle auquel se fait cette pulvérisation permet d'obtenir un ombrage des reliefs de la structure de l'échantillon (voir figure ci-dessous). Cette réplique est placée sur une grille en cuivre afin de l'observer au TEM. L'appareil utilisé a été développé par le Dr J.-C. Homo et les préparations effectuées par M. Schultz à l'IGBMC de Strasbourg.



## Résumé :

Les polymères de coordination fer-triazole constitue une famille des composés à transition de spin particulièrement étudiée au cours des deux dernières décennies en raison de la présence du caractère hystérique et abrupt de leur transition de spin. Leur mise en forme et la conservation de leurs propriétés reste cependant une problématique d'actualité. L'objectif de cette thèse est de répondre à cette problématique en synthétisant un métallogel renforcé par des nanoparticules de silice, aboutissant à un nanocomposite hybride à transition de spin. Cet objectif fut rempli grâce à un balayage des paramètres physico-chimiques du système et un contrôle rigoureux des conditions expérimentales. Le gel obtenu a été caractérisé par de multiples techniques, ce qui a permis de proposer des mécanismes d'action des différentes composantes du système sur ses propriétés de transition de spin. Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, une matrice de silice hybride a été synthétiser *in situ* dans l'échantillon par voie sol-gel en phase vapeur. Le matériau obtenu est fonctionnel et manipulable, et a été ensuite caractérisé en détail afin de conclure sur l'influence de ce traitement sur les propriétés de transition de spin du composite. Enfin, une approche « bottom-up » du système polymère fer-triazole - triazole a été étudiée, avec comme objectifs la synthèse d'un précurseur alcoxysilane fonctionnalisé par un triazole et « l'habillage » de nanoparticules de silice par le polymère afin d'étudier leur auto-assemblage.

Mots clés : [nanocomposite à transition de spin – métallogel – chimie sol-gel de la silice]

## **Shaping of nanocomposites by controlling the interaction of iron-triazole metallogel with silica and study of the material's spin crossover properties**

### Abstract :

Iron-triazole coordination polymers have been extensively studied during the last two decades as a class of spin crossover compounds because of their hysteretic and abrupt spin crossover properties. Their use has been limited due to the difficulty to integrate them into a functional material which is still a challenge today. The main goal of this PhD. project is to address this issue by designing a metallogel reinforced by the adjunction of silica nanoparticles, allowing us to prepare a hybrid spin crossover nanocomposite. We achieved this aim by screening the physicochemical parameters of the system and carefully tuning of the experimental conditions. The resulting gel has been extensively characterized by different technics, allowing us to make assumptions for the role of each component of the system on its spin crossover properties. We improved its mechanical properties by *in situ* chemical vapour deposition of silica, forming a hybrid matrix by sol gel process. The resulting material is functional and easy to handle, and has been further characterized to conclude on the influence of this process on the composite spin crossover properties. Finally, a —bottom-up” approach of the iron-triazole polymer – silica system has been studied, with the aim of a triazole functionalized alcoxysilane precursor and the preparation of polymer wrapped silica nanoparticles in order to study their auto-assembling properties.

Keywords : [spin crossover nanocomposites – metallogel – silica sol-gel chemistry]